

• 636895

32.1

7/243

T·T41

量子力学

第一卷 上册

C. Cohen-Tannoudji

[法] B. Diu 合著

F. Laloë

刘家模 陈星奎 译



高等教育出版社

3
1

书号 13010·01093
定价 4.85 元

3312

7/243
T. 141

- 836885

3312

T. 141

量子力学

第一卷 上册

C. Cohen-Tannoudji

[法] B. Diu 合著
F. Laloë

刘家模 陈星奎 译

高等教育出版社

1984

内 容 简 介

本书根据法国 Hermann 公司出版的 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu 和 F. Laloë 合著的《量子力学》(Mécanique Quantique)1977年法文第二版译出。原书共两卷,第一卷中译本分上下两册出版。上册内容有:量子力学的基本概念,量子力学的数学工具,量子力学的假定和简单应用。每一章都有丰富的补充材料。本书叙述详细,物理概念清晰,便于自学。本书可作为我国高等学校物理专业及有关专业高年级学生及研究生学习量子力学课时的参考书,也可供有关专业的教师和科研人员参考。

C. Cohen-Tannoudji B. Diu F. Laloë
MÉCANIQUE QUANTIQUE

Tome I

Hermann Paris 1977

量 子 力 学

第 一 卷 上 拼

C. Cohen-Tannoudji

[法]B. Diu 合著

F. Laloë

刘家漠 陈星奎 译

高等教 育 出 版 社 出 版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

开本 787×1092 1/16 印张24.25 字数556,000

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数 00,001—3,750

书号 13010·01093 定价 4.65 元

译 者 序

原著初版出于1973年，第二版出于1977年，英译本同时出版。本书的第一位作者 Claude Cohen-Tannoudji 是法兰西学院的教授，第二位作者 Bernard Diu 是巴黎第七大学教授；第三位作者 Franck Laloë 是巴黎第六大学的讲师。他们曾多次讲授量子力学，积累了丰富的材料和教学经验，最终写成本书。

本书有三个特点。第一，它是以学生为读者对象的，因此，文字叙述比较详细，推演步骤很少省略，还对学习方法和参考书的选择提出一些具体建议。第二，它将基本内容和补充材料分开编排，这既便于初学者抓住要点，又便于适应各类读者的需要。第三，本书在引论之后就开始讲授态空间和狄拉克符号，使读者尽早掌握数学工具。

译者三年来在量子力学选修课的讲授中，从本书得益不少，希望本书的中文版将对教材改革提供一些参考。中文版是根据法文第二版译出的。译者水平有限，译文中不妥或错误之处在所难免，请读者批评指正。

刘家謨

于云南大学物理系

1984年10月

• i •

第二版序言

在本书的第二版中，我们已对原文进行了一些修改；这一版的英、法文本是同时出版的。除改正了一些印刷上的错误以外，有些段落已经重新写过。这一版与第一版的最大差别是在每卷之末附上了足够详尽的参考书目。在每一章和大部分补充材料之末，我们对阅读参考书提出了一些建议，目的是想更具体地引导那些好学的读者去查阅有关的著作。

对于提出各种评论使我们从中受到教益的那些读者以及指出第一版中的错误的那些读者，我们表示感谢。我们要特别提到尼可尔和丹·奥斯特洛夫斯基在英文版的编辑过程中提出的宝贵意见，以志铭谢。我们还要对高等师范学校物理实验室图书管理员奥都安夫人在编辑参考书目时的大力协助表示感谢。

C. Cohen-Tannoudji
B. Diu
F. Laloë

使 用 说 明

本书由紧密相关而又截然分开的两部分(即正文与补充材料)组成。

——正文讲述基本概念。这一部分相当于攻读物理学硕士学生的教材，只是内容有所增补和调整。

正文共十四章，自成体系，可以脱离补充材料单独使用。

——补充材料编排在每章之后，它们的顺序用字母的顺序来表示，字母的下标是该章的编号(例如，第V章后面的补充材料顺序记作： A_V, B_V, C_V 等等)，而且在每页的上角印有记号●，因此很容易识别。在每章的正文之后印有补充材料的目录，材料的数量从两篇到十四篇不等。目录附有一些评述，因此，也可作为《阅读指南》。

补充材料有各种类型：有些材料是为了帮助读者理解正文，或是为了更细致地讨论某些问题；还有些材料则是简述具体的物理应用，或是指出通向物理学某些领域的关联之处。补充材料之一(通常是最后一篇)汇集了一些练习。

补充材料的深浅不一；但学过了正文之后，每篇材料都是可以为读者所理解的。有一些材料不过是简单的应用或推广；也有一些材料是比较困难的(其中甚至有属于研究生水平的)。

我们绝不主张读者将每一章的补充材料顺序念完。读者应根据自己的特殊需要和兴趣，少量选读(譬如两三篇)，再选作几个练习；其余的补充材料可以留待以后再看。

最后，不论在正文中或补充材料中，凡是初学时可以不看的段落均用小字排印。

目 录

第一卷 上 册

译者序	i	C _{II} : 么正算符	140
第二版前言	ii	D _{II} : 对{ r>}表象和{ p>}表象的详细研究	145
使用说明	iii	E _{II} : 对易子等于 $i\hbar$ 的两个观察算符 Q 和 P 的一些普遍性质	148
结论	1	F _{II} : 字称算符	152
第一章 波和粒子; 量子力学的基本概念	3	G _{II} : 张量积的性质的应用: 二维无限 深势阱	157
§ A. 电磁波与光子	7	H _{II} : 练习	160
§ B. 物质粒子与物质波	12		
§ C. 对一个粒子的量子描述: 波包	15	第三章 量子力学的假定	167
§ D. 在与时间无关的标量势场中的粒子	23	§ A. 引言	171
第一章补充材料	31	§ B. 假定的陈述	172
阅读指南	31	§ C. 关于可观察量及其测量的假定的 物理解释	180
A _I : 与物质粒子相联系的波长的数量级	31	§ D.薛定谔方程的物理意义	189
B _I : 测不准关系施加的限制	33	§ E. 叠加原理和物理上的预言	201
C _I : 测不准关系和原子的参数	35		
D _I : 说明测不准关系的一个实验	36	第三章补充材料	215
E _I : 关于二维波包的简单讨论	38	阅读指南	215
F _I : 一维问题和三维问题之间的关系	40	A _{III} : 从物理上探讨无限深势阱中的粒子	216
G _I : 一维高斯型波包; 波包的扩展	44	B _{III} : 对一些特殊情况下的几率流的讨论	224
H _I : 一维方形势中粒子的定态	48	C _{III} : 两个共轭可观察量的方均根偏差	227
J _I : 波包在势阶处的行为	58	D _{III} : 对物理体系的一部分的测量	230
K _I : 练习	63	E _{III} : 密度算符	234
第二章 量子力学的数学工具	67	F _{III} : 演变算符	244
§ A. 一个粒子的波函数空间	72	G _{III} : 薛定谔绘景与海森伯绘景	246
§ B. 态空间; 狄拉克符号	84	H _{III} : 规范不变性	248
§ C. 态空间中的表象	95	J _{III} : 薛定谔方程的传播函数	259
§ D. 本征值方程; 观察算符	103	K _{III} : 不稳定态, 寿命	265
§ E. 表象和观察算符的两个重要例子	114	L _{III} : 练习	268
§ F. 态空间的张量积	121	M _{III} : 在任意形状的“势阱”中粒子的 束缚态	276
第二章补充材料	131	N _{III} : 遇到任意形状的势阱或势垒时粒子的 非束缚态	281
阅读指南	131	O _{III} : 一维周期势场中粒子的量子性质	287
A _{II} : 薛华兹不等式	131		
B _{II} : 复习线性算符的常用性质	132		

第四章 量子力学的假定在简单情况下的应用：自旋 $\frac{1}{2}$ 和二能级体系	303	B_{IV} : 2×2 厄密矩阵的对角化	332
§ A. 自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子：角动量的量子化	306	C_{IV} : 与二能级体系相联系的虚设的自旋 $\frac{1}{2}$	335
§ B. 就自旋 $\frac{1}{2}$ 的情况说明量子力学的假定	312	D_{IV} : 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系	339
§ C. 二能级体系的一般研究	320	E_{IV} : 自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵	343
第四章补充材料	329	F_{IV} : 在静磁场及旋转磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$; 磁共振	349
阅读指南	329	G_{IV} : 用简单模型研究氯分子	359
A_{IV} : 泡利矩阵	329	H_{IV} : 稳态和不稳定态之间的耦合的影响	370
		J_{IV} : 练习	375

绪 论

本书的结构和程度

量子力学在现代物理学和现代化学中的极端重要性是无需争辩的。这种重要性理所当然地体现在教学计划中。例如，法国现行教学计划规定：从大学第二年起就要定性介绍一些基本的量子概念；然后，在攻读物理硕士学位^①（即获得 C3 证书）的最后一年再详细讲授量子力学和它的一些最重要的应用。

作者曾在巴黎理学院的两个并行的专业，后来又在巴黎第六和第七大学为攻读硕士学位最后一年的学生讲授过量子力学，本书就是多年教学经验的成果。我们认为，将这些年教学中不同的但是相互补充的两个方面（正课和辅导课）在本书中截然分开是很重要的。因此，本书分为两个不同的部分（参看本书开头的《使用说明》）。一部分，是各章的正文，其中的材料是根据在巴黎理学院的两个专业上课的讲义经过比较、讨论和加工后编辑而成的。另一部分是《补充材料》，来源于辅导课、补充讲义、为学生拟定的练习和习题、一些学生所作的报告或短文，此外，还包括在其他场合，为其他水平的人员（特别是第三循环的研究生）讲课的内容。在《使用说明》中已经提到，在我们看来，各章的正文略作改动或删减就是一本教科书了。我们打算向大学四年级^② 或同等程度的学生讲授这本教材。当然，不能指望在一年的时间里就涉猎所有这些经过多年逐步积累起来的补充材料；使用本书的教师或学生，可以根据自己的侧重点、兴趣和目的加以选择，甚至可以删去。

在编写本书的过程中，我们经常留意向攻读物理学硕士的学生（比如过去几年里我们教过的那些学生）征询意见，尽量注意学生在理解和掌握量子力学时遇到的困难，以及学生提出的各种疑问，同时又注意不使本书超过既定的深度（少数补充材料除外）。当然，我们希望本书也适用于其他读者（工科高等学校的学生、研究生、刚做研究工作的人、中学教师等等）。

阅读本书并不需要具备量子物理的初步知识，除少数几个例外，我们所教的学生都没有这方面的知识。但是，我们觉得，为了进行我们所建议的这种量子力学教学（参看下一段《编写本书的一般原则》），还是有必要补充一门更富于描述性的，更具体地联系实验的原子物理课程（广义的）。

^① 法国大学分三个循环，第一循环是二年，毕业后取得普通大学教育证书（D.E.U.G.），第二循环也是二年，毕业后取得硕士学位（Maitrise），第三循环是三年，毕业后取得博士学位。此后还可继续学习三年或更长时间，获得国家博士学位（Doctorat d'état）。——译者注

^② 即攻读硕士学位的最后一年。——译者注

编写本书的一般原则

我们认为，要想熟悉量子力学，最好的办法是应用它去解决一些具体问题。正因为这样，我们才尽量提前（从第三章起）讲述量子力学的假设，以便在本书的其他地方可以应用。我们的教学经验证明，开始时就将这些假设集中起来讲要比分成几个阶段介绍好。同样，我们还认为，最好一开始就用态空间和狄拉克符号。如果起先只用波函数来建立波动力学，然后再讲左矢（即 ψ ）和右矢（即 ψ ）的普遍理论，那就难免会有重复；特别是，符号改变得晚了，容易使学生迷惑不解，使他们觉得好象刚刚学过但还未掌握的那些概念，又成问题了。

第一章是量子概念的定性的介绍，其目的是通过简单的光学类比使读者熟悉这些新概念，然后采用综合的方法介绍数学工具（第二章）和量子力学的假定（第三章）。在第三章中，综合的方法不仅应用于阐述假定，同时也用来讨论这些假定的物理含义。这样可以使读者一开始便对这些新假定的物理结果有一个全面的认识。从第四章开始（实际上是从第三章的补充材料开始），我们就从最简单的问题（二能级体系，线性谐振子等）着手进入实际应用，然后逐步深入研究复杂问题（氢原子，近似方法等）。我们始终着意利用取自不同领域（原子物理、分子物理、固体物理等）的大量例子来说明量子力学。当然，在这些例子中，我们主要是关注现象的量子特征，而不是详细论述从这些例子引出的各种具体问题（这是专著的任务）。只要有可能，我们总要将量子力学的结果与经典的结果进行对比，通过指出两者的异同来使读者逐渐形成关于量子效应的具体印象。

由于这种实质上是演绎的观点，我们没有按历史顺序来引入量子概念，也就是说，没有介绍和讨论迫使人们重新审度经典概念的那些实验事实。于是我们放弃了归纳的方法。然而，物理学是一门要经受实验事实检验并在检验中不断发展的科学，要得到这样一门科学的可靠图象，归纳法还是必要的；不过我们认为这种方法更适合于原子物理学或较低程度的（例如适用于第一循环的学生的）量子物理学导论。

此外，我们有意识地撇开了关于量子力学的哲学意义和其他解释^① 的讨论。虽然这类讨论是很有意义的，但它似乎是另一种水平上的工作了；事实上，我们感到，要能有效地讨论这些问题，必须事先掌握“正统的”量子理论。这套理论，由于它在物理学和化学的各个领域中所取得的巨大成就，已为人们所接受。

（下略）

^① 见参考书目第5节。

第一 章

波 和 粒 子

量子力学的基本概念

第一章提纲

§ A. 电磁波与光子

1. 光量子与普朗克-爱因斯坦关系
2. 波粒二象性
 - a. 对杨氏双缝实验的分析
 - b. 光的两个方面的量子统一
3. 谱分解原理

§ B. 物质粒子与物质波

1. 德布罗意关系
2. 波函数;薛定谔方程

§ C. 对一个粒子的量子描述; 波包

1. 自由粒子
2. 波包在指定时刻的形状
3. 海森伯测不准关系
4. 自由波包随时间的演变

§ D. 在与时间无关的标量势场中的粒子

1. 变量的分离, 定态
 - a. 定态解的存在
 - b. 定态的叠加
2. 一维“方形”势, 定性研究
 - a. “方形”势的物理意义
 - b. 光学类比
 - c. 例子

在科学知识的现阶段,就对自然现象的描述和理解而言,量子力学可以说是一门基础学科。事实上,很多自然现象发生在十分微小的尺度上(原子或亚原子尺度上),因此,只有在量子物理学的范围内这些现象才能得到解释;例如,原子的存在和性质、化学键、电子在晶体中的运动等等,从经典物理学来看都是不可理解的。即使我们感兴趣的只是宏观的物理客体(就是说,它们的大小与日常生活中所见物体的大小可相比拟),从原则上说,也应当从研究客体内原子、离子及电子的行为着手,才有可能全面地、科学地描述它们。正是在这个意义上,可以说量子力学是现阶段我们理解各种自然现象(包括传统上属于化学、生物学等等学科的现象)的基础。此外,已经证实,在宏观尺度上,明显地表现出量子行为的宏观现象也是很多的。

从历史的观点来看,由于量子概念将物质粒子的性质和辐射的性质等同地联系在一起,从而导致基础物理学中各种概念的高度统一。实际上,在十九世纪末,从各种物理现象中人们已经认识到有两种客体:一是实物,一是辐射,而且掌握了关于这两类客体的完全不同的规律。为了预言物体的运动,人们使用牛顿力学的规律(参看附录III),牛顿力学的成就虽已古老,但它给人们的印象却并未因此而稍减。关于辐射,由于建立了麦克斯韦方程组,电磁理论使人们对原先属于不同领域的,如电学、磁学、光学中的大量现象得到了一个统一的理解;特别是辐射的电磁理论,由于赫兹发现电磁波而得到了出色的实验证实。最后,根据洛伦兹力可得到对辐射与物质相互作用的令人满意的解释。这些规律把物理学带进了这样一种状况:就当时的实验数据来看,这样的物理理论已很令人满意了。

可是一进入二十世纪,物理学就受到了一些影响深远的震动,这些震动导致了相对论力学和量子力学的出现。相对论“革命”和量子论“革命”在很大程度上是彼此无关的,因为这两种理论是从不同角度来怀疑经典物理的:对运动速度高到可以与光速相比拟的物体而言,经典的规律不再有效(这属于相对论领域);再者,在原子或亚原子尺度上,经典规律也不成立(这属于量子论领域)。然而重要的是,应该注意在这两种情况下,经典物理学都表现为新理论的近似结果,对于日常尺度上的大部分现象,这种近似都是有效的。例如,只要一个物体不是相对论性的(速度甚小于光速),而且是宏观的(线度甚大于原子的线度),牛顿力学就可以准确地预言它的运动。可是从根本上讲,量子理论终究是必不可少的。例如,只有量子理论才能使我们理解固体的存在以及与之相关的各种宏观参数的大小(密度、比热容、弹性等)。目前,我们还没有一套既是量子论的又是相对论的完全令人满意的理论,因为在这个领域中出现了许多困难。不过大部分原子现象和分子现象用非相对论量子力学就可以解释了。在本书中我们就研究这种理论。

这一章其实就是初步接触一下量子概念和“词汇”。在这里谈不上严格和完整,基本的目的是要激发读者的好奇心,要描述一些现象,这些现象动摇了象轨道概念那样一些牢固地确立在读者心目中的概念;要用简单的定性方法来说明量子力学怎样解决在原子尺度上遇到的问题,从而使这种理论显得“还算是合理的”。今后在数学体系中(第二章)或在物理问题中(第三章),我们还要回到本章里引人的这些概念,以使它们精确化。

在第一节(§ A)里, 我们首先依靠一些有名的光学实验来引入一些最基本的量子概念(波粒二象性、测量的机理); 然后, 说明(在 § B 里)怎样将这些概念推广到物质微粒(波函数、薛定谔方程); 随后, 我们将详细研究与一个粒子相联系的“波包”的特性, 并引入海森伯测不准关系(§ C); 最后, 通过一些简单的例子来讨论几种典型的量子效应(§ D).

§ A. 电磁波与光子

1. 光量子与普朗克-爱因斯坦关系

牛顿将光看作一束粒子, 譬如, 在镜面上反射时这些粒子是被弹回去的。在十九世纪上半叶, 已经证实了光的波动性(干涉、衍射), 后来, 正是这种性质使人们把光学归并到电磁理论中。在这个理论的范畴中, 光速 c 是与电磁常数相联系的, 而光的偏振现象则被解释为电场的矢量特性的表现。

可是, 对于电磁理论无法解释的黑体辐射的研究, 引导普朗克提出了能量量子化的假说(1900年): 对于频率为 ν 的电磁波, 可能的能量只能是量子 $h\nu$ 的整数倍, 这里 h 是一个新的基本常数。后来, 爱因斯坦赋予这个假说以更加普遍的意义, 他建议回到微粒说去(1905年): 光是由一束光子组成的, 每个光子具有能量 $h\nu$ 。爱因斯坦说明了光子的引入如何很容易地就解释了当时还无法解释的光电效应的某些特性。差不多二十年后, 康普顿效应(1924年)才直接证实光子是一个个的微粒。

上述结果导致下面的结论: 电磁波和物质的相互作用是在不可再分割的基本过程中实现的, 在这种过程中辐射显得是由粒子即光子构成的。粒子性参量(光子的能量 E 和动量 p) 与波动性参量(角频率 $\omega = 2\pi\nu$ 和波矢量 k , 此处 $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$, ν 是频率, λ 是波长)由下面的基本关系联系:

$E = h\nu = \hbar\omega$	(普朗克-爱因斯坦关系)	(A-1)
$p = \hbar k$		

其中 $\hbar = h/2\pi$ 由普朗克常数确定,

$$\hbar \approx 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (\text{A-2})$$

在每一个基本过程中, 总能量和总动量都是守恒的。

2. 波粒二象性

在上一节中, 我们又回到了光的粒子概念。这是不是说应该放弃波动理论呢? 当然不是。我们将会看到, 已经由干涉、衍射实验证实了的典型的波动现象, 在纯微粒说的范围内是无法解释的。在分析有名的杨氏双缝实验时, 我们将会得到下述结论: 只有同时保留光的波动性方面和粒子性方面(尽管这两方面先天地就显得不可调和), 才能得到对这些现象的完整的解释。接着, 我们将说明这个内在矛盾怎样由于引入基本的量子概念而得到解决。

a. 对杨氏双狭缝实验的分析

这个实验的装置概略地绘于图 1-1：由光源 \mathcal{S} 发出的单色光投射到不透明的板 \mathcal{S} 上，板上开有两条很窄的缝 F_1 和 F_2 ，透过狭缝的光照射着观察屏 \mathcal{E} （例如，一张照相底片）。如果关闭 F_2 ，在 \mathcal{E} 上便得到光强的一种分布 $I_1(x)$ ，这就是 F_1 的衍射图；类似地，若关闭 F_1 ，便得到可用 $I_2(x)$ 来表示的 F_2 的衍射图。当两条狭缝 F_1 和 F_2 都打开时，我们便在屏上观察到一组干涉条纹。特别值得注意的是，与这组条纹相应的强度分布 $I(x)$ 并不是 F_1 和 F_2 单独产生的强度分布之和，即

$$I(x) \neq I_1(x) + I_2(x) \quad (\text{A-3})$$

用微粒理论（它的必要性已见于前一段）怎样才能解释刚才描述的实验结果呢？对于两个狭缝中只有一个打开时出现的衍射图，譬如说，可以用光子冲击狭缝边缘所产生的影响来解释。这样一种解释当然有待于精确化，而更仔细的研究表明这种解释是不能令人满意的。既然如此，我们还是把注意力集中在干涉现象上。也许有人想借助一种相互作用，即通过狭缝 F_1 的光子和通过狭缝 F_2 的光子之间的相互作用来解释这个现象。然而这种解释会导致下述预言：如果把光源 \mathcal{S} 的强度减弱（即减少每秒钟发出的光子数），那末光子间的相互作用也应该减弱，当光源 \mathcal{S} 的强度减弱到光子实际上是一个一个地通过狭缝而到达屏上这种极端情况时，由于光子间的相互作用消失，干涉条纹也就应该消失了。

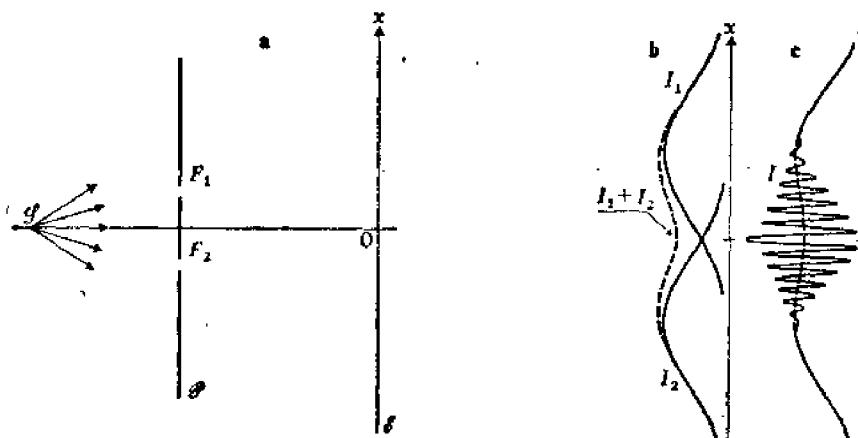


图 1-1

杨氏双狭缝光干涉实验示意图（图 a）。在屏 \mathcal{E} 上狭缝 F_1 和 F_2 分别产生衍射图，相应的强度分布是 $I_1(x)$ 及 $I_2(x)$ （图 b 中的实线）。当两个狭缝 F_1 和 F_2 都打开时，屏上的强度分布 $I(x)$ 并不等于 $I_1(x) + I_2(x)$ （图 b 和图 c 中的虚线），而是呈现出周期性的起伏，这是 F_1 和 F_2 所辐射的电场相互干涉的结果（图 c 中的实线）。

在说明实验结果以前，我们当能想起正是波动理论提供了对干涉条纹的很自然的解释。屏 \mathcal{E} 上某一点的光强正比于该点的电场振幅的平方。采用复数记号，若 $E_1(x)$ 和 $E_2(x)$ 分别表示狭缝 F_1 和 F_2 在点 x 处产生的电场（两条狭缝充当次级光源），那么当 F_1 和 F_2 都打开时，该处的总电场为①：

① 这里所说的实验是用非偏振光进行的，故电场的矢量特性在这里无关紧要。为简便起见，在这一节里我们不考虑它。

$$E(x) = E_1(x) + E_2(x) \quad (\text{A-4})$$

利用复数记号，便有

$$I(x) \propto |E(x)|^2 = |E_1(x) + E_2(x)|^2 \quad (\text{A-5})$$

另一方面，因为强度 $I_1(x)$ 和 $I_2(x)$ 分别正比于 $|E_1(x)|^2$ 和 $|E_2(x)|^2$ ，故(A-5) 式表明 $I(x)$ 和 $[I_1(x) + I_2(x)]$ 相差一个干涉项，这一项依赖于 E_1 与 E_2 的相位差，它的存在便解释了干涉条纹。于是，波动理论预言：如果减小光源 \mathcal{S} 的强度，干涉条纹将继续存在，只不过在强度上有所减弱而已。

当光源 \mathcal{S} 实际上是一个一个地发射光子时，情况将是怎样的呢？这时，波动理论的预言和微粒理论的预言都没有得到证实。事实上：

(i) 如果将照相底片覆盖在屏 \mathcal{E} 上，并充分延长曝光时间，使每一张底片总可以接收到大量的光子，则显影之后便可证实干涉条纹并未消失，于是就应该放弃纯微粒论的解释，因为按照这种理论干涉条纹是光子间相互作用的结果。

(ii) 反之，我们也可以使照相底片曝光的时间充分短，以致底片只能接收到若干个光子，这时可以看到每一个光子都在屏 \mathcal{E} 上产生一次“局部的冲击”，而不是产生强度极弱的干涉图，因而也应该放弃纯波动的解释。

其实，当光子陆续到达底片上时，就会发生这样的现象：光子对屏 \mathcal{E} 的冲击是随机分布的，而且只有当达到屏上的光子数量极多时，冲击点的分布才显出是连续的。在屏 \mathcal{E} 上某点处的冲击点的密度对应于干涉条纹在该处的强度，即在亮纹处密度最大，在暗纹处密度为零^①。于是我们可以说，干涉图是由陆续到达的大量光子造成的。

这个实验的结果显然导致一个矛盾，譬如在微粒理论的范围内可以把这个矛盾陈述为：既然排除了光子间的相互作用，我们就应该分别考虑一个一个的光子，但是我们不理解，打开一条狭缝与打开两条狭缝所得到的现象为什么会大不相同。也就是说，对于通过某一条狭缝的光子而言，另一条狭缝是开着还是关着为什么会产生决定性的影响呢？

在讨论这个问题以前，应当注意，在上述实验中，我们并不试图判断屏所接收的每一个光子到底通过的是哪一条狭缝。要得到这个答案，可以设想将探测器（光电倍增管）放在 F_1 和 F_2 的后面，于是便很容易证实：如果光子一个一个地到达，那么一个光子通过了哪一条狭缝是完全明确的（我们或者从 F_1 后面的探测器得到讯号，或者从 F_2 后面的探测器得到讯号，但不会从两个探测器同时得到讯号）。然而非常明显，被探测到的光子将被吸收，因而不能到达屏上。现在撤去一个光电倍增管，例如，撤去 F_1 后面的，那么 F_2 后面的探测器将会告诉我们，当光子总数很大时，通过 F_2 的约占一半。由此可知，那些能够到达屏上的光子必是通过 F_1 的；但是这些光子在屏上渐渐造成的图形并不是干涉图，因为 F_2 已被堵住了，这只是 F_1 的衍射图。

b. 光的两个方面的量子统一

上面的分析表明，我们要是偏执光的两方面中的某一方面，粒子的一面或波动的一面，就不

^① 实际上这里所说的“亮纹”和“暗纹”是指冲洗后的正片上的情况。——译者注

可能解释所观察到的全部现象。然而这两方面又显得是互相排斥的。要想克服这个困难，就必须以批判的方式重新审查经典物理的概念。必须承认，虽然日常经验告诉我们这些概念是完全成立的，但在现在所说的新领域（即“微观的”领域）中，这些概念可能不再有效。例如，当我们把计数器放在杨氏双缝后面时，这个新领域的一种本质特征就表现出来了：每当我们对一个微观体系进行一次测量时，我们便从根本上干扰了它。这是一种新的性质，因为在宏观领域中我们从来都认为，人们总可以设想出这样的测量仪器，它们对体系的干扰实际上要多小就有多小。对经典物理的这种批判性的修正正是由实验决定的，当然也要由实验来引导。

首先，让我们回到前面说过的，关于光子的“矛盾”——这个光子通过一条狭缝，但其行为却依另一条狭缝是开着还是关着而大不相同。我们已经看到，若要在光子通过狭缝时探测它们，便会妨碍它们到达屏上。更一般地讲，对这些实验所作的仔细分析表明：既要知道每个光子通过了哪条狭缝，同时又要观察到干涉图，那是不可能的（参看补充材料 D₁）。于是为了解决这个矛盾，我们不得不放弃光子必然通过某一条确定的狭缝这样一个概念。这样一来，经典物理学的一个基本概念——粒子的轨道就成了问题。

另一方面，当光子一个一个地来到时，它们对屏的冲击逐渐积累而形成干涉图。这就意味着，就一个特定的光子而言，我们事先不能确切知道它将冲击屏上的哪一点。但是，这些光子是在完全相同的条件下发射出来的。这样一来，初始条件可以完全决定粒子后来的运动这样一个经典概念就不再成立了。我们只能说，光子一旦发射出来，它冲击屏上 x 点的几率就正比于按波动理论算出的强度 $I(x)$ ，即正比于 $|E(x)|^2$ 。

经过反复探索（详情不在此赘述），人们形成了波粒二象性的概念，我们可以将它概述如下^①：

- (i) 光的粒子性方面和波动性方面是不可分割的，光同时表现为波和粒子流，波可以用来计算粒子出现的几率。
- (ii) 对光子行为的预言只能是几率性的。
- (iii) 波 $E(\mathbf{r}, t)$ 提供一个光子在 t 时刻的信息，它是麦克斯韦方程组的解；我们说这个波表征光子在 t 时刻的状态。我们将 $E(\mathbf{r}, t)$ 解释为一个光子在 t 时刻出现于 \mathbf{r} 点的几率幅。这就意味着相应的几率正比于 $|E(\mathbf{r}, t)|^2$ 。

附注

- (i) 因为麦克斯韦方程组是线性的和齐次的，故可对它应用叠加原理：若 E_1 和 E_2 是方程组的两个解，则 $E = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2$ （此处 λ_1 和 λ_2 为常数）也是它的解。正是这个叠加原理在经典光学中解释了波动型的现象（干涉、衍射）。在量子物理中，既然也有波动型的现象，那么将 $E(\mathbf{r}, t)$ 作为几率幅来解释，便是必要的了。
- (ii) 理论只能计算某一特定事件发生的几率。实验证明则要依靠大量全同实验的重复（在上述实验中，必须不断发射在同样条件下产生的大量光子，才能形成干涉图，这个图才是算得的几率的实际表现）。
- (iii) 为了能够在下面的 § B 中建立 $E(\mathbf{r}, t)$ 和描述粒子的量子态的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 之间的类比，我们在这里提到了“光子的态”。这种“光学类比”是颇有成效的。特别是，它可以使我们不经计算就较易定性地理解物质

^① 必须指出，对物理现象的这种解释，虽然在当代已被普遍认为是“正确的”，但至今某些物理学家对此仍有异议。

粒子的一些量子特性，这一点我们将在 § D 中见到。然而又不能将这种类比推广得太远，而且不应使人们认为 $E(\mathbf{r}, t)$ 表征光子的量子态这种看法是严格正确的。

此外，我们将会看到， $\psi(\mathbf{r}, t)$ 应为复函数，这在量子力学中具有实质性的意义，而在光学中使用复数记号 $E(\mathbf{r}, t)$ 不过是为了方便（只是它的实部才有物理意义）。只有在量子电动力学（一种既是量子论的又是相对论的理论）的范畴内，才能给辐射的（复）量子态下一个精确的定义，在这里我们不讨论这些问题（在补充材料 K₇ 中我们讲了一个梗概）。

3. 谱分解原理

具备了在 § A-2 中引进的那些概念之后，现在我们来讨论另一个简单的光学实验，这一次感兴趣的是光的偏振。这个现象使我们引入有关物理量测量的一些基本概念。

在此实验中，把一单色平面偏振光束投射到检偏器 A 上； Oz 表示这束光的传播方向， \mathbf{e}_p 是标志偏振方向的单位矢（参看图 1-2），检偏器 A 只允许平行于 Ox 偏振的光通过，而吸收平行于 Oy 偏振的光。

对于这个实验的经典描述（光强度充分大时这种描述才有效）如下。平面偏振光由下列形式的电场来描述：

$$\mathbf{E} = (\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e}_p e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{A-6})$$

式中 E_0 是一常量；光强 I 正比于 $|E_0|^2$ 。它通过检偏器 A 以后，便成为沿 Ox 方向偏振的平面波

$$\mathbf{E}' = (\mathbf{r}, t) = E'_0 \mathbf{e}_x e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{A-7})$$

这个波的强度 I' 正比于 $|E'_0|^2$ ；马吕斯定律给出：

$$I' = I \cos^2 \theta \quad (\text{A-8})$$

[\mathbf{e}_x 是 Ox 轴上的单位矢， $\theta = (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_p)$]。

在量子水平上，也就是说当强度 I 充分小，以致光子是一个一个地到达检偏器时，情况将会怎样呢？（这时要在检偏器的后面安置一个光子探测器。）首先，探测器绝不会记录到“一个光子的一部分”，光子或者通过检偏器，或者整个地被检偏器吸收。其次（除了我们即将考查的特殊情况外），我们不可能准确地预言来到的那个光子是通过去还是被吸收；我们只能知道相应的几率。最后，当一个一个地到达的光子数 N 很大时，在检偏器后面实际探测到的光子数就成为 $N \cos^2 \theta$ ，在这个意义上，我们又得到了经典规律。

从这种描述，我们得到下面的概念：

(i) 测量仪器（在这里是检偏器）只能给出某些特殊的结果，我们称之为本征结果^①。在上述实验中只有两种可能的结果：光子通得过或通不过检偏器，我们说在这里测量结果是量子化的。这与经典的情况相反[参看(A-8)式]，在那里，透射光的强度 I' 可以随着 θ 角连续地在 0 与 I 之间变化。

^① 采用这个名称的理由见第三章。

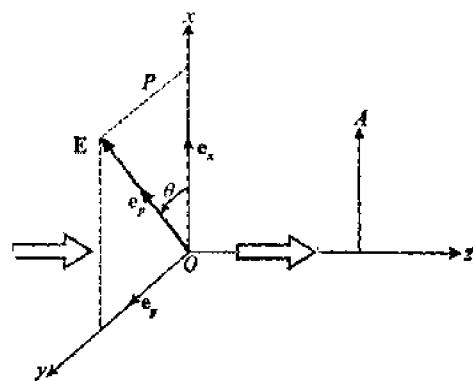


图 1-2

测量光波的偏振的简单实验。一束光沿 Oz 方向传播，并先后通过起偏器 P 和检偏器 A ； θ 是 Ox 和已通过 P 的光波的电矢量之间的夹角；通过 A 以后的振动平行于 Ox 。

(ii) 每一个本征结果都有其对应的本征态，在这里，两个本征态由下列关系式描述：

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_p &= \mathbf{e}_x \\ \text{或} \quad \mathbf{e}_p &= \mathbf{e}_y \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

(\mathbf{e}_y 是 Oy 轴上的单位矢). 若 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$, 我们便确实知道光子将通过检偏器；反之，若 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$, 则光子肯定通不过。因而本征结果与本征态之间的对应是这样的：如果测量以前粒子处于本征态之一，那么这次测量的结果便是确定的，它只能是与这个本征态对应的本征结果。

(iii) 如果测量前的状态是任意的，那么我们只能预言测得各种本征结果的几率。为了求得这些几率，我们将粒子的态分解为各本征态的线性组合。在这里，对于任意的 \mathbf{e}_p , 我们写出：

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x \cos \theta + \mathbf{e}_y \sin \theta \quad (\text{A-10})$$

于是，得到某一本征结果的几率正比于该本征态的系数的模的平方（所有这些几率的总和为 1，用此条件即可确定比例常数）。从(A-10)式可以推知，每个光子通过检偏器的几率为 $\cos^2 \theta$, 被检偏器吸收的几率为 $\sin^2 \theta$ （当然 $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$ ），这一点实际上在前面就已经说明过了。这个法则在量子力学中叫做谱分解原理。必须注意，分解的方式依赖于我们所考虑的测量仪器的类型，这是因为我们必须使用与它相应的各种本征态。在公式 (A-10) 中 Ox 和 Oy 轴的选择是由检偏器决定的。

(iv) 光通过检偏器后，成为沿 \mathbf{e}_x 方向的全偏振光。若在第一个检偏器后面安置光轴与它平行的另一个检偏器 A' , 那么凡是通过 A 的光子都将通过 A' 。根据刚才讲过的第(ii)点，这就表明，通过 A 以后，光子的态是用 \mathbf{e}_x 来描述的本征态。在这里，粒子的态发生了突变：测量以前，光子的态是由与 \mathbf{e}_p 共线的矢量 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 来确定的；测量以后，我们得到一项补充信息（光子已通过），为了表达这个信息，我们引入另一个矢量，这一次是同 \mathbf{e}_x 共线的矢量，来描述光子的态。这便说明了在 § A-2 中提到过的事：测量从根本上干扰了微观体系（这里是指光子）。

附注

当 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$ (或 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$) 时，光子通过检偏器的几率等于 1 (或光子被检偏器吸收的几率等于 1)，因而结局是可以准确预言的，这只是一种特殊情况。但是某一个光子能(或不能)通过检偏器这一事件，并不由 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$ (或 $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$) 来表达，故为了证实上述预言，就必须证实所有的光子都通得过(或都通不过)，于是必须进行次数极多的实验。

§ B. 物质粒子与物质波

1. 德布罗意关系

与光子的发现相伴行，对原子的发射光谱和吸收光谱的研究证实了一个经典物理学不可能说明的基本事实——这些光谱是由谱线构成的；换句话说，就是一种特定的原子只能发射或吸收具有某些确定频率(或者能量)的光子。如果我们承认原子的能量是量子化的，就是说承认原子的能量只能取某些分立的值 E_i ($i = 1, 2, \dots, n, \dots$)，则这个事实便很容易解释如下：伴随着一个光子的发射或吸收，原子的能量便从一个允许值 E_i “突变”到另一个允许值 E_j ；于是由能量守恒便可推知光子应具有这样的频率 v_{ij} ：

$$\hbar\nu_{ij} = |E_i - E_j| \quad (\text{B-1})$$

故只有满足(B-1)式的那些频率才能为原子所发射或吸收。

这种分立能级的存在是由夫兰克和赫兹独立地用实验证实的。玻尔用特殊的电子轨道来进行解释，并和索末菲一起提出了一个经验规则，我们可以用它来计算氢原子中的轨道。但是这种量子化规则的根本原因仍然是不清楚的。

1923年，德布罗意提出了下述假说：完全和光子一样，物质微粒也具有波动性的一面。作为这个假说的推论，他重新导出了玻尔-索末菲的量子化规则和各个容许能级，这些能级的存在类似于振动弦或谐振腔的简正模式。电子衍射实验（戴维孙和革末，1927年）表明，利用物质微粒，例如电子，也可以得到干涉图，这就出色地证实了物质的波动性的存在。

于是，一个能量为 E 、动量为 \mathbf{p} 的物质粒子，可以同一个波相联系，这种波的角频率 $\omega = 2\pi\nu$ 及波矢 \mathbf{k} 由适用于光子的同样关系式给出（参看 § A-1）：

$$\begin{cases} E = \hbar\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases} \quad (\text{B-2})$$

换言之，对应的波长是：

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{\hbar}{|\mathbf{p}|} \quad (\text{德布罗意关系式}) \quad (\text{B-3})$$

附注

普朗克常数 \hbar 的值非常小，这就说明了为什么在宏观尺度上很难显示物质粒子的波动性。在本章的补充材料 A₁ 中讨论了与不同的物质粒子相联系的德布罗意波长的数量级。

2. 波函数；薛定谔方程

按照德布罗意的假说，我们将把在 § A 中引入的关于光子的那些概念推广到所有的物质粒子。将这一节的每一个结论重述一次，我们便得到下面的要点：

(i) 必须用与时间 t 有关的态的概念代替经典的轨道概念。一个粒子，例如电子^①，它的量子态是由波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 来描述的，这个函数包含了关于这个粒子可能得到的一切信息。

(ii) 我们将 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 解释为粒子出现的几率幅。由于粒子的可能位置构成连续统，所以 t 时刻在 \mathbf{r} 处的体积元 $d^3r = dx dy dz$ 中找到粒子的几率应该正比于 d^3r ，因而是一个无穷小量 $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ 。于是我们将 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为相应的几率密度，同时令

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = C |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (\text{B-4})$$

此处的 C 是归一化因子（参看 § B-2 末尾的附注(i)）。

(iii) 谱分解原理适用于任意物理量 \mathcal{A} 的测量：

(a) 所得结果一定属于本征结果的集合 $\{a\}$ 。

(b) 每一个本征值 a 都有一个本征态和它相联系，即都有一个相应的本征函数 $\psi_a(\mathbf{r})$ 。 $\psi_a(\mathbf{r})$ 是这样一个函数，如果 $\psi(\mathbf{r}, t_0) = \psi_a(\mathbf{r})$ (t_0 是进行测量的时刻)，则测量结果一定是 a 。

^① 此处暂不考虑电子的自旋（参看第九章）。

(c) 如果 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是任意的, 进行测量的时刻为 t_0 , 则测得本征值 a 的几率 \mathcal{P}_a 可计算如下: 将 $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ 按函数 $\psi_a(\mathbf{r})$ 展开为

$$\psi(\mathbf{r}, t_0) = \sum_a c_a \psi_a(\mathbf{r}) \quad (\text{B-5})$$

于是

$$\mathcal{P}_a = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2} \quad (\text{B-6})$$

(分母的出现便足以保证总几率为 1, 即 $\sum_a \mathcal{P}_a = 1$).

(d) 若测得的结果就是 a , 那么刚刚测量之后粒子的波函数为

$$\psi'(\mathbf{r}, t_0) = \psi_a(\mathbf{r}) \quad (\text{B-7})$$

(iv) 还要写出 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的演变所遵循的方程。利用普朗克和德布罗意关系式, 可以很自然地引入这个方程。但是我们不可能证明这个基本方程, 即所谓薛定谔方程; 我们只是把它提出来, 然后讨论它的一些推论(正是这些推论的实验证明肯定了它的正确性)。此外, 到了第三章, 我们还要回过头来更详细地探讨这个方程。

如果粒子(质量为 m)受到势^① $V(\mathbf{r}, t)$ 的作用, 则它的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 遵从薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B-8})$$

此处 Δ 是拉普拉斯算符: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. 我们立即可以看出, 这个方程对于 ψ 是线性的、齐次的; 因而对于物质粒子来说, 叠加原理也成立。对 ψ 的几率幅的解释和这个原理结合起来, 便给出波动型的结果。此外, 还要注意, 微分方程(B-8)对于时间是一阶的; 如果粒子在 t_0 时刻的状态[由 $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ 表征]能决定它以后的状态, 则这个条件是必需的。

由此可见, 在实物和辐射之间存在着深刻的相似; 在这两种情况下, 要正确地描述各种现象, 都必须引入量子概念, 特别是波粒二象性概念。

附注

(i) 对于单粒子体系, 在时刻 t , 在空间内不论什么地方找到粒子的总几率等于 1:

$$\int d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (\text{B-9})$$

这里的 $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ 由(B-4)式给出, 因此得到一个结论: 波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 必须是平方可积的, 即

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \text{ 为有限值.} \quad (\text{B-10})$$

因而出现在(B-4)中的归一化因子 C 由下式给出:

$$\frac{1}{C} = \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (\text{B-11})$$

(我们以后将会看到, 由薛定谔方程的形式便可推知 C 与时间无关). 通常, 我们使用已归一化的波函数,

^① 这里的 $V(\mathbf{r}, t)$ 表示势能, 例如, 它可能是电势与粒子电荷的乘积。在量子力学中通常称 $V(\mathbf{r}, t)$ 为势。

即满足关系式

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 \quad (\text{B-12})$$

的波函数, 此时常数 C 等于 1

- (ii) 要注意经典态与量子态这两种概念之间的重大区别。一个粒子在时刻 t 的经典态是由描述粒子在时刻 t 的位置和速度的六个参量 $x, y, z; v_x, v_y, v_z$ 确定的; 一个粒子的量子态则是由无穷多个参数所确定的, 这些参数就是与该粒子相联系的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 在空间各点的数值。轨道这个经典概念, 亦即经典粒子在相隔各时刻的那些态, 应该代之以和粒子相联系的波的传播的概念。例如, 再回想前面描述的用光子进行的杨氏双狭缝实验, 这种实验从原则上说对于物质微粒(如电子)也是可行的。在观察干涉图时, 如果还要知道每个粒子通过的是哪条狭缝, 这是没有意义的, 因为与粒子相联系的波同时通过了两条狭缝。
- (iii) 必须指出, 光子在实验中可能被发射或被吸收, 物质微粒则不一样, 它们既不能被产生也不能被消灭: 被加热的灯丝发射出电子, 这些电子是原来就存在于灯丝中的; 同样, 被计数器吸收的电子并未消失, 它又回到了某个原子中或参与形成电流。实际上, 相对论告诉我们, 物质粒子的产生和湮灭是可能的。例如, 一个能量充分大的光子穿过原子近旁时, 可以实物化而成为电子-正电子对; 反过来, 正电子碰撞电子时便和电子一起湮灭而产生光子。但是, 在这一章开头我们就声明过, 本书的范围只限于非相对论量子力学, 并且事实上我们已经按不对称的方式处理了时间和空间坐标。在非相对论量子力学的范畴内, 物质微粒既不会产生也不会湮灭。我们将会看到, 这个守恒定律占有头等重要的地位; 而放弃这个定律的必要性正是人们在建立相对论量子力学时遇到的重大困难之一。

§ C. 对一个粒子的量子描述; 波包

在前一节里, 我们已经引入了对一个粒子进行量子描述所需的基本概念。在这一节里, 我们将熟悉这些概念, 并由此导出一些十分重要的性质。我们从研究一个非常简单的特例(即自由粒子的情况)开始。

1. 自由粒子

若一个粒子在空间各点的势能都为零(或为常值), 则这个粒子未受力的作用, 我们说它是自由的。

当 $V(\mathbf{r}, t) = 0$ 时,薛定谔方程变为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C-1})$$

显然,这个微分方程具有下列形式的解:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{C-2})$$

(式中 A 为常数), 其中 \mathbf{k} 与 ω 之间必须有下列关系:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (\text{C-3})$$

请注意,引用德布罗意关系式[见(B-2)式],便可以从条件(C-3)得到一个自由粒子的能量 E 和动量 \mathbf{p} 的关系式

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (\text{C-4})$$

这是经典力学中一个熟知的关系式。到后面(§ C-3)我们再来讨论(C-2)式所表示的态的物理意义；不过在这里我们已经看到，由于

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A|^2 \quad (\text{C-5})$$

所以一个这种类型的平面波代表这样一个粒子，它在空间各点出现的几率都一样（参看后面的附注）。

叠加原理告诉我们，适合(C-3)式的各平面波的一切线性组合，也是方程(C-1)的解。这样的叠加可以写作

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t)} d^3k \quad (\text{C-6})$$

(按定义， d^3k 表示 \mathbf{k} 空间的体积元 $dk_x dk_y dk_z$)； $g(\mathbf{k})$ 可以是复函数，但必须是充分正规的，以保证可以在积分号下求它的微商。此外，我们可以证明，方程(C-1)的一切平方可积的解都可以写成(C-6)式的形式。

形如(C-6)式的波函数，即平面波的叠加，叫做一个三维“波包”。为简单起见，以后我们常常要研究一维波包的情况^①。平行于 Ox 轴传播的诸平面波的叠加便是一维波包，因而它的波函数只依赖于 x 和 t ，即

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \quad (\text{C-7})$$

在下一节里，我们将讨论波包在指定时刻的形状。若将这个时刻选作时间的起点，则波函数应为：

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) e^{ikx} dk \quad (\text{C-8})$$

我们看到， $g(k)$ 其实就是 $\psi(x, 0)$ 的傅里叶变换（参看附录 I），即

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (\text{C-9})$$

因而，公式(C-8)的适用范围并不限于自由粒子。就是说，不论存在什么样的势，都可以将 $\psi(x, 0)$ 写成这种形式。因而，以后在 § C-2 和 § C-3 中，我们由此引出的一些推论完全具有普遍性。只有到了 § C-4，我们才回过头来具体讨论自由粒子的情况。

附注

(C-2)式这种类型的平面波，它的模在空间处处为常数[见(C-5)式]，这种函数并不是平方可积的；严格说来，它不能表示粒子的物理状态（同样，在光学中，一个单色平面波在物理上是不能实现的）。反之，平面波的叠加，如(C-7)式，却完全是平方可积的。

2. 波包在指定时刻的形状

等式(C-8)中的 $\psi(x, 0)$ 对 x 的依赖关系决定着波包的形状。假设 $g(k)$ 的形状如图 1-3 所示，该曲线具有一个明显的高峰，极大值位于 $k = k_0$ 处，它的宽度（例如，可将它定义为半高度处的

^① 在补充材料 E₁ 中有一个二维波包的简单模型。在补充材料 F₁ 中，我们研究了三维波包的一些普遍特性；在那里我们还证明了在某些情况下怎样把一个三维问题化为一系列一维问题。

宽度)为 Δk .

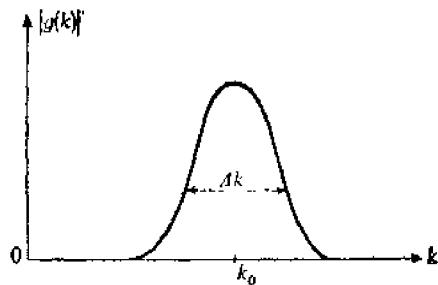


图 1-3

函数 $|g(k)|$ [即 $\psi(x, 0)$ 的傅里叶变换的模] 的形状。假设此函数有一个峰, 其宽度为 Δk , 宽度的中心在 $k=k_0$ 处。

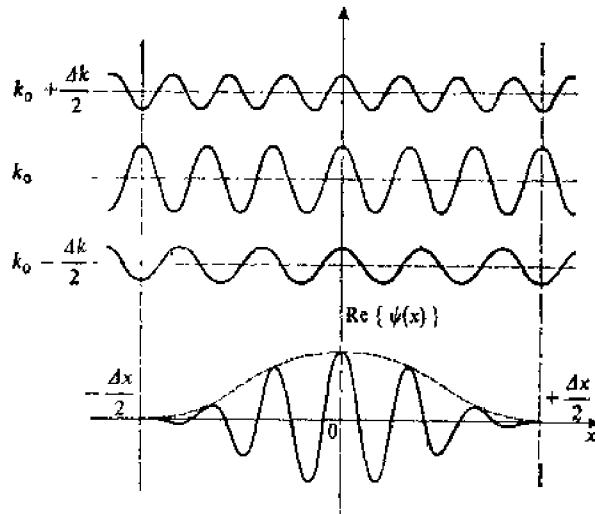


图 1-4

三个波 [公式(C-10)中的函数 $\psi(x)$] 是这三个波的和的实部。在 $x=0$ 处, 三个波的相位相同, 它们的干涉是相长的; 偏离 $x=0$ 后, 三个波的相位便互有差异, 到了 $x=\pm\frac{\Delta x}{2}$ 处, 它们的干涉便是完全相消的。下图所绘的是 $\text{Re}\{\psi(x)\}$ 。用虚线描出的曲线对应于函数 $[1+\cos(\frac{\Delta k}{2}x)]$, 根据公式(C-10), 这个函数决定 $|\psi(x)|$ (也就是决定波包的形状)。

先考虑一个很简单的特例, 以便着手定性地研究 $\psi(x, 0)$ 的行为。假设 $\psi(x, 0)$ 不是象公式(C-8)中那样的无穷多个平面波 e^{ikx} 的叠加, 而仅仅是三个平面波之和; 这些平面波的波矢为 k_0 , $k_0 - \frac{\Delta k}{2}$, $k_0 + \frac{\Delta k}{2}$, 它们的振幅分别正比于 1 , $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$ 。于是我们有:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{ik_0 x} + \frac{1}{2} e^{i(k_0 - \frac{\Delta k}{2})x} + \frac{1}{2} e^{i(k_0 + \frac{\Delta k}{2})x} \right] \\ &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_0 x} \left[1 + \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x\right) \right]\end{aligned}\quad (\text{C-10})$$

容易看出, 在 $x=0$ 处 $|\psi(x)|$ 有极大值。造成这个结果的原因是下述事实: 当 x 取这个值的时候, 三个波是同相位的, 因而它们的干涉是相长的, 如图 1-4 所示。在 x 逐渐偏离 0 值以后, 三个波的相位便互有差异, 于是 $|\psi(x)|$ 便减小了。当 $e^{ik_0 x}$ 和 $e^{i(k_0 - \frac{\Delta k}{2})x}$ 之间的相位差等于 $\pm\pi$ 时, 它们的干涉便是完全相消的; 当 $x = \pm\frac{\Delta x}{2}$ 时, $\psi(x)$ 等于零, Δx 由

$$\Delta x \cdot \Delta k = 4\pi \quad (\text{C-11})$$

给出。此式表明, 函数 $|g(k)|$ 的宽度 Δk 越小, 函数 $|\psi(x)|$ 的宽度 Δx ($|\psi(x)|$ 的两个零点间的距离) 就越大。

附注

公式(C-10)表明, $|\psi(x)|$ 对于 x 具有周期性, 因而具有一系列极大和极小, 其原因在于, $\psi(x)$ 是有限多个(这里是三个)波的叠加; 若是无限多个波的连续叠加(象在公式(C-8)中那样), 便不会出现这样的现象, 而 $|\psi(x, 0)|$ 只会有一个极大值。

现在回到公式(C-8)所示的一般的波包, 它的形状也是干涉现象的结果: 当各平面波相长干涉时, $|\psi(x, 0)|$ 成为极大值。

事实上, 假设函数 $g(k)$ 的辐角为 $\alpha(k)$, 即

$$g(k) = |g(k)| e^{i\alpha(k)} \quad (C-12)$$

如果在 $|g(k)|$ 有明显值的区间 $[k_0 - \frac{\Delta k}{2}, k_0 + \frac{\Delta k}{2}]$ 上, $\alpha(k)$ 的变化是充分正规的, 则当 Δk 充分小时, 我们可在 $k = k_0$ 附近将 $\alpha(k)$ 展开:

$$\alpha(k) \approx \alpha(k_0) + (k - k_0) \left[\frac{d\alpha}{dk} \right]_{k=k_0} \quad (C-13)$$

利用此式, 可将(C-8)式重写为下列形式:

$$\psi(x, 0) \approx \frac{e^{i(k_0 x + \alpha(k_0))}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} |g(k)| e^{i(k - k_0)(x - x_0)} dk \quad (C-14)$$

其中

$$x_0 = - \left[\frac{d\alpha}{dk} \right]_{k=k_0} \quad (C-15)$$

要研究 $|\psi(x, 0)|$ 随 x 的变化, 用公式(C-14)比较方便: 当 $|x - x_0|$ 很大时, 积分号下 k 的函数在区间 Δk 中有很多次摆动; 于是我们看到(参看图 1-5-a, 图中画出了此函数的实部), 相继各次

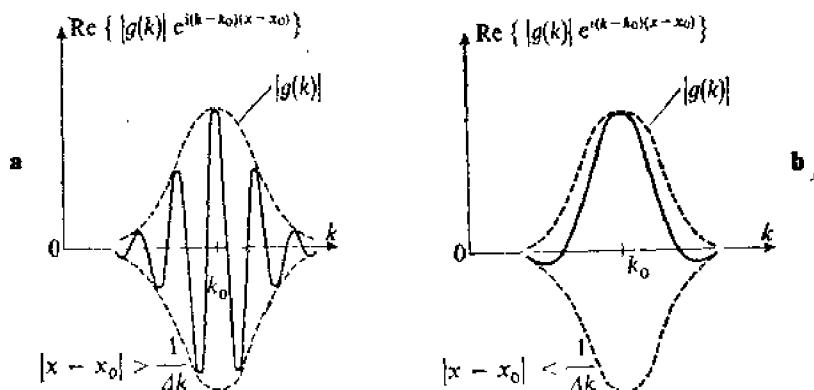


图 1-5

为了得到 $\psi(x, 0)$ 而需对 k 积分的那个函数随 k 变化的情况, 在图 a 中将 x 固定在 $|x - x_0| > \frac{1}{\Delta k}$ 的数值, 被积函数在区间 Δk 中摆动若干次, 在图 b 中将 x 固定在 $|x - x_0| < \frac{1}{\Delta k}$ 的数值, 被积函数实际上不再摆动, 以致对 k 积分的结果具有相当大的值, 因而波包的中心(即 $|\psi(x, 0)|$ 有极大值的点)位于 $x = x_0$ 处。

摆动对积分的贡献互相抵消而使对 k 积分的结果可以忽略。换句话说，在远离 x_0 的固定点 x 处，构成 $\psi(x, 0)$ 的各平面波的相位在 Δk 的范围内变化得非常迅速，这些波便因干涉而相消。反之，若 $x \approx x_0$ ，则应对 k 积分的函数实际上并未摆动（参看图 1-5-b），因而 $|\psi(x, 0)|$ 有极大值。

于是波包中心的位置 $x_M(0)$ 为：

$$x_M(0) - x_0 = -\left[\frac{d\alpha}{dk}\right]_{k=k_0} \quad (C-16)$$

实际上经过简单的推理也可以得到(C-16)式的结果：如果振幅最大的那些波，也就是和 k_0 附近的 k 值对应的那些波，是相长干涉的话，那么，象公式(C-8)中的那种积分将有极大值（指模而言）。相长干涉发生于下述情况：这些波的依赖于 k 的相位在 $k=k_0$ 附近实际上没有变化。为了得到波包的中心，我们可以认为，相位对 k 的导数在 $k=k_0$ 处等于零（稳定相位条件）。在我们所讲的特例中，和 k 对应的波的相位是 $ck + \alpha(k)$ ，使得导数 $x + \frac{d\alpha}{dk}$ 在 $k=k_0$ 处等于零的 x 的值就是 $x_M(0)$ 。

当 x 偏离值 x_0 时， $|\psi(x, 0)|$ 减小；在下述情况下，这种减小更加显著，这种情况是：当 k 取遍区间 Δk 中的值时，函数 $e^{i(k-k_0)(x-x_0)}$ 大约摆动一次，这种情况对应于

$$\Delta k \cdot (x - x_0) \approx 1, \quad (C-17)$$

如果波包的宽度近似地为 Δx ，便有

$$\Delta k \cdot \Delta x \gtrsim 1 \quad (C-18)$$

这样，我们重又得到了两个互为傅里叶变换的函数的宽度之间的经典关系。重要的是，乘积 $\Delta x \cdot \Delta k$ 是有下界的，下界的精确数值当然依赖于宽度 Δx 和 Δk 的精确定义。

因而，公式(C-7)中的波包表示一个粒子的这样一个态：在时刻 $t=0$ ，在以 x_0 为中心，近似宽度为 Δx 的区间以外，该粒子出现的几率实际上为零。

附注

上面的推理可能使人们以为乘积 $\Delta x \cdot \Delta k$ 的数量级永远为 1 [参看(C-17)式]。我们要着重指出：这里涉及的是一个下限，就是说，虽然不可能构成一个波包，使得与其对应的乘积 $\Delta x \cdot \Delta k$ 比 1 小得多，但完全能够构成一个波包，使得与其对应的这种乘积要多大就有多大 [例如，可以参看补充材料 G₁，特别是其中 § 3-c 的附注(ii)]。这就是为什么要将公式(C-18)写成不等式的原因。

3. 海森伯测不准关系

在量子力学中，不等式(C-18)具有极端重要的物理后果。现在我们就来讨论这个问题（为简单起见，仍限于一维模型的范围）。

我们已经看到，与一个平面波 $e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$ 对应的几率密度在任何时刻 t 在 Ox 轴上各点是恒定的。粗糙一点，不妨将这个结果说成相应于平面波的 Δx 为无限大。但是这里只有一个角频率 ω_0 和一个波矢 k_0 。根据德布罗意关系式，这表示粒子的能量和动量都是完全确定的： $E=\hbar\omega_0$ ， $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}_0$ 。此外，这样的一个平面波可以看作是(C-7)的一个特例，在这个特例中 $g(k)$ 是一个“ δ 函数”（附录 II）：

$$g(k) = \delta(k - k_0) \quad (C-19)$$

于是相应的 Δk 值为零。

应用谱分解原理(参看 § A-3 和 § B-2), 我们还可将这个性质解释如下: 譬如说, 在 $t=0$ 时由 $\psi(x, 0) = Ae^{ikx}$ 描述的一个粒子具有完全确定的动量, 就是说, 在这个时刻去测量它的动量一定得到 $p = \hbar k$, 由此可知, e^{ikx} 描述对应于 $p = \hbar k$ 的本征态; 另一方面, 对 k 的每一个实数值都存在一个平面波, 因此, 对于在任意态下的一次动量测量, 我们预期得到的本征值应包括所有的实数值(在这种情况下, 可能的结果并不是量子化的; 和经典力学一样, 动量的一切值都是允许的)。

现在来研究公式(C-8)。在该式中, $\psi(x, 0)$ 表现为动量本征函数的线性叠加, e^{ikx} 的系数就是 $g(k)$ 。于是我们自然要将 $|g(k)|^2$ (撇开常数因子不计)解释为: 在时刻 $t=0$ 测量 $\psi(x, t)$ 所描述的粒子的动量, 得到的结果为 $p = \hbar k$ 的几率。但是, 实际上 p 的可能值象 x 的可能值一样, 组成一个连续的数集, 而 $|g(k)|^2$ 则正比于一种几率密度: 测得 p 的数值介于 $\hbar k$ 和 $\hbar(k + dk)$ 之间的几率 $d\mathcal{D}(k)$, 除去常因子不计时, 就是 $|g(k)|^2 dk$ 。更确切地说, 如果将公式(C-8)改写为下列形式

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} dp \quad (C-20)$$

我们就知道, $\bar{\psi}(p)$ 和 $\psi(x, 0)$ 满足贝塞耳-巴塞瓦关系式(附录 I):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}(p)|^2 dp \quad (C-21)$$

将这两个积分的值记作 C , 那么 $d\mathcal{D}(x) = \frac{1}{C} |\psi(x, 0)|^2 dx$ 就是在 $t=0$ 时, 在 x 和 $x+dx$ 之间找到粒子的几率; 同样,

$$\overline{d\mathcal{D}}(p) = \frac{1}{C} |\bar{\psi}(p)|^2 dp \quad (C-22)$$

就是测量动量得到的结果介于 p 和 $p+dp$ 之间的几率[等式(C-21)保证得到任意值的总几率等于 1]。

现在回到不等式(C-18), 我们可以将它写作:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (C-23)$$

($\Delta p = \hbar \cdot \Delta k$ 是表示 $|\bar{\psi}(p)|$ 的曲线的宽度)。我们来考虑一个其状态由波包(C-20)所确定的粒子; 我们知道, 在 $t=0$ 时这个粒子的位置几率仅在 x_0 附近宽度为 Δx 的区间内才有显著的值, 这就意味着, 我们知道的位置带有不确定度 Δx , 如果我们在同一时刻测量该粒子的动量, 则可能得到介于 $p_0 + \frac{1}{2}\Delta p$ 与 $p_0 - \frac{1}{2}\Delta p$ 之间的一个数值, 这是因为在此区间之外, $|\bar{\psi}(p)|^2$ 实际上等于零, 于是动量的不确定度为 Δp 。因而对(C-23)式的解释如下: 在任一指定时刻, 要以任意高的精确度同时确定粒子的位置和动量, 是不可能的; 当达到(C-23)式所规定的下限时, 提高确定位置的精确度(减小 Δx)就意味着降低确定动量的精确度(Δp 增大), 反之亦然。这个关系叫做海森的测不准关系。

在经典力学中没有这样的情况, (C-23) 式给出的极限来源于 \hbar 不为零这样一个事实。但

从宏观尺度来看, \hbar 是非常之小的, 正因为如此, 在经典力学中这个极限就完全可以略去(在补充材料 B₁ 中详细讨论了一个例子)。

附注

我们的出发点, 即不等式(C-18), 就其本身而言, 并没有什么典型的量子意义。它只不过表示傅里叶变换的一个普遍性质(在经典物理学中已有这个性质的很多应用, 例如大家都知道, 在无线电理论中不存在人们能够以无限的精确度同时确定其位置和波长的电磁波波列); 真正有量子意义的只是: 将波和物质粒子联系起来, 并规定波长和动量要满足德布罗意关系式。

4. 自由波包随时间的演变

直到现在, 我们只涉及到波包在某一指定时刻的形状; 在这一节里, 我们将研究波包随时间的演变。我们还是回到一个自由粒子的情况, 这种粒子的态由一维波包(C-7)描述。

沿 Ox 轴传播的某一平面波 $e^{i(kx-\omega t)}$ 的速度为

$$V_r(k) = \frac{\omega}{k} \quad (\text{C-24})$$

这是因为平面波只能通过宗量 $(x - \frac{\omega}{k}t)$ 而依赖于 x 和 t ; $V_r(k)$ 叫做平面波的相速度。

我们知道, 对于在真空中传播的电磁波, V_r 与 k 无关并且等于光速 c 。构成波包的所有的波都以同样的速度传播, 结果, 整个波包也以速度 c 传播而保持其形状不变。与此相反, 我们又知道在色散介质中情况就不一样, 这时相速度由下式给出:

$$V_r(k) = \frac{c}{n(k)} \quad (\text{C-25})$$

$n(k)$ 是介质的折射率, 它随波长而变。

我们现在所说的情况就相当于色散介质, 这是因为相速度[参看方程(C-3)]为

$$V_s(k) = \frac{\hbar k}{2m} \quad (\text{C-26})$$

我们将会看到, 当不同的波具有不同的相速度时, 与我们可能预期的相反, 波包极大值的位置 x_M 移动的速度并不是平均相速度 $\frac{\omega_0}{k_0} = \frac{\hbar k_0}{2m}$ 。

和上面一样, 在采取更普遍的观点以前, 我们首先力求定性地了解一下所发生的情况。我们再回到在 § C-2 中讲过的三个波的叠加。对于任意的 t , $\psi(x, t)$ 应由下式给出:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} (e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} + \frac{1}{2} e^{i[(k_0 - \frac{\Delta k}{2})x - (\omega_0 + \frac{\Delta \omega}{2})t]} \\ &\quad + \frac{1}{2} e^{i[(k_0 + \frac{\Delta k}{2})x - (\omega_0 - \frac{\Delta \omega}{2})t]}) \\ &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \left[1 + \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{C-27})$$

于是我们看到, $|\psi(x, t)|$ 的极大值在 $t = 0$ 时位于 $x = 0$ 处, 而现在则位于

$$x_M(t) = \frac{\Delta \omega}{\Delta k} t \quad (\text{C-28})$$

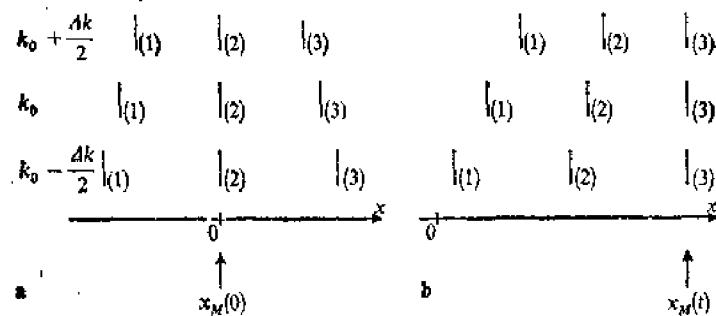


图 1-6

图 4 的三个波的极大值的位置。图 a 是 $t=0$ 时的位置，图 b 是后来在时刻 t 的位置。在 $t=0$ 时，相长干涉的是位于 $x=0$ 处的三个极大值(2)，因此波包中心的位置是 $x_M(0)=0$ 。在时刻 t ，由于三个波已经以各不相同的相速度 V_φ 向前传播，故这时相长干涉的是三个极大值(3)，而波包中心的位置是 $x=x_M(t)$ ，可以看出，波包中心的速度(群速度)不同于三个波的相速度。

处，而不是在 $x=\frac{\omega_0}{k_0}t$ 处。这个结果的物理原因绘于图 1-6。其中图 a 表示三个波的实部的三个相邻的极大值(1),(2),(3)在 $t=0$ 时的位置；编号为(2)的三个极大值在 $x=0$ 处重合，于是在这一点发生相长干涉，这一点就是 $|\psi(x,0)|$ 的极大值的位置。因为相速度随 k 的增大而增大[见公式(C-26)]，所以波数为 $(k_0 + \frac{\Delta k}{2})$ 的那个波的极大值(3)将逐渐赶上波数为 (k_0) 的那个波的极大值(2)，而后者又逐渐赶上波数为 $(k_0 - \frac{\Delta k}{2})$ 的那个波的极大值(3)。到了某个时刻，必将出现图 1-6-b 所示的情况，这时互相重合的是编号为(3)的三个极大值，重合点就是 $|\psi(x,t)|$ 的极大值的位置 $x_M(t)$ 。在图上可以清楚地看到， $x_M(t)$ 并不等于 $\frac{\omega_0}{k_0}t$ ，并且简单地计算一下，又可以得出公式(C-28)。

利用“稳定相位”的方法同样可以求得波包(C-7)的中心的位移。其实，在自由波包的公式(C-7)中，我们就可以看出，要从 $\psi(x,0)$ 过渡到 $\psi(x,t)$ ，只需将 $g(k)$ 换成 $g(k)e^{-i\alpha(k)t}$ 即可。§C-2 中的推理仍然有效，但需将 $g(k)$ 的辐角 $\alpha(k)$ 代之以

$$\alpha(k) = \omega(k)t \quad (\text{C-29})$$

由条件(C-16)得到：

$$x_M(t) = \left[\frac{d\omega}{dk} \right]_{k=k_0} t - \left[\frac{d\alpha}{dk} \right]_{k=k_0} \quad (\text{C-30})$$

于是我们又得到结果(C-28)；而波包极大值的速度则为：

$$V_a(k_0) = \left[\frac{d\omega}{dk} \right]_{k=k_0} \quad (\text{C-31})$$

$V_a(k_0)$ 叫做波包的群速度。利用(C-3)式中的色散关系，便得到

$$V_a(k_0) = \frac{\hbar k_0}{m} = 2V_\varphi(k_0) \quad (\text{C-32})$$

这是一个重要的结果，因为在经典描述适用的情况下，这个式子使我们又得到对自由粒子的经典描述。实际上，如果涉及的是一个宏观粒子（在补充材料 B₁ 中关于尘埃的例子，说明了一个宏观粒子可能小到什么程度），则确定其位置和动量的精确度，并不受测不准关系的明显影响。这就意味着，为了对这样的粒子进行量子描述，我们能够作出其特征宽度 Δx 和 Δp 都可忽略的波包；于是便可以使用粒子的位置 $x_m(t)$ 和动量 p_0 这样的经典术语。但是，这样一来，它的速度就应该是 $v = \frac{p_0}{m}$ 。这正好是在量子描述中得到的公式(C-32)所表示的意义：当 Δx 和 Δp 都可以忽略时，波包的极大值便象遵循经典力学规律的一个粒子那样运动。

附注

这一节的重点是自由波包中心的移动；我们也可以研究波包的形状怎样随着时间而变化。很容易证明，若宽度 Δp 是一个运动常量，则 Δx 将随时间而变，若时间充分长，它将无限增大（波包的扩展）。对这个现象的讨论可参看补充材料 G₁，在那里我们研究了高斯型波包这个特例。

§ D. 在与时间无关的标量势场中的粒子

在 § C 中我们已经看到，当普朗克常数 \hbar 可以忽略时，对一个粒子的量子描述怎样转化为经典描述。在经典近似中，波动性显示不出来，这是因为与粒子相联系的波长 $\lambda = \frac{\hbar}{p}$ 甚小于粒子运动的特征长度。这种情况和我们在光学中遇到的相似。如果光波的波长相对于问题中涉及的长度而言可以忽略，则不考虑光的波动性的几何光学便是一种很好的近似。所以经典力学相对于量子力学的地位就相当于几何光学相对于波动光学的地位。

在这一节，我们准备研究的是处在一个与时间无关的势场中的粒子。刚才的说明告诉我们，如果在比波长短的路程上，势的变化是显著的，那么，就应该出现典型的量子效应（即起因于波动性的量子效应），这时波长已是不可忽略的了。正因为如此，所以我们要研究处于各种“方形势”中的量子性粒子的行为。所谓方形势，就是其变化呈“阶梯”状的势，如图 1-7-a 所示的那样。既然这种势是不连续的，那么，不论波长多么短，它在与波长同数量级的区间上一定有显著的变化，因此，量子效应总是会表现出来的。在研究这个问题以前，我们先讨论当势与时间无关时薛定谔方程的一些重要性质。

1. 变量的分离·定态

如果一个粒子的势能 $V(\mathbf{r})$ 与时间无关，则它的波函数满足薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D-1})$$

a. 定态解的存在

我们要研究这个方程有没有下列形式的解：

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \chi(t) \quad (\text{D-2})$$

将(D-2)式代入(D-1)式，得到

$$i\hbar\varphi(\mathbf{r}) \frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) \right] + \chi(t) V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{D-3})$$

若用乘积 $\varphi(\mathbf{r})\chi(t)$ 去除上式两端，便得到

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) \right] + V(\mathbf{r}) \quad (\text{D-4})$$

此式表明，只含 t 的函数(左端)等于只含 \mathbf{r} 的函数(右端)，若要这个等式成立，这两个函数实际上必须是同一常数，我们令此常数为 $\hbar\omega$ ，此处的 ω 具有角频率的量纲。

令左端等于 $\hbar\omega$ ，得到关于 $\chi(t)$ 的一个微分方程，此方程很容易积分，结果是：

$$\chi(t) = A e^{-i\omega t} \quad (\text{D-5})$$

类似地， $\varphi(\mathbf{r})$ 应满足下列方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = \hbar\omega \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{D-6})$$

若在方程(D-5)中令 $A=1$ (这是允许的，因为我们可将常数 A 归并到 $\varphi(\mathbf{r})$ 中去)，便得到这样的结果：

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (\text{D-7})$$

这个函数是薛定谔方程的解，条件是 $\varphi(\mathbf{r})$ 应为方程(D-6)的解。到这一步，我们就说已将时间与空间这两种变量分离开了。

形如(D-7)的波函数叫做薛定谔方程的定态解，由此函数得到的几率密度 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$ 与时间无关，定态波函数只含一个角频率 ω ，故根据普朗克-爱因斯坦关系式，定态就是对应的能量为确定值 $E=\hbar\omega$ 的态(即能量的本征态)。在经典力学中，若势能与时间无关，总能量就是一个运动常量；在量子力学中则存在着能量完全确定的态。

于是可以将(D-6)写作

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{D-8})$$

或者再写作

$$H \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{D-9})$$

H 是下面的微分算符

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (\text{D-10})$$

H 是一个线性算符，因为，若 λ_1 和 λ_2 都是常数，则有

$$H[\lambda_1 \varphi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 \varphi_2(\mathbf{r})] = \lambda_1 H \varphi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 H \varphi_2(\mathbf{r}) \quad (\text{D-11})$$

方程(D-9)便是线性算符 H 的本征值方程：就是说，如果将 H 作用于“本征函数” $\varphi(\mathbf{r})$ ，结果仍然得到这个函数，不过要乘以对应的“本征值” E 。因此，能量的可能值就是算符 H 的本征值。在后面我们将会看到，仅仅对于 E 的某些值，方程(D-9)的解 $\varphi(\mathbf{r})$ 才是平方可积的(参看 § D-2-c 及

补充材料 H₁ 的 § 2-c), 这就是能量量子化的起因.

附注

与真正的“依赖于时间的薛定谔方程”(D-1)相对照, 有时也把方程(D-8) [或(D-9)]叫做“与时间无关的薛定谔方程”。我们当然要强调两者本质差异: 方程(D-1)是一个普遍的方程, 它给出波函数的演变情况, 而不问粒子的状态如何; 本征值方程(D-9)则可用来寻找在一切可能的状态中属于定态的那些态。

b. 定态的叠加

为了区别能量 E 的各个可能的值和相应的各个本征函数 $\varphi(\mathbf{r})$, 我们给它们附以下标 n , 于是有

$$H\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{D-12})$$

而粒子的定态波函数为:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (\text{D-13})$$

$\psi(\mathbf{r}, t)$ 是薛定谔方程(D-1)的解; 因为这个方程是线性的, 所以各个解的线性组合也是方程的解:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (\text{D-14})$$

式中的系数 c_n 是任意的复常数。特别地, 我们有

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{D-15})$$

反过来, 假设我们已经知道 $\psi(\mathbf{r}, 0)$, 就是说, 已知粒子在初时刻的态。在下面我们将会看到, 不论 $\psi(\mathbf{r}, 0)$ 是什么函数, 我们总可以将它按 H 的本征函数展开, 就象(D-15)式那样, 系数 c_n 则要由 $\psi(\mathbf{r}, 0)$ 决定。于是薛定谔方程的对应的解 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 便由公式(D-14)给出, 而要得到这个解, 只需用因子 $e^{-iE_n t / \hbar}$ 乘(D-15)式中的每一项, 此处 E_n 是与 $\varphi_n(\mathbf{r})$ 对应的本征值。我们要强调一点: 各项的相因子是不一样的; 只有在定态的情况下, 对时间 t 的依赖关系才仅仅含有一个指数函数[公式(D-13)]。

2. 一维“方形”势. 定性研究

在 § D 的开头, 我们已经指出, 要证实量子效应, 就应该考虑在很短的距离上便有显著变化的势。在这里我们只限于定性研究, 以便将注意力集中在简单的物理概念上。更详细的研究放在本章的补充材料中(补充材料 H₁)。为了将问题简化, 我们将讨论一维模型, 其中的势能只依赖于 x (这种模型的合理性将在补充材料 F₁ 中加以说明)。

a. “方形”势的物理意义

现在我们考虑一维情况下形状如图 1-7-a 所示的那种势: Ox 轴被分成几个区域, 每个区域中的势都是常数, 但在相邻两区域的边界上, 势发生突变(即间断)。实际上, 这样一种函数不能真正代表物理上的势, 因为物理上的势应该是连续的。我们利用这种函数只是为了近似地表示实际形状象图 1-7-b 那样的势能 $V(x)$: 它并不间断, 但在 x 的某些值附近, $V(x)$ 变化得很快。如果 $V(x)$ 在其中出现迅速变化的那些区间的长度甚小于问题中涉及的各种长度(特别是与粒子

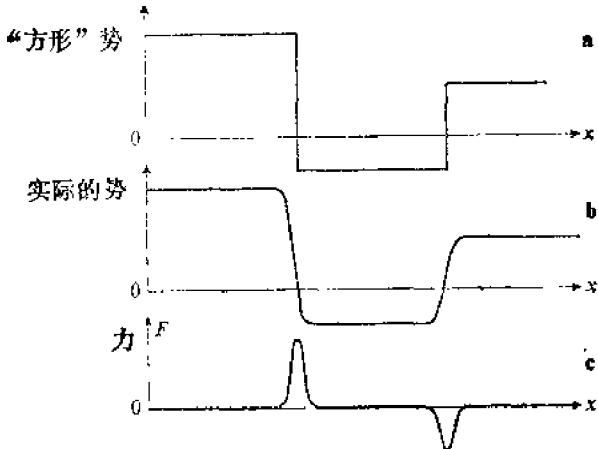


图 1-7
用方形势(图 a)近似地表示实际的势(图 b). 对应的力的变化示于图 c.

相联系的波长), 我们就可以用图 1-7-a 中的方形势代替实际的势. 这是一种近似, 只有当粒子的能量非常大, 波长非常短时, 这种近似才会失效.

一个粒子处于例如图 1-7 所示的势场中时, 经典力学对它的行为的预言是不难得到的. 例如, 我们可以设想 $V(x)$ 就是重力场中的势能, 这时图 1-7-b 便表示物体在其上运动的地面的侧视图, 而不连续的地方则相当于两段平地之间的陡坡. 请注意, 如果固定粒子的总能量 E , 则 Ox 轴上凡是 $V > E$ 的区域对粒子来说都是禁区(粒子的动能 $E_e = E - V$ 应该是正值).

附注

作用于粒子上的力是 $F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$; 在图 1-7-c 中已经画出这个力, 它是从图 1-7-b 中的势 $V(x)$ 得到的. 我们看到, 在势并无变化的所有区域内, 粒子不受任何力的作用, 因而它的速度是恒定的. 只在陡坡附近才有力作用于粒子, 并按情况的不同使它加速或减速.

b. 光学类比

现在我们要讨论的是处在一维“方形”势中的粒子的定态(§ D-1).

在势为常数 V 的区域中, 本征值方程(D-9)成为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (\text{D-16})$$

或将它写作:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \right] \varphi(x) = 0 \quad (\text{D-17})$$

在光学中有一个与它非常相似的方程. 我们考虑一种透明介质, 它的折射率 n 既不依赖于 x 也不依赖于时间, 可以在这种介质中传播的电磁波, 其电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 与 y 及 z 无关, 其形式为:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \mathbf{E}(x) \cdot e^{-i\omega t} \quad (\text{D-18})$$

其中 \mathbf{e} 是垂直于 Ox 轴的单位矢, $E(x)$ 应满足方程

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{n^2 \Omega^2}{c^2} \right] E(x) = 0 \quad (\text{D-19})$$

我们看到, 如果令

$$\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) = \frac{n^2 \Omega^2}{c^2} \quad (\text{D-20})$$

则方程(D-17)将和方程(D-19)完全一样.

另一方面, 在势能 V [因而式(D-20)给出的折射率 n]发生间断的点 x , $\varphi(x)$ 和 $E(x)$ 的衔接条件是一样的, 即这两个函数以及它们的一阶导数都应保持连续(参看补充材料 H_I 的 § 1-b). 由于方程(D-17)和(D-19)的结构类似, 对应于图 1-7-a 中的势的量子力学问题就可类比于下述的光学问题, 即角频率为 ω 的电磁波在折射率 n 呈现同样间断性的介质中的传播问题. 根据公式(D-20), 光学参量和力学参量之间的关系为:

$$n(\Omega) = \frac{1}{\hbar \Omega} \sqrt{2mc^2(E - V)} \quad (\text{D-21})$$

对于光波来说, $E > V$ 的区域对应于折射率为实数的透明介质, 因而波的形式为 e^{ikx} .

若 $V > E$, 情况又如何呢? 这时公式(D-20)给出的折射率是纯虚数, 使公式(D-19)中的 n^2 成为负的, 因此解的形式为 e^{-ix} , 这类似于“衰逝波”; 这种情况的某些方面使我们回想起电磁波在金属中的传播^①.

于是, 我们可以将波动光学中熟知的结果转借到这里要研究的问题. 然而必须充分理解这仅仅是一种类比, 我们对波函数的解释与经典波动光学对电磁波的解释本质上是不同的.

c. 例子

a. 势阶和势垒

考虑一个能量为 E 的粒子, 它从 x 为负值的区域来到一个高度为 V_0 的势阶, 如图 1-8 所示.

当 $E > V_0$ 时(如果是经典粒子, 它就可以越过势阶, 然后以较小的速度继续向右行进), 光学类比是这样的: 光波从左向右传播, 介质的折射率为

$$n_1 = \frac{c}{\hbar \Omega} \sqrt{2mE}; \quad (\text{D-22})$$

在 $x = x_1$ 处, 光波遇到一个平折光面, 当 $x > x_1$ 时, 折射率为

$$n_2 = \frac{c}{\hbar \Omega} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (\text{D-23})$$

我们知道, 来自左边的入射波在这里将分为反射波和透射波. 将这个结果借用到量子力学中来,

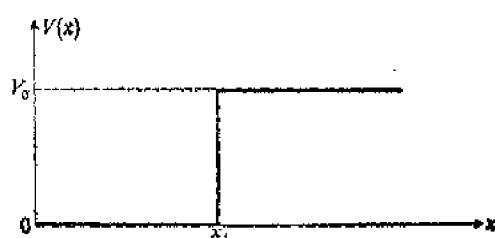


图 1-8 势阶

^① 但是这个类比不能推广得太远: 金属介质的折射率 n 并不是纯虚数, 也有实部(在金属中, 光波继续振荡同时发生衰减).

那就是说，粒子有一定的被吸收的几率^①，而继续向右行进的几率只是 $1-\mathcal{P}$ 。这个结果与经典力学的预期是相反的。

如果 $E < V_0$ ，和区域 $x > x_1$ 对应的折射率 n_2 变为纯虚数，入射光波全部被反射。这时，量子的预言与经典力学的预言相符。可是在 $x > x_1$ 的区域中衰逝波的存在则表明，量子性粒子在这个区域中出现的几率并不等于零。

在势垒(图 1-9)的情况下，衰逝波的作用就更为明显。当 $E < V_0$ 时，经典粒子总是要折回去的。但在对应的光学问题中，这就相当于在透明介质中插入一个折射率为虚数、具有有限厚度的薄片，只要这个厚度不比衰逝波的穿透深度 $\frac{1}{\rho}$ 大很多，那么，入射波的一部分就将透射到 $x > x_2$ 的区域中去。因此，即使 $E < V_0$ ，我们仍发现粒子穿过势垒的几率并不等于零，这就是通常所说的“隧道效应”。

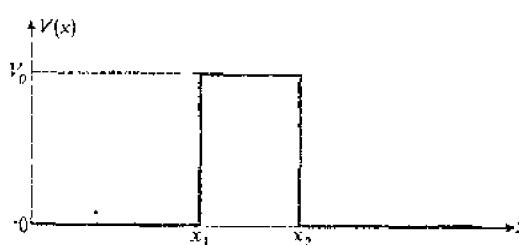


图 1-9

势垒

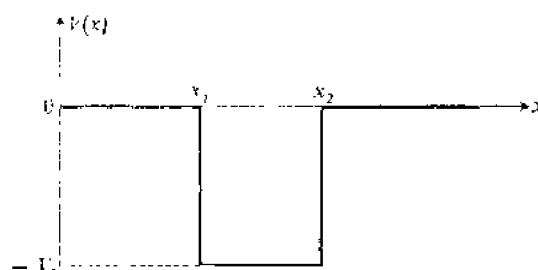


图 1-10

势阱

B. 势阱

现在 $V(x)$ 的形状如图 1-10 所示。经典力学的预言是这样的：如果粒子的能量 E 是负的但大于 $-V_0$ ，则它只能以动能 $E_c = E + V_0$ 在 x_1 和 x_2 之间振动；如果粒子的能量是正的，而且它是从左边过来的，那么，它将在 x_1 处突然得到一个加速度，而在 x_2 处得到一个数值相等的负加速度，然后继续向右运动。

在光学类比中，当 $-V_0 < E < 0$ 时，和 $x < x_1$ 与 $x > x_2$ 这两个区域对应的折射率 n_1 与 n_3 都是虚数，和区间 $[x_1, x_2]$ 对应的折射率 n_2 则是实数，这就相当于在两种反射介质之间有一层空气。各种波在 x_1 处和 x_2 处相继反射，由于干涉而相消，只对某些完全确定的频率（“简正模式”），才能建立稳定的驻波。将这个结果转借到量子力学中去，那就是说，**负能量是量子化的**^②，而在经典力学看来，则认为在 $-V_0$ 到 0 之间的一切数值都是可能的。

当 $E > 0$ 时，折射率 n_1 ， n_2 和 n_3 都是实数：

$$n_1 = n_3 = \frac{c}{D} \frac{1}{\lambda} \propto \sqrt{2mE} \quad (D-24)$$

$$n_2 = \frac{c}{D} \frac{1}{\lambda} \propto \sqrt{2m(E + V_0)} \quad (D-25)$$

① 能量的容许值不是由下述熟知的条件给出： $x_1 - x_2 = k \frac{\lambda_1}{2}$ ，因为还要考虑衰逝波的存在，这些波在 $x=x_1$ 和 $x=x_2$ 处反射时发生相位的改变（参看补充材料 B₁ 的 § 2-c）。

由于 n_2 大于 n_1 和 n_3 , 整个情况就相当于在空气中放了一片玻璃。为了得到在区域 $x < x_1$ 中的反射波或在区域 $x > x_2$ 中的透射波, 必须将在 x_1 处和 x_2 处相继反射的无限多个波叠加起来(类似于法布里-珀罗干涉仪的多波束干涉仪)。在这种情况下我们知道, 对入射波的某些频率, 波将完全透射; 从量子的观点来看, 这就是说, 粒子被反射的几率一般不为零, 但是存在着一些能值, 叫做谐振能, 对于取这些能值的粒子, 透射几率为 1, 因而反射几率为零。

这几个例子说明了量子力学的预言与经典力学的预言有多大的出入, 而且突出了势的间断性(它概略表示迅速的变化)的重要意义。

结束语

在这一章里, 我们已经引入并定性地用直观的方法讨论了量子力学中的一些基本概念。以后(第三章)我们还要回到这些概念上来, 目的是要将它们精确化和系统化。然而, 已经可以看出, 对物理体系的量子描述根本不同于经典力学中的描述(虽然后者在很多情况下是极好的近似)。这一章只讨论了由一个粒子构成的物理体系。在经典力学中, 对这些体系在某一时刻的态的描述是以六个参量的数据为基础的, 这些参量就是粒子的位置 $\mathbf{r}(t)$ 和速度 $\mathbf{v}(t)$ 的分量; 给出 $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{v}(t)$, 所有的力学变量(如能量、动量、角动量等)就都决定了。根据牛顿定律, 函数 $\mathbf{r}(t)$ 可以从以时间为自变量的二阶微分方程解出, 从而, 知道了 $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{v}(t)$ 在初始时刻的值, 便可以确定它们在任意时刻 t 的值。

量子力学对现象的描述更加复杂: 一个粒子在指定时刻的动力学状态由波函数来表述。它不再只依赖于六个参量, 而是依赖于无限多个参量[$\psi(\mathbf{r}, t)$ 在空间所有各点 \mathbf{r} 处的数值]。此外, 对测量结果的预言只能是几率性的(即只能给出测量一个力学变量时得到某一预期结果的几率)。波函数是薛定谔方程的解, 知道了 $\psi(\mathbf{r}, 0)$, 就可用这个方程来计算 $\psi(\mathbf{r}, t)$; 这个方程蕴含着导致波动型效应的叠加原理。

实验使我们的力学观念受到了这样的震动: 在原子层次上, 物质的结构和行为在经典力学的范畴内是不可理解的。在量子力学中, 理论失去一些简明性, 但是由于使用同一个方案(波粒二象性)去描述物质和辐射, 却大大提高了理论的统一性。我们要强调一个事实: 这套方案本身完全是首尾一致的; 尽管它与人们从研究宏观领域得来的那些观念和习惯相抵触, 但从来没有谁曾成功地想象出一个能使测不准关系失效的实验(参看本章的补充材料 D₁)。说得更广泛一些, 直到现在, 还没有任何观测结果是与量子力学的基本原理相抵触的。可是, 关于既是相对论性又是量子性的现象, 目前还没有一套总的理论, 既然如此, 再来一次震动也是可能的。

参考文献和阅读建议

关于需要引入量子概念的物理现象: 见参考书目第 1 节中的《导论性著作——量子物理》那一部分, 特别是 Wichmann(1.1) 和 Feynman III(1.2) 的第 1, 2 章。

量子力学概念形成的历史: 见参考书目第 4 节中的资料, 特别是 Jammer(4.8); 还可参看《Resource Letter》(5.11) 和 Jammer(5.12), 其中列举了大量的原始文献。

关于基础实验: 参考书目的第 3 节列举了有关的原始文献。

量子力学中有关解释的问题：见参考书目的第 5 章，特别是《Resource Letter》其中有大量文献的分类索引。还可参看 Jammer(5.12)。

物质波与电磁波之间的类似和差异：见 Bohm(5.1) 的第 4 章，特别是该章末尾的表《Summary on Probabilities》。

还可参看下列文献：Schrödinger(1.25), Gamov(1.26), Born 和 Biem (1.28), Scully 和 Sargent (1.30)。

第一章 补充材料**阅读指南**A₁: 与物质粒子相联系的波长的数量级在 A₁, B₁, C₁ 中, 对量子性参量的数量级作了极其简单但很重要的讨论B₁: 测不准关系施加的限制C₁: 测不准关系和原子的参量D₁: 说明测不准关系的一个实验在 D₁ 中, 讨论了一个想象中的简单实验, 人们试图用它来否定光的粒子性和波动性之间的并协性(简易材料, 可留待以后学习)。E₁: 关于二维波包的简单讨论E₁, F₁, G₁ 都是关于波包(第一章 § C)的补充材料。F₁: 一维问题和三维问题之间的关系在 E₁ 中用简单的定性的方法说明二维波包的横向扩展与波矢量的角向弥散之间的关系(简易材料)。G₁: 一维高斯型波包: 波包的扩展F₁ 是第一章 § C 中的结果在三维情况下的推广, 其中说明了对三维空间中的粒子的研究在某些情况下是怎样简化为一维问题的(这段材料稍难)。G₁ 详细讨论波包的一种特殊情况, 在这种情况下, 我们可以准确地计算它的性质和演变规律(这段材料的原理并不难, 但计算较难)。H₁: 一维方形势中粒子的定态在 H₁ 中对第一章 § D-2 中的问题进行了严格的规定研究。我们竭力推荐这篇材料: 为了简明地解释量子力学的意义, 人们常常要用到方形势(后面的一些补充材料和练习都需引用 H₁ 中的结果)。J₁: 波包在势阱处的行为在 J₁ 中通过特例更精确地研究了一个粒子在方形势场中的量子行为: 粒子在空间是充分定域的(波包), 因此我们可以跟踪它的“运动”(这篇材料不太难, 所得结果的物理解释很重要)。K₁: 练习**补充材料 A₁****与物质粒子相联系的波长的数量级****德布罗意关系式**

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

表明, 对于质量为 m 、速率为 v 的粒子, m 和 v 愈小, 对应的波长便愈长。

为了说明实物的波动性不可能在宏观领域里显示出来, 我们举一个尘埃微粒作例子, 设粒子的直径为 1μ , 质量 $m \approx 10^{-16}\text{kg}$, 对于如此微小的质量和 $v \approx 1\text{ mm/s}$ 的速率(1)式仍给出:

$$\lambda \approx \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-16} \times 10^{-2}} \text{m} = 6.6 \times 10^{-16} \text{m} = 6.6 \times 10^{-10} \text{\AA} \quad (2)$$

与尘埃微粒的线度相比,这样短的波长是完全可以忽略的。

另一方面,再看热中子($m_n \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$),即这样的中子,它的速率 v 决定于绝对温度为 T 时热运动的平均能量。 v 由下式给出:

$$\frac{1}{2}m_nv^2 = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{3}{2}kT \quad (3)$$

式中 k 是玻耳兹曼常数($k \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$),和这样大的速率对应的热中子的德布罗意波长是:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m_n k T}} \quad (4)$$

在 $T \approx 300 \text{ K}$ 时,其值为

$$\lambda \approx 1.4 \text{ \AA} \quad (5)$$

这个长度和晶格中原子间的距离同数量级。因此,投射到晶体上的一束热中子将会产生衍射现象,类似于用X射线时我们所观察到的现象。

现在我们来考察与电子($m_e \approx 0.9 \times 10^{-30} \text{ kg}$)相联系的德布罗意波长的数量级。如果我们用电势差 V (以伏量度)来加速一束电子,则每个电子得到的能量是:

$$E = qV = 1.6 \times 10^{-19} \text{ VJ} \quad (6)$$

($q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 是电子的电荷),因为 $E = \frac{p^2}{2m_e}$,故对应的波长是:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (7)$$

将数值代入,则得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 0.9 \times 10^{-30} \times 1.6 \times 10^{-19} V}} \text{ m} \\ &\approx \frac{12.3}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \end{aligned} \quad (8)$$

在这个例子中,若用几百伏的电势差,则电子的波长就可以和X射线的波长相比拟,于是用晶体或结晶粉末便能显示出衍射现象。

目前人们拥有的大型加速器可以使粒子得到相当大的能量,这已超出本书至今不曾逾越的非相对论性领域。例如,我们可以轻易地得到能量超过 $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$)的电子束,而电子的静止质量等价于 $m_e c^2 \approx 0.5 \times 10^{-19} \text{ eV}$,这就表明这时电子的速率已非常接近光速 c 。因此本书所讲的非相对论量子力学已不适用,但是在相对论领域内下列关系

$$E = h\nu \quad (9-a)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (9-b)$$

仍然成立。至于(7)式则应加以修正,因为在相对论领域中静止质量为 m_0 的粒子,其能量 E 不再是 $\frac{p^2}{2m_0}$ 而是

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (10)$$

在上面所举的例子中(能量为 1 GeV 的电子), $m_0 c^2$ 与 E 相较可以略去, 于是得到

$$\lambda \approx \frac{hc}{E} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.6 \times 10^{-19}} \text{m} = 1.2 \times 10^{-15} \text{m} = 1.2 \text{ 费密} \quad (11)$$

(1 费密 $= 10^{-15} \text{m}$)。已被加速到这种程度的电子可以用来探索原子核的结构, 特别是质子的结构; 这是因为原子核的线度的数量级约为 1 费密。

附注

- (i) 我们要指出在计算 $m_0 \neq 0$ 的物质粒子的波长时, 常见的一个错误。假定已知粒子的能量 E , 这种错误的算法是: 从(9-a)式算出频率 ν , 然后仿照电磁波的情况, 取 c/ν 作为德布罗意波长。显然, 正确的算法应该是: 例如, 根据(10)式 (在非相对论领域中则根据关系式 $E = \frac{p^2}{2m}$) 算出对应于能量 E 的动量 p , 再用 (9-b) 式算出 λ 。
- (ii) 按照(9-a)式, 频率 ν 的值与能量原点的选择有关。相速 $V_\phi = \frac{c\omega}{k} = \nu\lambda$ 也与此有关; 反之, 群速 $V_\phi = \frac{d\omega}{dk} = 2\pi \frac{d\nu}{dk}$ 则与能量原点的选择无关, 这对于 V_ϕ 的物理解释是很重要的。
- (iii) 严格说来, 不论粒子的质量如何, 只要速率趋近于零, 由(i)式得到的波长就是趋向无穷大的。另一方面, 我们再来看一看最初讲过的尘埃微粒, 对于这样的粒子, 如果其德布罗意波长与它的直径(1μ)同数量级, 那么它的速率就不应该超过 $v \approx 10^{-9} \text{ mm/s} = 10^{-10} \mu\text{s}$ 。显然, 要判断一个尘埃微粒的速率是否小于这个极限几乎是不可能的, 因此, 即使这个微粒几乎是静止的, 相关的波长也是可以忽略的。反之, 诸如中子、电子这样的粒子, 它们的量子效应则非常容易表现出来(参看下面的补充材料)。

参考文献和阅读建议

Wichmann (I. 1) 第 5 章; Eisberg 和 Resnick (I. 3), § 3.1.

补充材料 B:

测不准关系施加的限制

1. 宏观体系
2. 微观体系

在第一章 § C-3 中, 我们已经看到: 不可能以任意高的精确度同时确定粒子的位置和动量, 对应的不确定度 Δx 和 Δp 满足测不准关系式

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (1)$$

在这里, 我们打算从数值上估量一下这个限制的重要性, 从而证明: 这个限制在宏观领域内是完全可以忽略的, 但在微观尺度上却具有决定性的意义。

1. 宏观体系

我们再回到尘埃微粒的例子(见补充材料 A1), 微粒直径约为 1 μ, 质量 $m \approx 10^{-15} \text{ kg}$, 速率

$v = 10^{-5} \text{ m/s}$, 它的动量为

$$p = mv \approx 10^{-18} \text{ J}\cdot\text{s}/\text{m} \quad (2)$$

如果对其位置的测量,譬如说,可以精确到 0.01μ ,则动量的不确定度 Δp 必须适合下式

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \approx \frac{10^{-34}}{10^{-8}} \text{ J}\cdot\text{s}/\text{m} = 10^{-26} \text{ J}\cdot\text{s}/\text{m} \quad (3)$$

故测不准关系在这种情况下实际上并没有施加任何限制,因为测量仪器实际上不可能以 10^{-8} 的相对精度测出动量.

用量子力学术语来说,这个尘埃微粒可用一个波包来描述,此波包的群速 $v = 10^{-5} \text{ m/s}$, 平均动量 $p = 10^{-18} \text{ J}\cdot\text{s}/\text{m}$. 但是,可以取这个波包的宽度 Δx 和动量的偏差 Δp 都十分微小以致可以忽略,于是波包的峰便标示尘埃微粒的位置而它的运动则和经典粒子的运动完全一样.

2. 微观体系

现在考虑原子中的电子. 在玻尔模型中,电子被当作经典粒子来描述,它的容许轨道由先验的量子化条件来规定. 例如电子的圆形轨道的半径 r 和它的动量 $p = mv$ 应适合下式:

$$pr = n\hbar \quad (4)$$

此处的 n 是一整数.

为了能够用经典术语来谈论电子的轨道,电子的位置和动量的不确定度就应分别远小于 r 和 p :

$$\Delta x \ll r \quad (5-a)$$

$$\Delta p \ll p \quad (5-b)$$

这就是说,应有

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \ll 1 \quad (6)$$

另一方面测不准关系为

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \geq \frac{\hbar}{rp} \quad (7)$$

如果按照(4)式,将(7)式右端的 rp 换为 $n\hbar$,则上列不等式成为

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \geq \frac{1}{n} \quad (8)$$

现在我们看到,除非 $n \gg 1$, (8)式和(6)式总是不相容的. 因此,测不准关系迫使我们放弃玻尔轨道的半经典图象.

参考文献和阅读建议:

Bohm (5, I), 第 5 章 § 14.

补充材料 C₁

测不准关系和原子的参数

测不准关系解除了玻尔轨道概念的全部物理上的真实性(参看补充材料 B₁)。我们以后(第七章)要研究氢原子的量子理论,在这里先来说明:怎样通过测不准关系去理解原子的稳定性,甚至简单地估算氢原子大小的数量级和它的基态能量。

我们来考虑在质子的库仑场中运动的一个电子,并且假定质子静止于坐标系的原点。当两粒子间的距离为 r 时,电子的势能为:

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (1)$$

式中 q 是电子电荷(与质子电荷异号)。我们令

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} = e^2 \quad (2)$$

假设电子的态由一个具有球对称性的波函数来描述,用 r_0 表示该函数的空间展延度(这个词表示:在两三倍 r_0 之外的地方,电子出现的几率实际上等于零),于是在这个态中势能的数量级为

$$V \approx -\frac{e^2}{r_0} \quad (3)$$

为了使 V 尽可能低,必须使 r_0 尽可能小,也就是说,仅在质子附近波函数才有显著的值。

当然,我们还要同时考虑动能。正是在这里显示出测不准原理的作用:实际上,如果电子局限在线度为 r_0 的区域中,那么,其动量的不确定度 Δp 的数量级至少是 \hbar/r_0 。换句话说,即使平均动量为零,对应于上述状态的动能 T 也不等于零,而是:

$$T \geq T_{\min} = \frac{1}{2m} (\Delta p)^2 \approx \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \quad (4)$$

如果为了降低势能而减小 r_0 ,那么(4)式中的最小动能将增大。

因此,要想不违反测不准关系,最小的总能量应是函数

$$E_{\min} = T_{\min} + V = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} - \frac{e^2}{r_0} \quad (5)$$

的极小值。得到极小值的条件是

$$r_0 = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (6)$$

极小值为

$$E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \quad (7)$$

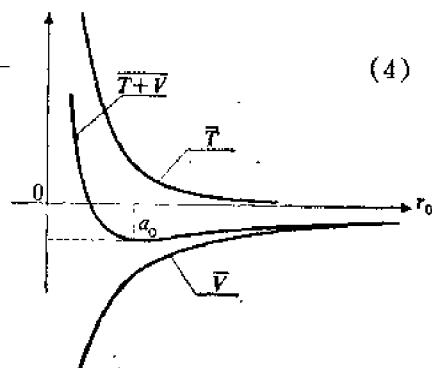


图 1-11

氢原子的势能 \bar{V} 、动能 \bar{T} 及总能 $(\bar{T} + \bar{V})$ 随 r_0 (波函数的空间展延度) 变化的情况。函数 \bar{T} 与 \bar{V} 沿相反的方向变化,因而总能有一极小值, r_0 的对应值 a_0 给出了氢原子大小的数量级。

(6)式也就是利用玻尔模型求得的第一轨道半径，而(7)式正确地给出了氢原子的基态能量量（参看第七章：基态波函数实际上是 e^{-r/a_0} ）。这种数量上的一致不过是巧合而已，因为我们所考虑的仅仅是数量级。尽管如此，前面的计算还是揭示了一个重要的物理观念：由于测不准关系的限制，波函数的空间展延度越小，电子的动能就越大；而原子的基态则是动能与势能折衷的结果。

我们还要强调一个事实：以测不准关系为基础的这种折衷与我们在经典力学中所指望的那种折衷是完全不相同的。事实上，假设电子在半径为 r_0 的经典圆形轨道上运动，它的势能应为：

$$V_{el} = -\frac{e^2}{r_0} \quad (8)$$

令静电力等于离心力①便得到对应的动能：

$$\frac{e^2}{r_0^2} = m \frac{v^2}{r_0} \quad (9)$$

此式给出：

$$T_{el} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \quad (10)$$

于是总能应为：

$$E_{el} = T_{el} + V_{el} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \quad (11)$$

就能量而言，最稳定的情况出现在 $r_0=0$ 时，但这时结合能就成为无穷大了。我们可以说，正是依靠测不准关系，人们才理解了原子的稳定存在。

参考文献和阅读建议

Feynman III (1.2), § 2-4. 应用于分子的同样的讨论，见 Schiff (1.18) § 49 的第一段。

补充材料 D

说明测不准关系的一个实验

在第一章 § A-2 中分析过的杨氏双狭缝实验，使我们得到这样的结论：一方面为了解释所观察到的现象，光的波动性和粒子性都是不可少的；另一方面，要确定每一个光子通过哪一条狭缝，而且这样做时又不致破坏干涉图，这是不可能的；在这种意义上，它们似乎又是互相排斥的。因此，我们有时说波动性和粒子性是并协的。

为了说明并协性和测不准关系是怎样密切相关的，我们再回到杨氏双狭缝实验上来。若要试图否定并协性这个概念，我们可以将实验装置想象得比以前的更巧妙一些（在第一章中我们曾设想在狭缝后面安置光电倍增管）。下面我们将分析这类装置中的一种。

假定已开有两条狭缝的障板可以在其自身的平面内垂直地运动，因此传递给它的动量的垂直分量是可以测量出来的。我们来考查（图 1-12）投射到屏 \mathcal{P} 上 M 点处的一个光子（为简单起

① 其实，经典电磁学理论已经指出，一个被加速的电子发出辐射，这一点就已经否定了稳定轨道的存在。

见,假设光源 S 在无限远处).这个光子在穿过障碍板 \mathcal{D} 时其动量有所改变,根据动量守恒原理,动量的改变量应被障碍板所吸收.但是,传递给障碍板 \mathcal{D} 的动量与光子的路径有关,其值视光子通过狭缝 F_1 还是 F_2 而为

$$p_1 = -\frac{\hbar v}{c} \sin \theta_1 \quad (1)$$

或

$$p_2 = -\frac{\hbar\nu}{c} \sin \theta_2 \quad (2)$$

($\frac{hv}{c}$ 是光子的动量, θ_1 及 θ_2 分别为 F_1M 及 F_2M 与入射方向的夹角).

设想光子一个一个地到达,逐渐在屏 β 上形成干涉图。对于每一个光子我们都测出障碍板 $\beta\beta$ 所得到的动量,据此就可以判断该光子通过的是哪个光子通过的是哪条狭缝又能在屏上持续地观察到

其实，根本就不是这么一回事。我们将会发现，采用这套装置根本就看不到什么干涉条纹。上述推理的错误在于：我们假设了只有光子才具有量子特性。实际上，不应忘记，量子力学同样适用于障板 \mathcal{S} （宏观物体）。如果要知道一个光子通过哪条狭缝，那么，障板 \mathcal{S} 的垂直动量的不确定度 Δp 就必须充分小，这样我们才能测量 p_1 与 p_2 之差：

$$\Delta p \ll |p_z - p_{\bar{z}}| \quad (3)$$

但是根据测不准关系,这时确定障板 \mathcal{D} 的位置就只能精确到下式中的 Δx :

$$\Delta x \geq -\frac{\hbar}{|p_2 - p_1|} \quad (4)$$

若用 a 表示两狭缝间的距离, 用 d 表示 \odot 与屏 \mathcal{E} 间的距离, 并设 θ_1 和 θ_2 很小(即 $\frac{d}{a} \gg 1$), 则有
(图1-12);

$$\begin{aligned}\sin \theta_1 &\approx \theta_1 \approx \frac{x - a/2}{d} \\ \sin \theta_2 &\approx \theta_2 \approx \frac{x + a/2}{d}\end{aligned}\quad (5)$$

(x 表示光子在屏 σ 上之冲击点 M 的位置). (1), (2) 两式给出

$$|p_2 - p_1| \approx \frac{h\gamma}{c} |\theta_2 - \theta_1| \approx \frac{h}{\lambda} \frac{a}{d} \quad , \quad , \quad (6)$$

其中 $\lambda = \frac{c}{v}$ 是光的波长。将这个结果代入(4)式，便得到

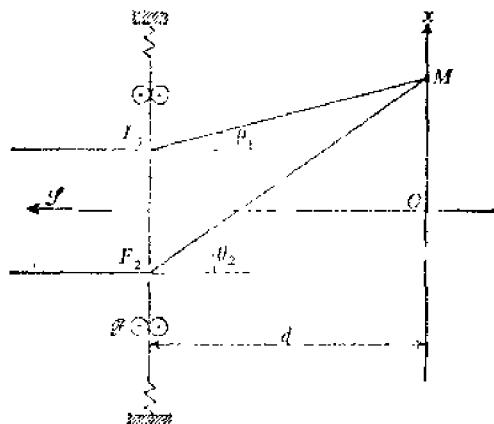


图 1-12

装置的简图, 其中 \mathfrak{M} 是一个可动的障碍板, 在光子通过以前及以后它的动量都能测出, 以便推知光子在到达屏上的 M 点以前通过的是狭

$$\Delta x \geq \frac{\lambda d}{a} \quad (7)$$

但 $\lambda d/a$ 正是我们希望在屏幕上出现的干涉条纹的间隔。如果确定两条狭缝 F_1 和 F_2 的垂直位置时，其不确定度已超过了干涉条纹的间隔，那就不可能观察到干涉图了。

上面的讨论表明，不可能建立适用于光但不适用于实物体系的量子理论而又不陷入严重的矛盾。例如，在上面的例子中，如果确实可以把障板看作经典的实物体系，那么就否定了光的两个方面的并协性，从而也就否定了辐射的量子理论。反之，只能适用于实物的量子理论也将遇到类似的困难。于是为了使整个理论协调一致，就必须将量子概念应用于一切物理体系。

参考文献和阅读建议

Bohm(5.1), 第5, 6章; Messiah(1.17)第IV章 § III; Schiff(1.18) § 4; 还可参看 Bohr(5.7) 以及 Jammer(5.12)第4, 5章。

补充材料 E₁

关于二维波包的简单讨论

1. 引言
2. 角向弥散和横向扩展
3. 讨论

1. 引言

在第一章的 § C-2 里，我们讨论过一维波包的形状，这种波包是沿同一方向传播的所有平面波叠加的结果[公式(C-7)]。如果这个传播方向就是 Ox 轴的方向，则所得函数与 y, z 无关，这种波包在 Ox 方向上的宽度是有限的，但在垂直方向上不受限制，即在平行于 yOz 的平面上该函数的值相同。

下面我们要考察另一种简单的波包：参与叠加的那些平面波的波矢量都是共面的，它们的模实际上相等，但方向却有微小的差异。我们的目的是要说明：在垂直于平均波矢量的方向上，波包是怎样受到角向弥散的限制的。

在第一章的 § C-2 里，研究了一维波包中三个特定平面波的叠加，通过研究这个问题，我们懂得了现象的实质，特别是知道了如何推导第一章的基本关系式(C-18)。下面我们仍然只讨论这种简化的模型。在这里得到的结果同样可以用第一章中的方法加以推广(还可参看补充材料 F₁)。

2. 角向弥散和横向扩展

我们来考虑三个平面波，它们的波矢量 \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 和 \mathbf{k}_3 都已画在图1-13 中：三个波矢量都在 xOy 平面上， \mathbf{k}_1 沿 Ox 轴； \mathbf{k}_2 , \mathbf{k}_3 相对于 \mathbf{k}_1 为对称，并与它相交成微小角度 $\Delta\theta$ ；此外， \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 及 \mathbf{k}_3 在 Ox 轴上的投影是相等的：

$$k_{1x} \approx k_{2x} = k_{3x} \approx |\mathbf{k}_1| = k \quad (1)$$

三个波矢量的模只差 $\Delta\theta$ 的一个二次项，可以略去不计。它们在 Oy 轴上的分量为

$$\begin{cases} k_{1y}=0 \\ k_{2y}=-k_{3y} \approx k\Delta\theta \end{cases} \quad (2)$$

象在第一章 § C-2 中一样, 我们取振幅 $g(\mathbf{k})$ 为实函数并使它满足关系

$$g(\mathbf{k}_2) = g(\mathbf{k}_3) \approx \frac{1}{2}g(\mathbf{k}_1) \quad (3)$$

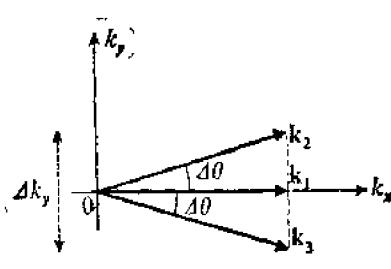


图 1-13

三个平面波的波矢量 \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 及 \mathbf{k}_3 的相对关系。
我们将把这三个波叠加起来构成一个二维波包。

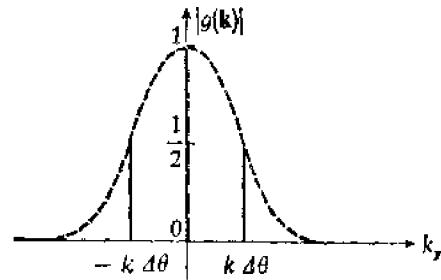


图 1-14

为 k_y 选定的三个值使我们能够定性地了解, 当 k_y 变化时, 具有峰值的函数 $|g(\mathbf{k})|$ 的大概情况。

这个模型概略地表示一种更为复杂的情况, 即按第一章(C-6)式那样叠加而获得的真实的波包。它具有下述特点: 所有的波矢量都垂直于 Oz 轴, 而在 Ox 轴上的投影彼此相等(只有在 Oy 轴上的分量会变化); 函数 $|g(\mathbf{k})|$ 随唯一的自变量 k , 而变化的规律见图1-14, 图中曲线的宽度 Δk_y 与角向弥散 $2\Delta\theta$ 之间有一个很简单的关系:

$$\Delta k_y = 2k\Delta\theta \quad (4)$$

将上面定义的这三个波叠加起来, 得到

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= \sum_{i=1}^3 g(\mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \\ &= g(\mathbf{k}_1) \left[e^{ikx} + \frac{1}{2} e^{i(kx+k\Delta\theta_y)} + \frac{1}{2} e^{i(kx-k\Delta\theta_y)} \right] \\ &= g(\mathbf{k}_1) e^{ikx} [1 + \cos(k\Delta\theta_y)] \end{aligned} \quad (5)$$

(这个结果与 z 无关, 所以我们称它为二维波包)。

为了理解所发生的过程, 可以利用图1-15, 图上画出了三个波中每一个的相位差为 2π 的诸等相面。函数 $|\psi(x, y)|$ 在 $y=0$ 时达到极大值, 这就是说, 在 Ox 轴上三个波是相长干涉的。离开了这条轴线, $|\psi(x, y)|$ 便逐渐减小(三个波在相位上的差异逐渐增大), 若将 $|\psi(x, y)|$ 减小到零时的 y 记作 $\pm \frac{\Delta y}{2}$, 则 Δy 由

$$\cos\left(k\Delta\theta \frac{\Delta y}{2}\right) = -1 \quad (6)$$

给出, 也就是

$$k\Delta\theta \Delta y = 2\pi \quad (7)$$

这时(\mathbf{k}_2)和(\mathbf{k}_3)这两个波的相位恰与(\mathbf{k}_1)那个波的相位相反(图 1-15)。利用(4)式,可以将(7)式改写成类似于第一章(C-11)式的形式:

$$\Delta y \cdot \Delta k_y = 4\pi \quad (8)$$

由此可见,波矢量的角向弥散限制了波包的横向扩展,这种限制在数量上便表现为测不准关系式[(7)式和(8)式]。

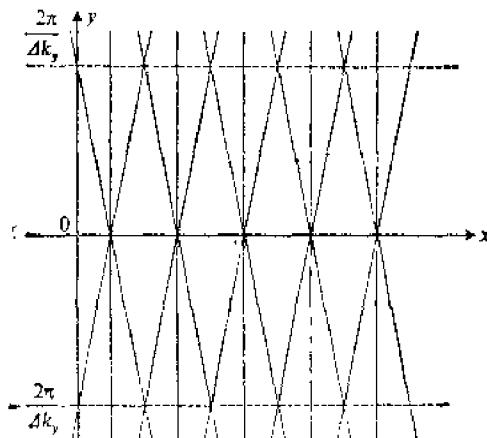


图 1-15

三个波的等相面(这三个波的波矢量已绘于图 1-13);在 $y=0$ 处这些波的相位相同,但在 $y=\pm 2\pi/\Delta k_y$ 处,它们相消干涉。

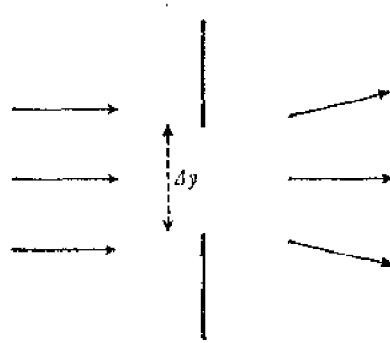


图 1-16

减小不确定度 Δy ,则入射波在单狭缝上的衍射将使不确定度 Δk_y 增大。

3. 讨论

现在考虑沿 Ox 轴传播的一个平面波,其波矢量为 \mathbf{k} ,若试图在垂直于 Ox 轴的方向上限制波的扩展,就一定会引起角向弥散,也就是说,一定会使平面波变成与上述情况相似的波包。

例如,设想在平面波的途中插入一个屏,其上开着一条宽度为 Δy 的狭缝,于是便产生了衍射波(参看图 1-16)。我们知道,衍射图的角宽度决定于

$$2\Delta\theta \approx 2 \frac{\lambda}{\Delta y} \quad (9)$$

式中 $\lambda=2\pi/|\mathbf{k}|$ 是入射波的波长。于是我们又回到了前面所说的情况,因为(7),(9)两式是完全一样的。

补充材料 F₁

一维问题和三维问题之间的关系

1. 三维波包
 - a. 简单情况
 - b. 一般情况
2. 一维模型的合理性

经典粒子或量子粒子在其中运动的空间当然是三维的。正因为如此,我们在第一章中列出的

薛定谔方程(D-1)是关于波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 的方程, 这个函数依赖于 \mathbf{r} 的三个分量 x, y, z . 可是在这一章, 我们却一再使用只涉及一个变量 x 的一维模型, 而没有认真研究这种模型是否合理. 因此, 这篇材料有两个目的: 首先(§1), 将第一章 §C 中的结果推广到三维情况; 然后(§2), 说明在某些情况下, 怎样严格证明一维模型的合理性.

1. 三维波包

a. 简单情况

我们首先考虑符合下述两个假设的简单情况:

(1) 波包是自由的 [$V(\mathbf{r}) \equiv 0$], 因此可以将它写成第一章(C-6)式的形式

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t]} d^3k \quad (1)$$

(2) 此外, 函数 $g(\mathbf{k})$ 的形式为

$$g(\mathbf{k}) = g_1(k_x) \times g_2(k_y) \times g_3(k_z) \quad (2)$$

重新写出 $\omega(\mathbf{k})$ 的表示式

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3)$$

将(2)式和(3)式代入(1)式后, 关于 k_x, k_y 及 k_z 的三个积分可以分开, 于是得到

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_1(x, t) \times \psi_2(y, t) \times \psi_3(z, t) \quad (4)$$

其中

$$\begin{cases} \psi_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(k_x) e^{i[k_x x - \omega(k_x)t]} dk_x \\ \omega(k_x) = \frac{\hbar k_x^2}{2m} \end{cases} \quad (5)$$

关于 $\psi_2(y, t)$ 及 $\psi_3(z, t)$ 也有类似的式子.

$\psi_1(x, t)$ 恰好具有一维波包的形式. 在这种特殊情况下, 按照(4)式, 三个一维波包的乘积就是 $\psi(\mathbf{r}, t)$, 而这三个波包的演变则是各自独立的.

b. 一般情况

在一般情况下, 势 $V(\mathbf{r})$ 为任意函数, 公式(1)不再成立. 这时有必要引入函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的三维傅里叶变换 $g(\mathbf{k}, t)$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3k \quad (6)$$

我们不妨认为函数 $g(\mathbf{k}, t)$ 对 t 的依赖关系[涉及 $V(\mathbf{r})$]可以是任意的. 此外, 一般说来, 没有理由把 $g(\mathbf{k}, t)$ 写成象(2)式那样的乘积. 为了推广第一章 §C-2 中的结果, 我们把这个函数对 \mathbf{k} 的依赖关系假设为: $|g(\mathbf{k}, t)|$ (在指定的时刻 t) 是这样一个函数, 它在 \mathbf{k} 非常靠近 \mathbf{k}_0 的那些点有显著的峰值; 一旦矢量 \mathbf{k} 的末端离开中心在 \mathbf{k}_0 , 棱长为 $\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z$ 的区域 D_k , 它便可以忽略. 和前面一样, 我们写出

$$g(\mathbf{k}, t) = |g(\mathbf{k}, t)| e^{i\alpha(\mathbf{k}, t)} \quad (7)$$

于是由矢量 \mathbf{k} 决定的波的相位便可写作

$$\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \alpha(\mathbf{k}, t) + k_x x + k_y y + k_z z \quad (8)$$

我们可以仿照第一章 § C-2 那样进行推理。首先，当 \mathbf{k} 的末端都在 D_k 内的所有那些波的相位实际上相同时，也就是说，当 ξ 在 D_k 内变化很小时，波包呈现极大值。在一般情况下，我们可以将 $\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ 在 \mathbf{k}_0 附近展开，函数在 \mathbf{k}_0 与 \mathbf{k} 之间的改变量（限于一级小量 $\delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ）为：

$$\begin{aligned} \delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) &\approx \delta k_x \left[\frac{\partial}{\partial k_x} \xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} + \delta k_y \left[\frac{\partial}{\partial k_y} \xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \\ &+ \delta k_z \left[\frac{\partial}{\partial k_z} \xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \end{aligned} \quad (9)$$

写成简洁的形式^①并利用(8)式，此式成为

$$\begin{aligned} \delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) &\approx \delta\mathbf{k} \cdot [\nabla_{\mathbf{k}} \xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \\ &\approx \delta\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} + [\nabla_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}, t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}] \end{aligned} \quad (10)$$

从(10)式可以看出，如果

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_M(t) = -[\nabla_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}, t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (11)$$

则函数 $\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ 在区域 D_k 内的改变量将为极小值。我们已经说过，在这些条件下， $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ 具有极大值；因此，(11)式决定了波包中心的位置 $\mathbf{r}_M(t)$ ，这个公式也就是第一章(C-15)式在三维情况下的推广。

在多大的区域 D_r （中心点在 \mathbf{r}_M 处，棱长为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ ）内，表示波包的函数(6)才具有显著的数值呢？如果波矢量 \mathbf{k} 各不相同的那些波因干涉而相消，也就是说，如果 $\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ 在区域 D_k 中的改变量与 2π 同数量级（粗略地说，与 1 弧度同数量级），则 $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ 就远小于 $|\psi(\mathbf{r}_M, t)|$ 。令 $\delta\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_M$ ，并注意到(11)式，便可将(10)式写作

$$\delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \approx \delta\mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{r} \quad (12)$$

于是，根据条件 $\delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \gtrsim 1$ ，立即得到 D_r 的大小和 D_k 的大小之间的关系

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta k_x \gtrsim 1 \\ \Delta y \cdot \Delta k_y \gtrsim 1 \\ \Delta z \cdot \Delta k_z \gtrsim 1 \end{cases} \quad (13)$$

又因为 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ，由此便立即得到海森伯测不准关系式：

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \gtrsim \hbar \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim \hbar \end{cases} \quad (14)$$

这些不等式就是第一章的(C-23)式在三维情况下的推广。

最后，我们指出：求(11)式对 t 的导数便可得到波包的群速度：

$$\mathbf{V}_g = -\frac{d}{dt} [\Delta_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}, t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (15)$$

^① 记号 ∇ 表示“梯度”，按定义， $\nabla f(x, y, z)$ 是一个矢量，其分量是 $\partial f / \partial x, \partial f / \partial y, \partial f / \partial z$ 。 $\nabla_{\mathbf{k}}$ 中的下标 \mathbf{k} 是表示应分别对 k_x, k_y 及 k_z 求导数，如(9)式中那样。

在自由波包[但不一定满足(2)式]的特殊情况下, 我们有:

$$\alpha(\mathbf{k}, t) = \alpha(\mathbf{k}, 0) - \omega(\mathbf{k})t \quad (16)$$

这里的 $\omega(\mathbf{k})$ 由(3)式定义, 于是公式(15)给出

$$\mathbf{V}_\alpha = [\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} \quad (17)$$

这就是第一章(C-31)式的推广.

2. 一维模型的合理性

在第一章 § D-1 中我们已经看到, 如果势与时间无关, 就可以使薛定谔方程中的时间变量与空间变量分离开, 从而导致本征值方程(D-8). 下面我们来说明, 在某些情况下, 怎样将这种方法推进一步, 并将(D-8)式中的变量 x, y, z 也分离开来.

假设势能 $V(\mathbf{r})$ 可以写作:

$$V(\mathbf{r}) = V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad (18)$$

我们要问: 本征值方程(D-8)是否具有下列形式的解:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x) \times \varphi_2(y) \times \varphi_3(z) \quad (19)$$

仿照第一章(§ D-1-a)中阐述的方法进行推导, 可以证明, 要得到上述形式的解, 必须有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_1(x) \right] \varphi_1(x) = E_1 \varphi_1(x) \quad (20)$$

以及将 x 换成 y (或 z), 将 V_1 换成 V_2 (或 V_3), 将 E_1 换成 E_2 (或 E_3) 而得到的另外两个类似的式子. 此外, 还必须有关系

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (21)$$

方程(20)形式上和(D-8)式一样, 不过是一维的; 变量 x, y, z 已经被分离.^①

如果粒子的势能 $V(\mathbf{r})$ 只依赖于 x , 情况会怎样呢? 这时可以将 $V(\mathbf{r})$ 写作(18)式的形式, 不过 $V_1 = V$ 而 $V_2 = V_3 = 0$. 形如方程(20)的关于 y 及 z 的两个方程对应于在第一章 § C-1 中研究过的情况, 即一维空间的自由粒子; 这两个方程的解是平面波 $e^{ik_y y}$ 及 $e^{ik_z z}$. 于是剩下的事情就只是解方程(20)了, 而这本身也是一个一维问题; 不过, 在三维空间中运动的粒子的总能量现在是

$$E = E_1 + \frac{\hbar^2}{2m} [k_y^2 + k_z^2] \quad (22)$$

于是可以看出, 在第一章中研究过的—维模型实际上对应于在只依赖于 x 的三维势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动的粒子; $\varphi_2(y), \varphi_3(z)$ 这两个解很简单, 它们分别对应于“沿 Oy 方向自由的”粒子和“沿 Oz 方向自由的”粒子. 我们一直着重研究只与 x 有关的方程, 原因就在这里.

^① 可以证明(参看第二章 § F-4-a-β), 若 $V(\mathbf{r})$ 具有(18)式的形式, 则本征值方程(D-8)的一切解都是此处得到的解的线性组合.

补充材料 G₁

一维高斯型波包： 波包的扩展

1. 高斯型波包的定义
2. Δx 和 Δp 的计算：测不准关系式
3. 波包的演变
 - a. $\psi(x, t)$ 的计算
 - b. 波包移动的速度
 - c. 波包的扩展

在这篇材料中，我们要研究一个特殊的一维自由波包，它的函数 $g(k)$ 是高斯型的。这个例子的意义在于：对于这个波包，我们可以将精确的计算进行到底。因此，就这种特殊情况，我们首先可以证明在第一章 § C 中提到过的波包的那些性质，然后再利用这些性质去研究波包的宽度随时间的演变，并揭示波包随时间而扩展的现象。

1. 高斯型波包的定义

在一维模型中，我们考虑一个自由粒子 [$V(x) \equiv 0$]，它的波函数在 $t=0$ 时的形式为

$$\psi(x, 0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx} dk \quad (1)$$

这个波包可以由很多象 e^{ikx} 这样的平面波叠加而成，各平面波前面的系数是

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} g(k, 0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} \quad (2)$$

这对应于一个中心在 $k=k_0$ 处的高斯函数（还乘上一个使波函数归一化的数值系数）。因此，我们说(1)式表示的波包是高斯型的。

在后面的计算中，我们将一再遇到下列形式的积分

$$I(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2} d\xi \quad (3)$$

其中 α 和 β 都是复数 [为使积分(3)收敛，必须取 $\operatorname{Re}\alpha^2 > 0$]。用留数方法可以证明这个积分与 β 无关，即

$$I(\alpha, \beta) = I(\alpha, 0) \quad (4)$$

而且可以证明，若满足条件 $-\frac{\pi}{4} < \operatorname{Arg}\alpha < +\frac{\pi}{4}$ （只要 $\operatorname{Re}\alpha^2 > 0$ ，这个条件总是可以满足的），

$I(\alpha, 0)$ 便可由下式给出：

$$I(\alpha, 0) = \frac{1}{\alpha} I(1, 0) \quad (5)$$

所以只要计算 $I(1, 0)$ 就行了。按照经典的方法，利用极坐标计算 xOy 平面上的二重积分，便得到

$$I(1, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} \quad (6)$$

从而得到: 当 $-\frac{\pi}{4} < \text{Arg } \alpha < +\frac{\pi}{4}$ 时,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \quad (7)$$

现在来计算 $\psi(x, 0)$. 为此, 将(1)式的指数中含有 k 的项归并一下, 写成下列形式的完全平方:

$$-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2 + ikx = -\frac{a^2}{4}\left[k - k_0 - \frac{2ix}{a^2}\right]^2 + ik_0x - \frac{x^2}{a^2} \quad (8)$$

于是便可以利用(7)式算出:

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} \cdot e^{ik_0x} e^{-x^2/a^2} \quad (9)$$

于是我们又证明了高斯型函数的傅里叶变换还是高斯型函数(参看附录 I).

因此, 在 $t=0$ 时, 粒子的几率密度由下式给出

$$|\psi(x, 0)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \cdot e^{-2x^2/a^2} \quad (10)$$

表示 $|\psi(x, 0)|^2$ 的曲线就是经典的钟型曲线. 波包的中心 [$|\psi(x, 0)|^2$ 的极大值] 位于点 $x=0$ 处. 如果应用第一章的普遍公式(C-16)来计算, 我们仍然应该得到这个结果, 因为在这个特例中 $g(k)$ 是实函数.

2. Δx 和 Δp 的计算; 测不准关系式

研究高斯函数 $f(x) = e^{-x^2/b^2}$ 时, 为方便起见, 将它的宽度明确规定为

$$\Delta x = \frac{b}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

当 x 从 0 变到 $\pm \Delta x$ 的时候, 函数的值缩小为原来的 \sqrt{e} 分之一; 这种规定虽是任意的, 但却有一个优点, 就是它与变量 x 的“方均根偏差”一致(参看第三章 § C-5).

按照这个规定, 可以算出(10)式中的波包的宽度 Δx 是:

$$\Delta x = \frac{a}{2} \quad (12)$$

由于 $|g(k, 0)|^2$ 也是一个高斯型函数, 可以用同样的方法计算它的宽度 Δk , 结果得到

$$\Delta k = \frac{1}{a} \quad (13-a)$$

或写作:

$$\Delta p = \frac{\hbar}{a} \quad (13-b)$$

从而得到

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (14)$$

这个结果与海森伯测不准关系是完全一致的。

3. 波包的演变

a. $\psi(x, t)$ 的计算

为了计算 t 时刻的波函数 $\psi(x, t)$, 只需利用第一章的普遍公式(C-6), 它给出自由粒子的波函数; 我们得到:

$$\psi(x, t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx - \omega(k)t} dk \quad (15)$$

其中 $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ (自由粒子的色散关系)。我们将会看到, 在 t 时刻, 波包仍保持为高斯型的。实际上, 和前面一样, 将指数中与 k 有关的项归并一下, 组成完全平方, 再利用(7)式, 便可将(15)式变为

$$\psi(x, t) = \left(\frac{2a^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{e^{ix}}{\left(a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}\right)^{1/4}} e^{ik_0 x} \exp\left\{-\frac{\left[x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right]^2}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}\right\} \quad (16-a)$$

其中 φ 是与 x 无关的实数;

$$\varphi = -\theta - \frac{\hbar k_0^2 t}{2m} \quad \text{而} \quad \tan 2\theta = \frac{2\hbar t}{ma^2} \quad (16-b)$$

我们再计算 t 时刻粒子的几率密度 $|\psi(x, t)|^2$, 结果是

$$|\psi(x, t)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}}} \exp\left\{-\frac{2a^2 \left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}}\right\} \quad (17)$$

现在来证明, 波包的模方 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx$ 与时间无关(在第三章中, 我们将会看到, 这个性质来源于粒子的哈密顿算符的厄密性)。为此, 我们本来可以再次利用(7)式去求(17)式从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分。但是, 这个计算可以大为简化, 我们只需注意: 由(15)式可以看出, $\psi(x, t)$ 的傅里叶变换就是

$$g(k, t) = e^{-i\omega(k)t} g(k, 0) \quad (18)$$

显然, $g(k, t)$ 和 $g(k, 0)$ 具有相同的模方, 可是贝塞尔-巴塞瓦等式表明, 正如 $\psi(x, 0)$ 和 $g(k, 0)$ 具有相同的模方一样, $\psi(x, t)$ 和 $g(k, t)$ 也具有相同的模方。据此便可推断 $\psi(x, t)$ 和 $\psi(x, 0)$ 具有相同的模方。

b. 波包移动的速度

从(17)式可以看出, 几率密度 $|\psi(x, t)|^2$ 也是一个高斯型函数, 它的中心在 $x = V_0 t$ 处, 速度 V_0 由下式给出

$$V_0 = \frac{\hbar k_0}{m} \quad (19)$$

这正是第一章中表示群速度 V_g 的一般公式(C-32)所预示的结果。

c. 波包的扩展

再回到公式(17), 根据定义[(11)式], 波包在 t 时刻的宽度 $\Delta x(t)$ 应为:

$$\Delta x(t) = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}} \quad (20)$$

由此可见(参看图 1-17), 波包的演变并不只是以速率 V_0 移动, 它的形状也在变化。当 t 从 $-\infty$ 增加到 0 时, 波包的宽度不断减小, 以致在 $t=0$ 时减到最小; 然后宽度便随着 t 的增大而不断增大(波包在扩展)。

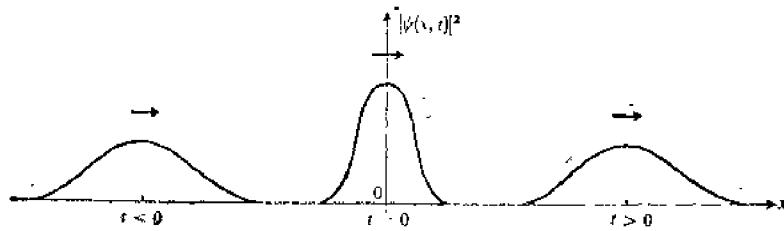


图 1-17

当 t 为负值时, 高斯型波包在前进中宽度逐渐变小。在 $t=0$ 时, 变成一个“最窄的”波包, 这时 Δx 和 Δp 的乘积等于 $\frac{\hbar}{2}$ 。当 $t>0$ 时, 波包又在前进中扩展开来。

从(17)式还可以看出, 波包的高度也在变化, 不过与宽度变化的趋势相反, 从而使 $\psi(x, t)$ 的模方保持不变。

函数 $g(k, t)$ 的性质则完全不同, 这是因为[参看(18)式]:

$$|g(k, t)| = |g(k, 0)| \quad (21)$$

因此, 波包的平均动量 ($\hbar k_0$) 及其动量弥散 ($\hbar \Delta k$) 都不随时间而变。在后面(参看第三章) 我们将会看到, 这个结果的原因在于: 自由粒子的动量是一个运动常量, 从物理上看这是很清楚的, 因为自由粒子不会遭遇任何障碍, 所以动量的分布也就不会改变。

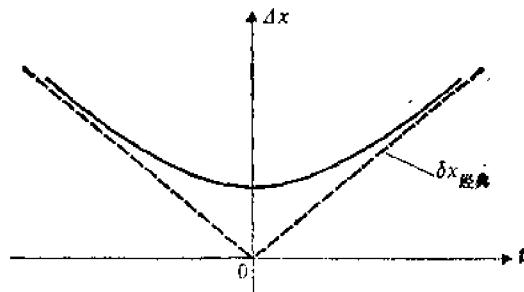


图 1-18

图 1-17 中波包的宽度 Δx 随时间变化的情况。 t 很大时, Δx 接近于一群经典粒子的位置弥散 δx_{cl} , 这群粒子在 $t=0$ 时一起从 $x=0$ 点出发, 它们的速度弥散是 $\frac{\Delta p}{m}$ 。

由于存在着动量的弥散 $\Delta p = \hbar \Delta k = \hbar/a$, 确定粒子的速度就只能精确到 $\Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{\hbar}{ma}$ 。我们设想一群经典粒子, 在 $t=0$ 时, 它们从 $x=0$ 点出发, 速度的弥散为 Δv ; 到了时刻 t , 这些粒子的

位置的弥散将是 $\delta x_{ct} = \Delta v |t| = \frac{\hbar}{ma} |t|$ ；这种弥散是随 t 线性增大的，如图 1-18 所示，在同一图中，

还画出 $\Delta x(t)$ 随时间变化的曲线，当 t 趋向无穷大时， $\Delta x(t)$ 与 δx_{ct} 实际上是重合的[对应于 δx_{ct} 的直线就是对应于 $\Delta x(t)$ 的双曲线单支的渐近线]。因此我们可以说，当 t 很大时，可以对宽度 Δx 作出准经典的解释。反之， t 越是接近于 0， $\Delta x(t)$ 的值与 δx_{ct} 的值的差别就越大。实际上，一个量子粒子必须时时满足海森伯测不准关系式 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ ，现在 Δp 是固定的，这个不等式便确定了 Δx 的下限。这一点可以从图 1-18 看出。

附注

- (i) 自由波包的扩展是一个普遍现象，并不限于这里所研究的特殊情况。可以证明，对于一个任意的自由波包，其宽度随时间变化的趋势仍如图 1-18 所示（参看补充材料 LIII 中的练习 4）。
- (ii) 在第一章中，经过简单的推理，我们便在(C-17)式中得到了 $\Delta x \cdot \Delta k \approx 1$ ，当时并没有对 $g(k)$ 提出什么特殊的假定，只说 $g(k)$ 具有宽度为 Δk 的峰，它的形状绘于图 1-3（实际上也就是这篇补充材料所说的情况），那么，譬如就高斯型波包来说，在 t 很大时，为什么竟然得到不等式 $\Delta x \Delta k \gg 1$ 呢？

当然，这只是一个表面上的矛盾。在第一章中，为了得到 $\Delta x \Delta k \approx 1$ ，我们曾在(C-13)式中假设 $g(k)$ 的辐角 $\alpha(k)$ 在 Δk 的范围内可以近似地取为线性函数。因此，我们就在暗中引入了这样的补充假设：非线性项在 Δk 的范围内对 $g(k)$ 的相位几乎没有贡献。例如，关于 $(k - k_0)$ 的二次项，应该设

$$\Delta k^2 \left[\frac{d^2\alpha}{dk^2} \right]_{k=k_0} \ll 2\pi \quad (22)$$

反之，如果在 Δk 的范围内，相位 $\alpha(k)$ 不能用误差甚小 $< 2\pi$ 的线性函数来近似地表示，而继续按第一章的过程推算下去，实际上，我们将会发现波包应比(C-17)式所预示的更宽。

对于这篇材料所研究的高斯型波包，我们有 $\Delta k \approx \frac{1}{a}$ 及 $\alpha(k) = -\frac{\hbar k^2 t}{2m}$ ；因而条件(22)可以写作

$$\left(\frac{1}{a}\right)^2 \frac{\hbar t}{m} \ll 2\pi；根据(20)式，可以证明，只要这个条件得以满足，乘积 $\Delta x \cdot \Delta k$ 便近似地等于 1。$$

补充材料 H₁

一维方形势中粒子的定态

1. 定态波函数 $\varphi(x)$ 的行为
 - a. 势能为常数的区域
 - b. $\varphi(x)$ 在势能的间断点处的行为
 - c. 计算的步骤
2. 一些简单情况的研究
 - a. 势阱
 - b. 势垒
 - c. 束缚态；方势阱

在第一章（参看 § D-2）中，我们已经看到，研究一个粒子在“方形势”中的运动是很有意义的：势函数在 x 取某些值时发生跃变所引起的效应纯粹是量子性的。我们曾通过光学类比推测过粒子的定态波函数的形状，这种类比使我们很容易理解这些新的物理效应是怎样产生的。

在这篇材料里, 我们介绍定量地计算粒子定态的步骤; 给出一些简单情况下的计算结果, 并对这些结果的物理含义进行讨论。但我们只讨论一维模型(参看补充材料 F.)。

1. 定态波函数 $\varphi(x)$ 的行为

a. 势能为常数的区域

在方形势中, $V(x)$ 在空间的某些区域内为常数 [$V(x) = V$]。在这样的区域中, 第一章的方程 (D-8) 可以写作:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi(x) = 0 \quad (1)$$

我们分别讨论下面几种情况:

(i) $E > V$

引入由下式所定义的正常数 k :

$$E - V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

于是方程(1)的解为

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + A' e^{-ikx} \quad (3)$$

式中 A 及 A' 为复常数。

(ii) $E < V$

这个条件所表示的空间区域是经典力学规律禁止粒子进入的区域。此时我们引入由下式定义的正常数 ρ :

$$V - E = \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} \quad (4)$$

于是方程(1)的解为

$$\varphi(x) = B e^{\rho x} + B' e^{-\rho x} \quad (5)$$

式中 B 及 B' 是复常数。

(iii) $E = V$

在这种特殊情况下, $\varphi(x)$ 是 x 的线性函数。

b. $\varphi(x)$ 在势能的间断点处的行为

在势能 $V(x)$ 的间断点 $x = x_1$ 处, 波函数的行为如何? 我们可能会臆断波函数在这里具有奇异性, 譬如说, 它也是间断的。这一段的目的就是要说明情况并不是这样的; 在点 $x = x_1$ 处, $\varphi(x)$ 和 $d\varphi/dx$ 仍然连续, 不连续的只是二阶导数 $d^2\varphi/dx^2$ 。

我们试图说明这个性质, 而不予以严格证明。为此, 我们提醒一下(参看第一章 § D-2-a): 应当将方形势看作函数 $V_\epsilon(x)$ 在 $\epsilon \rightarrow 0$ 时的极限, 这个函数在区间 $[x_1 - \epsilon, x_1 + \epsilon]$ 外等同于 $V(x)$, 在此区间内是连续的。现在来考虑下列方程

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_\epsilon(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_\epsilon(x)] \varphi_\epsilon(x) = 0 \quad (6)$$

我们假定, 不论 ϵ 如何, 式中的 $V_\epsilon(x)$ 在区间 $[x_1 - \epsilon, x_1 + \epsilon]$ 内总是有界的。我们取这样一个解

$\varphi_\varepsilon(x)$, 它在 $x < x_1 - \varepsilon$ 时全同于(1)式的一个解。现在的问题是要证明, 当 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时, $\varphi_\varepsilon(x)$ 遍近一个连续函数 $\varphi(x)$, 而且在点 $x = x_1$ 处, 它是可导的。我们可以认定: 在点 $x = x_1$ 的邻域内, 不论 ε 多么小, $\varphi_\varepsilon(x)$ 始终保持有界^①; 从物理上说, 这就意味着几率密度保持有限值。从 $x_1 - \eta$ 到 $x_1 + \eta$ 积分(6)式, 便得到

$$\frac{d\varphi_\varepsilon}{dx} \Big|_{x_1+\eta} - \frac{d\varphi_\varepsilon}{dx} \Big|_{x_1-\eta} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_1-\eta}^{x_1+\eta} [V_\varepsilon(x) - E] \varphi_\varepsilon(x) dx \quad (7)$$

在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 的极限情况下, 根据我们在上面假定的性质, 上式右端被积分的函数保持有界, 因而, 随着 η 趋于零, 积分也趋向于零。从而

$$\frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x_1+\eta} - \frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x_1-\eta} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} 0 \quad (8)$$

即在极限情况下, $d\varphi/dx$ 在点 $x = x_1$ 处是连续的, 当然 $\varphi(x)$ 也是连续的(一个连续函数的原函数是连续的)。但是 $d^2\varphi/dx^2$ 却是不连续的, 而且从(1)式可以直接看出, 它在点 $x = x_1$ 处的跳跃量是 $\frac{2m}{\hbar^2} \varphi(x_1) \sigma_V$ [σ_V 表示 $V(x)$ 在点 $x = x_1$ 处的跳跃量]。

附注

在上面的讨论中, $V_\varepsilon(x)$ 保持有界这一点是很必要的。例如, 在补充材料 K₁ 的一些练习中, 要考虑无界函数 $V(x) = \alpha \delta(x)$ 的情况, 但这个函数的积分仍是有限的, 在这种情况下, $\varphi(x)$ 仍是连续的而 $d\varphi/dx$ 则不然。

c. 计算步骤

计算“方形势”中的定态的步骤如下: 在 $V(x)$ 为常数的所有各区域中, 看情况取(3)式或(5)式为 $\varphi(x)$; 在 $V(x)$ 的间断点处, 按照对 $\varphi(x)$ 及 $d\varphi/dx$ 的连续性的要求, 将各函数的值衔接起来。

2. 一些简单情况的研究

现在我们就按照上述方法来定量地计算粒子在第一章 § D-2-c 中讨论过的那几种 $V(x)$ 中的定态。这样我们就可以证实各个解的形式, 正是根据光学类比可以预见的形式。

a. 势阶

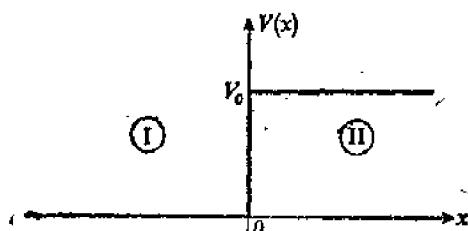


图 J-19

势阶

a. $E > V_0$ 的情况; 部分反射

令

^① 根据微分方程(1)的性质, 可以从数学上证明这一点。

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k_1 \quad (9)$$

$$\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}} = k_2 \quad (10)$$

在区域 I ($x < 0$) 和 II ($x > 0$) 中, (1) 式的解具有(3)式的形式:

$$\varphi_I(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} \quad (11)$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A'_2 e^{-ik_2 x} \quad (12)$$

因为方程(1)是齐次的, 利用 § 1-c 的方法只能决定比值 A'_1/A_1 , A_2/A_1 及 A'_2/A_1 . 事实上, 在 $x=0$ 处的两个衔接条件还不足以决定这三个比值。因此, 我们取 $A'_2=0$, 这相当于只考虑粒子从 $x=-\infty$ 处向势阶入射的情况, 于是衔接条件给出:

$$\frac{A'_1}{A_1} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \quad (13)$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \quad (14)$$

$\varphi_I(x)$ 是两个波的叠加, 第一个波(含 A_1 的项)对应于一个人射粒子, 它以动量 $p=\hbar k_1$ 从左向右运动; 第二个波(含 A'_1 的项)对应于一个反射粒子, 其动量为 $-\hbar k_1$, 运动方向与前一个粒子相反。因为我们已经取 $A'_2=0$, 故 φ_{II} 仅由一个波构成, 这个波对应于一个透射粒子。在第三章(参看 § D-1-c-β), 我们会看到如何应用几率流的概念来定义势阶的透射系数 T 及反射系数 R (还可参看补充材料 B_{III} 的 § 2); 这些系数给出来自 $x=-\infty$ 的粒子到达 $x=0$ 处的势阶时, 越过它的几率以及遭到反射的几率, 结果将为:

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2 \quad (15)$$

以及 T ^① 为

$$T = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 \quad (16)$$

利用(13)式和(14)式便得到

$$R = 1 - \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (17)$$

$$T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (18)$$

很容易验证 $R+T=1$: 可以肯定粒子或者透射过去或者反射回来。与经典力学的预言相反, 入射粒子遭到反射的几率并不为零。在第一章中, 应用光学类比和考虑光波在两种介质($n_1 > n_2$)的平分界面上的反射, 已经解释过这一点。而且, 在光学中我们知道, 这样的反射并不引起相位的滞后; (13)式和(14)式确实表明, A'_1/A_1 , A_2/A_1 这两个比值都是实数。因此, 量子粒子在反射或透射时都没有相位滞后(参看补充材料 J₁ 的 § 2)。最后, 利用(9)式, (10)式和(18)式, 很容易检验: 如果 $E \gg V_0$, 则 $T \approx 1$; 这就是说, 如果入射粒子的能量足够大, 以致可略去势阶的高度, 则粒子

① T 的表示式中的因子 k_2/k_1 在物理上的起因将在补充材料 J₁ 的 § 2 中讨论。

将一跃而过，好象势阶不存在似的。

b. $E < V_0$ 的情况；全反射

这时将(10)式及(12)式分别代之以

$$\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} = \rho_2 \quad (19)$$

$$\varphi_{11}(x) = B_2 e^{i\rho_2 x} + B'_2 e^{-i\rho_2 x} \quad (20)$$

为了使这个解在 $x \rightarrow +\infty$ 时保持有限，应取

$$B_2 = 0 \quad (21)$$

现在 $x=0$ 处的衔接条件给出：

$$\frac{A'_1}{A_1} = \frac{k_1 - i\rho_2}{k_1 + i\rho_2} \quad (22)$$

$$\frac{B'_2}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + i\rho_2} \quad (23)$$

于是反射系数 R 为：

$$R = \frac{|A'_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{|k_1 - i\rho_2|^2}{|k_1 + i\rho_2|^2} = 1 \quad (24)$$

如同在经典力学中一样，粒子只能返回（全反射）。但是这里仍有一个重要的差别（在第一章中也曾指出），这就是：由于存在着一个衰逝波 $e^{-\rho_2 x}$ ，粒子出现在经典理论不允许它进入的空间区域的几率并不等于零，这个几率随 x 按指数规律减小；如果 x 超过衰逝波的“穿透深度” $1/\rho_2$ ，这个几率便可忽略。同时，我们还要注意，比值 A'_1/A_1 是复数，因此反射时将出现相位的改变；从物理上看，这是由于粒子透入 $x>0$ 的区域时发生了延迟（参看补充材料 J_I 的 § 1 及 B_{III} 的 § 3）。这种相位改变可类比于光被金属反射时的相位改变，但在经典力学中没有这种类比。

附注

若 $V_0 \rightarrow +\infty$ ，则 $\rho_2 \rightarrow +\infty$ ，于是由(22)式及(23)式得到：

$$\begin{cases} A'_1 \rightarrow -A_1 \\ B'_2 \rightarrow 0 \end{cases} \quad (25)$$

在 $x>0$ 的区域中，穿透深度为无限小的那个波也趋向于零。由于 $(A_1 + A'_1) \rightarrow 0$ ，故在 $x=0$ 处波函数变为零，从而保持了它在这个点的连续性；而它的导数既然从 $2ikA_1$ 突变为零，就不再是连续的了。这是因为 $x=0$ 处势函数的跳跃度为无穷大，(7)式中的积分在 η 趋于零时不再趋于零。

b. 势垒

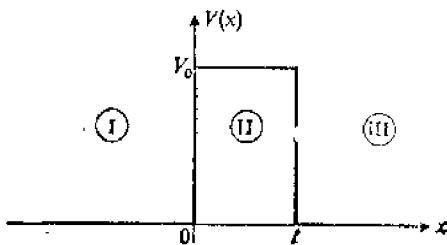


图 1-20
方势垒

a. $E > V_0$ ①的情况; 共振

沿用(9)式和(10)式中的记号, 在区域 I ($x < 0$), II ($0 < x < l$) 及 III ($x > l$) 中, 我们得到

$$\varphi_I(x) = A_1 e^{i k_1 x} + A'_1 e^{-i k_1 x} \quad (26-a)$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 e^{i k_2 x} + A'_2 e^{-i k_2 x} \quad (26-b)$$

$$\varphi_{III}(x) = A_3 e^{i k_1 x} + A'_3 e^{-i k_1 x} \quad (26-c)$$

和上面一样, 我们取 $A'_3 = 0$ (入射粒子来自 $x = -\infty$ 处). $x = l$ 处的衔接条件将 A_2 和 A'_2 表示为 A_3 的函数, $x = 0$ 处的衔接条件将 A_1 和 A'_1 表示为 A_2 和 A'_2 的函数, 从而也表示为 A_3 的函数, 于是我们得到:

$$\begin{aligned} A_1 &= \left[\cos k_2 l - i \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin k_2 l \right] e^{i k_1 l} A_3 \\ A'_1 &= i \frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \sin k_2 l e^{i k_1 l} A_3 \end{aligned} \quad (27)$$

用 A'_1 / A_1 和 A_3 / A_1 可以算出势垒的反射系数 R 和透射系数 T , 结果是:

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2) \sin^2 k_2 l}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 l} \quad (28-a)$$

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 l} \quad (28-b)$$

很容易验证 $R + T = 1$. 利用(9)式和(10)式于(28-b)式, 我们得到:

$$T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 [\sqrt{2m(E - V_0)} l / \hbar]} \quad (29)$$

透射系数 T 随 l 变化的情况绘于图 1-21 (E 和 V_0 都已取定); T 在其极小值 $\left[1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}$ 与其极大值 (=1) 之间周期性地振荡. 这个函数类似于描述法布里-珀罗干涉仪的透射的函数; 如同在光学中那样, 当 l 等于粒子在区域 II 中的半波长的整数倍时, 便发生共振 (共振出现在 $T = 1$ 时, 也就是 $k_2 l = n\pi$ 时). 如果 $E > V_0$, 在势函数的每个间断点处, 粒子的反射不会引起波函

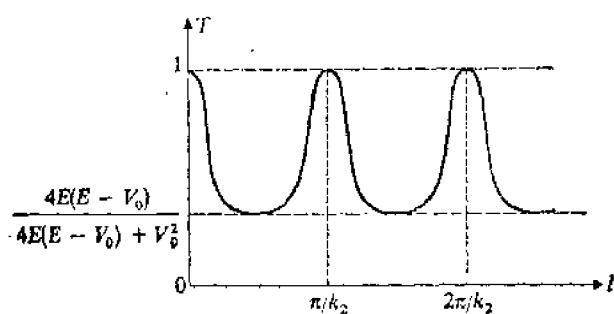


图 1-21

势垒的透射系数 T 随势垒宽度变化的情况 (势垒的高度 V_0 及粒子的能量 E 均已取定). 每当 l 等于区域 II 中半波长 π/k_2 的整数倍时, 便发生共振.

① V_0 可以是正的 (象图 1-20 中所示势垒的情况) 也可以是负的 (势阱).

数的相位的改变(参看§2-a-α);正因为如此,共振条件 $k_2 l = n\pi$ 所对应的 l 值就是可以在区域 II 中建立起一系列驻波的宽度。反之,如果远离共振点,则在 $x=0$ 及 $x=l$ 处反射的那些波将因干涉而相消,于是波函数的值变得很小。研究了波包的传播(类似于补充材料 J_I 中的讨论),便可以证明,如果共振条件得到满足,则波包通过区域 II 需要较长的时间;这个现象在量子力学中叫做散射共振。

β. $E < V_0$ 的情况;隧道效应

现在应该用(20)式代替(26-b)式, ρ_2 仍由(19)式定义。利用 $x=0$ 处及 $x=l$ 处的衔接条件,可以算出势垒的透射系数。其实,不必重新计算,只要在前面 §α 中得到的各式中将 k_2 换成 $-i\rho_2$,即可。这样,便得到:

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 [\sqrt{2m(V_0 - E)} l / \hbar]} \quad (30)$$

当然,仍有 $R = 1 - T$ 。当 $\rho_2 l \gg 1$ 时,我们有:

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho_2 l} \quad (31)$$

在第一章中我们已经看到,为什么和经典的预言相反,粒子越过势垒的几率不等于零。在区域 II 中,波函数并不为零,而是表现为穿透深度为 $1/\rho_2$ 的“衰逝波”;当 $l \leq 1/\rho_2$ 时,粒子以“隧道效应”穿过势垒的几率便相当大了。这个效应在物理上有很多应用,诸如:氦分子的反转(参看补充材料 G_{IV}),隧道二极管,约瑟夫森效应,某些原子核的 α 衰变,等等。

对于电子,衰逝波的穿透深度为

$$\left(\frac{1}{\rho_2} \right)_{\text{电}} \approx \frac{1.96}{\sqrt{V_0 - E}} \text{ Å} \quad (32)$$

式中 E 和 V_0 的单位都是 eV[在补充材料 A_I 的(8)式中,用 $2\pi/\rho_2$ 代替 $\lambda = 2\pi/k$,便立即得到这个公式]。现在来考虑一个能量为 1eV 的电子,它遇到一个 $V_0 = 2\text{eV}$, $l = 1\text{Å}$ 的势垒,于是其衰逝波的穿透深度为 1.96Å ,与 l 同数量级,因而电子越过势垒的几率应该是相当大的。实际上,在这种情况下,公式(30)确实给出:

$$T \approx 0.78 \quad (33)$$

它表明量子结果与经典结果根本不同:电子穿过势垒的几率约为每十次中有八次。

现在假设入射粒子是一个质子(它的质量约为电子质量的 1840 倍),其穿透深度 $1/\rho_2$ 应为

$$\left(\frac{1}{\rho_2} \right)_{\text{质}} \approx \frac{1.96}{\sqrt{1840(V_0 - E)}} \text{ Å} \approx \frac{4.6}{\sqrt{V_0 - E}} \cdot 10^{-2} \text{ Å} \quad (34)$$

如果沿用上列数据: $E = 1\text{eV}$, $V_0 = 2\text{eV}$, $l = 1\text{Å}$,则现在的穿透深度 $1/\rho_2$ 甚小于 l ,于是公式(31)给出:

$$T \approx 4 \times 10^{-19} \quad (35)$$

即在这些条件下,质子越过势垒的几率已可忽略。更进一步,如果我们竟然将(31)式应用于宏观物体,那么算出的几率将更加微乎其微,以致在物理现象中不起任何作用。

c. 束缚态; 方势阱

a. 深度有限的势阱

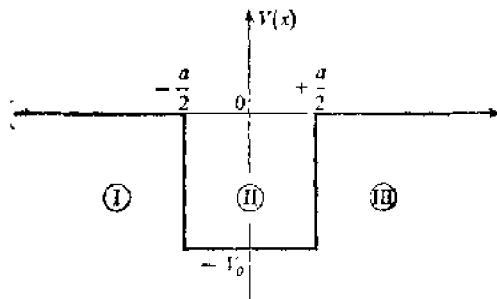


图 1-22
方势阱

在这里我们只研究一种情况: $-V_0 < E < 0$ ($E > 0$ 的情况已包含在前面 b-a 那一段的计算中).

在区域 I ($x < -\frac{a}{2}$), II ($-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$), III ($x > \frac{a}{2}$) 中, 分别有:

$$\varphi_I(x) = B_1 e^{\rho x} + B'_1 e^{-\rho x} \quad (36-a)$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 e^{ikx} + A'_2 e^{-ikx} \quad (36-b)$$

$$\varphi_{III}(x) = B_3 e^{\rho x} + B'_3 e^{-\rho x} \quad (36-c)$$

式中

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (37)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}} \quad (38)$$

由于 $\varphi(x)$ 在区域 I 中应是有限的, 故应取

$$B'_1 = 0 \quad (39)$$

于是在 $x = -\frac{a}{2}$ 处的衔接条件给出

$$\begin{aligned} A_2 &= e^{(-\rho + ik)a/2} \frac{\rho + ik}{2ik} B_1 \\ A'_2 &= -e^{(-\rho + ik)a/2} \frac{\rho - ik}{2ik} B_1 \end{aligned} \quad (40)$$

在 $x = \frac{a}{2}$ 处的衔接条件又给出:

$$\begin{aligned} \frac{B_3}{B_1} &= \frac{e^{-\rho a}}{4ik\rho} [(\rho + ik)^2 e^{ika} - (\rho - ik)^2 e^{-ika}] \\ \frac{B'_3}{B_1} &= \frac{\rho^2 + k^2}{2k\rho} \sin ka \end{aligned} \quad (41)$$

但是 $\varphi(x)$ 在区域 III 中也必须是有限的, 故应取 $B_3 = 0$, 这相当于

$$\left(\frac{\rho - ik}{\rho + ik}\right)^2 = e^{2ika} \quad (42)$$

由于 ρ 和 k 依赖于 E , 因此方程(42)只能被 E 的某些值所满足。由此可见, 规定了 $\varphi(x)$ 应处处有限, 便导致能量的量子化。更详细一些, 应分为两种可能的情况:

(i) 如果

$$\left(\frac{\rho - ik}{\rho + ik}\right)^2 = -e^{ika} \quad (43)$$

便有

$$\frac{\rho}{k} = \tan\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (44)$$

令

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = \sqrt{k^2 + \rho^2} \quad (45)$$

我们便得到

$$\frac{1}{\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} = 1 + \tan^2\frac{ka}{2}, \quad \frac{k^2 + \rho^2}{k^2} = \left(\frac{k_0}{k}\right)^2 \quad (46)$$

于是方程(43)就等价于下列方程组:

$$\begin{cases} \left|\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\right| = \frac{k}{k_0} \\ \tan\left(\frac{ka}{2}\right) > 0 \end{cases} \quad (47-a)$$

$$\begin{cases} \left|\tan\left(\frac{ka}{2}\right)\right| < 1 \\ \cos\left(\frac{ka}{2}\right) < 0 \end{cases} \quad (47-b)$$

由此可见, 能级决定于斜率为 $1/k_0$ 的直线与余弦曲线(用长划虚线绘于图 1-23 中)的交点。于是, 我们可以求得若干个能级, 与它们对应的波函数都是偶函数; 实际上, 若将(43)式代入(40)式及(41)式, 便很容易证明: $B'_3 = B_1$, $A_2 = A'_2$, 从而便知 $\varphi(-x) = \varphi(x)$.

(ii) 如果

$$\frac{\rho - ik}{\rho + ik} = e^{ika} \quad (48)$$

用同样的算法, 可以得到

$$\begin{cases} \left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right| = \frac{k}{k_0} \\ \tan\left(\frac{ka}{2}\right) > 0 \end{cases} \quad (49-a)$$

$$\begin{cases} \left|\tan\left(\frac{ka}{2}\right)\right| < 1 \\ \sin\left(\frac{ka}{2}\right) < 0 \end{cases} \quad (49-b)$$

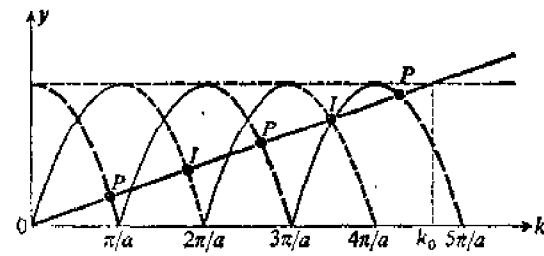


图 1-23

用作图法解方程(42), 得到方势阱中粒子的束缚态能量。在图中所示的情况下有五个束缚态, 三个对应于偶波函数(图中的 P 点), 两个对应于奇波函数(图中的 I 点)

附注:

如果 $k_0 \leq \frac{\pi}{a}$, 也就是说, 如果

$$V_0 \leq V_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} \quad (50)$$

则由图 1-23 可以看出, 这时粒子只有一个束缚态, 对应于偶波函数。然后, 如果 $V_1 \leq V_0 < 4V_1$, 便出现第一个奇能级, 照此类推; V_0 继续增大时, 偶能级与奇能级便交替出现。如果 $V_0 \gg V_1$, 则图 1-23 中那条直线的斜率 $1/k_0$ 便非常小, 对于那些最低的能级, 我们实际上有

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (51)$$

式中 n 为整数, 因而便有

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} - V_0 \quad (52)$$

β. 无限深势阱

假设在区间 $0 < x < a$ 内 $V(x)$ 为零, 在其他各点, $V(x)$ 为无限大。令

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (53)$$

根据这篇材料的 § 2-a-β 中的附注, $\varphi(x)$ 在区间 $[0, a]$ 之外为零, 在 $x=0$ 及 $x=a$ 处连续。但在区间 $0 \leq x \leq a$ 上, 有

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + A' e^{-ikx} \quad (54)$$

由于 $\varphi(0) = 0$, 可以导出 $A' = -A$, 从而:

$$\varphi(x) = 2iA \sin kx \quad (55)$$

又因 $\varphi(a) = 0$, 从而得到

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (56)$$

式中 n 为任意正整数。若将函数(55)归一化, 并利用(56)式, 便得到定态波函数:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (57)$$

对应的能量是

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} \quad (58)$$

因此, 在这种情况下, 能级的量子化规律特别简单。

附注:

- (i) (56)式简洁地表明, 决定定态的条件是: 势阱的宽度 a 应为半波长 π/k 的整数倍。但若势阱的深度是有限的, 则结果并不如此(参看前面的 § a), 两种情况的差异来源于粒子受势阱反射时其波函数的相位的改变(参看 § 2-a-β)。
- (ii) 利用(51)式和(52)式很容易证明, 若令有限深势阱的深度 V_0 无限增大, 我们便可以得到无限深势阱的能量。

参考文献和阅读建议

Eisberg 和 Resnik(1.3)第6章; Ayant 和 Belorizky (1.10)第4章; Messiah(1.17)第3章; Merzbacher(1.16)第6章; Valentin(16.1)附录V.

补充材料 J₁

波包在势阶处的行为

1. 全反射: $E < V_0$
2. 部分反射: $E > V_0$

在补充材料 H₁ 中, 我们求出了受“方形”势作用的粒子的定态。在某些情况下, 譬如势函数呈阶梯形状时, 我们所得到的定态是由无限延伸的平面波(入射波, 反射波及透射波)构成的。当然, 由于这些波函数不能归一化, 它们并不真正表示粒子的物理状态。但是, 我们可以将这些波线性叠加起来以获得可以归一化的波包。此外, 由于这样一个波包可以直接按定态波函数展开, 我们便很容易研究它随时间的演变; 为此, 只要给展开式中的每一个系数乘上角频率 E/\hbar 为确定值的虚指数函数 $e^{-iEt/\hbar}$ 即可(第一章 § D-1-b)。

在这篇材料中, 我们要组成这样的波包, 并研究它随时间的演变, 所涉及的势呈“阶梯”形, 高度为 V_0 , 如补充材料 H₁ 的图 1-19 所示。知道了波包的运动及变形的情况, 便可以精确地描述与它相联系的粒子遇到势阶时的量子行为。此外, 根据这些知识, 只要研究定态, 我们便可以证明在补充材料 H₁ 中得到的那些结果(反射系数, 透射系数, 反射时的延迟, ……).

我们令

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} &= k \\ \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} &= K_0 \end{aligned} \quad (1)$$

并且象在补充材料 H₁ 中那样, 把 k 小于或大于 K_0 这两种情况分开讨论。

1. 全反射: $E < V_0$

在这种情况下, 定态波函数由补充材料 H₁ 中的(11)式和(20)式给出(在这里将 k_1 记为 k), 此两式中的系数 A_1, A'_1 及 B_2, B'_2 由 H₁ 的(21)、(22)及(23)式联系。

我们现在就从这些定态波函数出发, 用线性叠加的方法来做一个波包。我们只取比 K_0 小的 k 值; 这样一来, 组成波包的那些波便都是遭到全反射的波了。为此, 当 $k > K_0$ 时, 描述波包特性的函数 $g(k)$ 的值应取作零。我们着重考虑 x 为负值的区域, 即势阶的左侧。在补充材料 H₁ 中, (22)式表明, 这个区域中的定态波函数的表示式(11)中的系数 A_1, A'_1 的模相等。因此, 可以令

$$\frac{A'_1(k)}{A_1(k)} = e^{-2i\theta(k)} \quad (2)$$

而且有[参看 H₁ 的(19)式]:

$$\tan \theta(k) = \frac{\sqrt{K_0^2 - k^2}}{k} \quad (3)$$

于是, 在 $t=0$ 时, 对于负的 x , 可将我们构成的波包写作:

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} dk g(k) [e^{ikx} + e^{-2i\theta(k)} e^{-ikx}] \quad (4)$$

如同在第一章的 § C 中那样, 我们假设 $|g(k)|$ 在 $k=k_0 < K_0$ 附近宽度为 Δk 的范围内具有显著的峰值。

为了得到任意时刻 t 的波函数 $\psi(x, t)$ 的表示式, 只需应用第一章的普遍公式(D-14):

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} dk g(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} dk g(k) e^{-i[kx + \omega(k)t + 2\theta(k)]} \quad (5)$$

式中 $\omega(k) = \hbar k^2 / 2m$, 按照我们的做法, 这个公式只适用于负的 x . 它的第一项表示入射波包, 第二项表示反射波包。为简单起见, 假设 $g(k)$ 是实函数。利用稳定相位条件(参看第一章 § C-2)可以算出入射波包中心的位置 x_i ; 为此, 只需令第一个指数函数的辐角对 k 的导数在 $k=k_0$ 时的值等于零, 这样便得到:

$$x_i = t \left[\frac{d\omega}{dk} \right]_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} t \quad (6)$$

同样, 从第二个指数函数的辐角的导数便可以得到反射波包中心的位置 x_r , 先微分(3)式, 得到:

$$\begin{aligned} [1 + \tan^2 \theta] d\theta &= \left[1 + \frac{K_0^2 - k^2}{k^2} \right] d\theta \\ &= -\frac{dk}{k^2} \sqrt{K_0^2 - k^2} - \frac{dk}{\sqrt{K_0^2 - k^2}} \end{aligned} \quad (7)$$

或写作

$$\frac{K_0^2}{k^2} d\theta = -\frac{K_0^2}{k^2} \frac{1}{\sqrt{K_0^2 - k^2}} dk \quad (8)$$

于是求得

$$x_r = - \left[t \frac{d\omega}{dk} + 2 \frac{d\theta}{dk} \right]_{k=k_0} = -\frac{\hbar k_0}{m} t + \frac{2}{\sqrt{K_0^2 - k_0^2}} \quad (9)$$

对于局限在以 x_i 或 x_r 为中心的微小范围 Δx 内的粒子, 可以用(6)式或(9)式精确地描述其运动。

我们首先考虑 t 为负值的情况。这时入射波包的中心 x_i 以恒定速度 $\hbar k_0/m$ 从左向右运动。另一方面, 从(9)式可以看出, 这时 x_r 是正的, 也就是说, x_r 在 $x < 0$ 的区域[在这个区域中, 波函数的表示式(5)成立]以外, 由此可见, 对于 x 的一切负值, 在(5)式第二项中参与叠加的那些波是相消干涉的: 对于负的 t , 没有反射波包, 只有入射波包, 这和第一章 § C 中所讨论的情况相似。

入射波包的中心在 $t=0$ 时到达势阶。在 $t=0$ 前后的一小段时间内, 波包位于势阶所在的 $x=0$ 处的邻近区域中, 它的形状是比较复杂的。但是, 当 t 充分大时, 从(6)式和(9)式可以看出, 消失了的正是入射波包, 而只剩下反射波包了; 因为现在 x_i 变成正的, x_r 反而变成负的了。这就是说, 对于 x 的一切负值, 构成入射波包的那些波是相消干涉的, 而构成反射波包的那些波在 $x=x_r < 0$ 处则是相长干涉的。反射波包以速度 $-\hbar k_0/m$ 向左运动, 这与入射波包在遇到势阶以

前的速度相反, 波包的形状保持不变^①(不考虑对称性)。此外(9)式表明, 反射引起了延迟 τ , 其值为

$$\tau = -2 \left[\frac{d\theta/dk}{d\omega/dk} \right]_{k=k_0} = \frac{2m}{\hbar k_0 \sqrt{K_0^2 - k^2}} \quad (10)$$

和经典力学的预言相反, 粒子的反射不是瞬时实现的; 要注意, 对于给定的 k 值, 延迟 τ 和入射波与反射波之间的相位差 $2\theta(k)$ 有关; 但是波包的延迟又不是简单地正比于 $\theta(k_0)$ [无限延伸的平面波才是这样], 而是正比于导数 $d\theta/dk$ 在 $k=k_0$ 时的值。从物理上看, 延迟的起因是: 在靠近零的时刻 t , 粒子出现在经典理论所不容的区域 $x>0$ 内的几率并不为零[衰逝波, 参看下面的附注(i)]; 说得形象化一点, 在这个区域中, 粒子在反转其运动方向之前耗费了一段时间, 其数量级为 τ 。公式(10)表明, 波包的平均能量 $\hbar k_0^2/2m$ 越是接近势阶的高度 V_0 , 延迟 τ 就越长。

附注:

(i) 在上面, 我们专门研究了在 $x<0$ 的区域中的波包, 当然, 也可以研究 $x>0$ 的情况。事实上, 在这个区域中, 可以将波包写作

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{k_0} dk g(k) B'_2(k) e^{-\rho(k)x} e^{-i\omega(k)t} \quad (11)$$

式中

$$\rho(k) = \sqrt{K_0^2 - k^2} \quad (12)$$

$B'_2(k)$ 仍由补充材料 H_I 中的(23)式给出, 不过在该式中要将 A_1 换成 1, 将 k_1 换成 k , 将 ρ_1 换成 ρ 。于是, 仿照第一章 § C-2 中的推理, 可以证明, 如果要对 k 积分的函数的相位是恒定的, 则(11)式的模 $|\psi(x, t)|$ 为极大值。但是根据 H_I 中的(22)式和(23)式, B'_2 的辐角是 A'_1 的一半, 而后者按(2)式应为 $-2\theta(k)$ 。因此, 如果将 $\omega(k)$ 和 $\theta(k)$ 在 $k=k_0$ 的邻域中展开, 我们便得到(11)式中要对 k 积分的函数的相位:

$$\left\{ -\left[\frac{d\theta}{dk} \right]_{k=k_0} - \left[\frac{d\omega}{dk} \right]_{k=k_0} t \right\} (k-k_0) = -\frac{\hbar k_0}{m} (k-k_0) \left(t - \frac{\tau}{2} \right) \quad (13)$$

[在这里引用了(10)式, 并注意到已经假定 $g(k)$ 是实函数]。由此可以推知, $t=\frac{\tau}{2}$ 时^②, 在 $x>0$ 的区域中 $|\psi(x, t)|$ 为极大值。由此可见, 波包在 $\tau/2$ 这个时刻反向, 由此又可求出前面已经得到的反射延迟 τ 。从(13)式还可以看出, 一旦 $|t - \frac{\tau}{2}|$ 超过下式中的 Δt :

$$\frac{\hbar k_0}{m} \Delta k \Delta t \approx 1 \quad (14)$$

[此处的 Δk 是 $g(k)$ 的宽度], 组成波包的那些波的相位将各不相同, 用以决定 $|\psi(x, t)|$ 的(11)式就可以忽略了。因此, 在数量级为

$$\Delta t = \frac{1/\Delta k}{\hbar k_0/m} \quad (15)$$

的一段时间 Δt 内, 整个波包仍然在 $x>0$ 的区域中; 这段时间大约相当于波包在 $x<0$ 的区域中走过可以与其宽度相比拟的距离 $1/\Delta k$ 所需的时间。

(ii) 由于已经假设 Δk 小于 k_0 和 K_0 , 比较(10)式和(15)式便可看出:

$$\Delta t \gg \tau \quad (16)$$

因此, 波包的反射延迟发生在其小于其宽度的一段路程中。

① 假设 Δk 充分小, 以便忽略在我们所考虑的时间间隔内波包的扩展。

② 注意: 在(13)式中相位与 x 无关, 这和第一章中自由波包的情况相反; 由此可以推知, 在 $x>0$ 的区域内, $|\psi(x, t)|$ 并无随着时间而推移的明显峰值。

2. 部分反射: $E > V_0$

现在我们来考虑这样一个函数 $g(k)$, 其宽度 Δk 的中心是 $k=k_0 > K_0$, 而且当 $k < K_0$ 时, 其值为零。在这种情况下, 将乘以系数 $g(k)$ 的定态波函数叠加起来就得到波包, 波函数的表示式就是补充材料 H₁ 中的(11)式和(12)式。我们取 $A'_2 = 0$, 也就是说, 粒子遇到势阶以前来自 $x < 0$ 的区域; 还取 $A_1 = 1$ 。用补充材料 H₁ 中的(13)式和(14)式(将其中的 A_1 换成 1, k_1 换成 k , k_2 换成 $\sqrt{k^2 - K_0^2}$)可以求得系数 $A'_1(k)$ 和 $A_2(k)$ 。为了将波包写成一个式子而又能适用于 x 的所有数值, 可以利用亥维赛的“阶跃函数”, 其定义如下:

$$\begin{aligned}\theta(x) &= 0 && (\text{当 } x < 0 \text{ 时}) \\ \theta(x) &= 1 && (\text{当 } x > 0 \text{ 时})\end{aligned}\quad (17)$$

于是可将所讨论的波包写作

$$\begin{aligned}\psi(x, t) = \theta(-x) &- \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_0}^{+\infty} dk g(k) e^{-ikx - \omega(k)t} \\ &+ \theta(-x) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-K_0}^{+\infty} dk g(k) A'_1(k) e^{-ikx + \omega(k)t} \\ &+ \theta(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-K_0}^{+\infty} dk g(k) A_2(k) e^{it\sqrt{k^2 - K_0^2} x - \omega(k)t}\end{aligned}\quad (18)$$

现在有三个波包: 入射的、反射的以及透射的。象在上面的 §1 中那样, 这些波包中心的位置 x_i, x_r, x_t 都取决于稳定相位条件。由于 $A'_1(k)$ 和 $A_2(k)$ 是实数, 可以求得:

$$x_i = \frac{\hbar k_0}{m} t \quad (19-a)$$

$$x_r = -\frac{\hbar k_0}{m} t \quad (19-b)$$

$$x_t = \frac{\hbar \sqrt{k_0^2 - K_0^2}}{m} t \quad (19-c)$$

类似于对(6)式和(9)式的讨论导致下述结论: 对于负的 t 值, 只存在入射波包; 对于正的充分大的 t 值, 只存在反射波包和透射波包(图 1-24)。注意: 在这里既没有反射延迟也没有透射延迟 [原因在于 $A'_1(k)$ 和 $A_2(k)$ 是实数]。

入射波包和反射波包分别以速度 $\hbar k_0/m$ 和 $-\hbar k_0/m$ 运动。假设 Δk 充分小, 以致在区间 $[k_0 - \frac{\Delta k}{2}, k_0 + \frac{\Delta k}{2}]$ 内与 $g(k)$ 的变化相较, 可以不考虑 $A'_1(k)$ 的变化; 于是在(18)式的第二项中, $A'_1(k)$ 可代之以 $A'_1(k_0)$, 并可将它提到积分号外。由此很容易看出, 反射波包的形状(除对称性以外)和入射波包的一样, 但它的高度降低了。这是因为(根据补充材料 H₁ 中的(13)式) $A'_1(k_0)$ 是小于 1 的。按定义, 反射系数就是在反射波包中找到粒子的总几率和在入射波包中找到粒子的总几率之比, 因而有 $R = |A'_1(k_0)|^2$, 与补充材料 H₁ 的(15)式一致[注意, 我们已经取 $A_1(k_0) = 1$]。

对于透射波包, 情况就不一样了。事实上, 我们仍然可以利用 Δk 甚小这一前提去简化它的表示式。将 $A_2(k)$ 代之以 $A_2(k_0)$, 将 $\sqrt{k^2 - K_0^2}$ 代之以下列近似值:

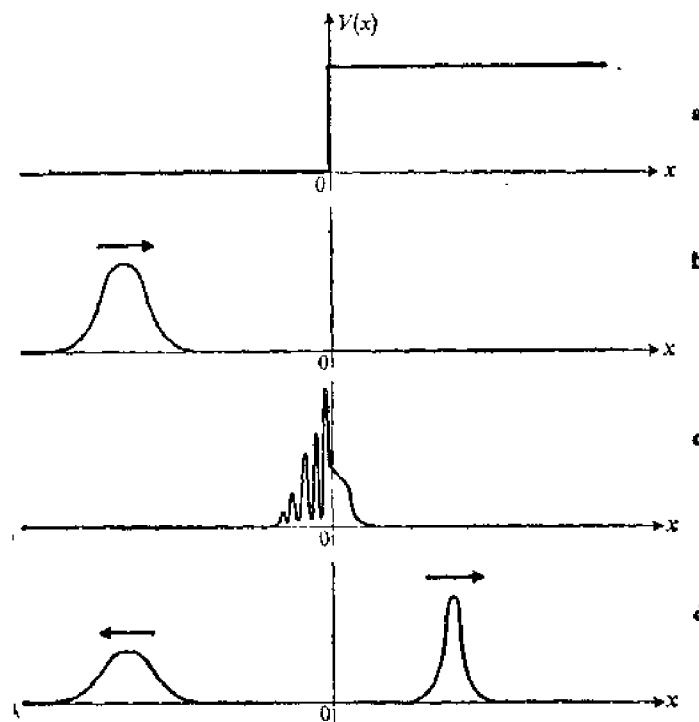


图 1-24

$E > V_0$ 时波包在势阶处的行为。势函数绘于图 a。在图 b 中，波包正向着势阶前进。图 c 表示过渡期间的波包，这时波包分裂为两部分。在区域 $x < 0$ 中的那一部分，波包呈现多次起伏，这是入射波与反射波干涉所致。过了一段时间之后(图d)，出现两个波包，第一个(反射波包)返回左方，它的高度小于入射波包，但宽度不变，第二个(透射波包)向右方前进，其高度稍大于入射波包，但宽度缩小了。

$$\begin{aligned} \sqrt{k^2 - K_0^2} &\approx \sqrt{k_0^2 - K_0^2} + (k - k_0) \left[\frac{d\sqrt{k^2 - K_0^2}}{dk} \right]_{k=k_0} \\ &\approx q_0 + (k - k_0) \frac{k_0}{q_0} \end{aligned} \quad (20)$$

其中

$$q_0 = \sqrt{k_0^2 - K_0^2} \quad (21)$$

于是可将透射波包写作：

$$\psi_t(x, t) \approx A_2(k_0) e^{ik_0 x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_0}^{+\infty} dk g(k) e^{i[(k-k_0)\frac{k_0}{q_0}x - \omega(k)t]} \quad (22)$$

比较这个式子与下列入射波包的式子

$$\psi_i(x, t) = e^{ik_0 x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_0}^{+\infty} dk g(k) e^{i[(k-k_0)x - \omega(k)t]} \quad (23)$$

我们可以看出：

$$|\psi_1(x, t)| \approx A_2(k_0) \left| \psi_1\left(\frac{k_0}{q_0}x, t\right) \right| \quad (24)$$

根据补充材料 H₁ 的(14)式, $A_2(k_0)$ 大于 1, 因而透射波包的高度略大于入射波包的高度; 但是它的宽度却较小, 这是因为: 如果 $|\psi_1(x, t)|$ 的宽度为 Δx , 则(24)式表明 $|\psi_1(x, t)|$ 的宽度为:

$$(\Delta x)_t = \frac{q_0}{k_0} \Delta x \quad (25)$$

因而透射系数(粒子出现在透射波包中的总几率与粒子出现在入射波包中的总几率之比)可以表示为两个因子的乘积:

$$T = \frac{q_0}{k_0} |A_2(k_0)|^2 \quad (26)$$

这个结果和补充材料 H₁ 中的(16)式完全一致(注意已取 $A_1(k_0) \approx 1$)。最后, 我们指出, 考虑到沿 Ox 轴运动的透射波包的收缩, 可以求得它的速度是

$$V_t = \frac{\hbar k_0}{m} \times \frac{q_0}{k_0} = \frac{\hbar q_0}{m} \quad (27)$$

参考文献和阅读建议

Schiff (1.18) 第 5 章, 图 16, 17, 18, 19; Eisberg 和 Resnick (1.3) § 6-3, 图 6-8; 还可参看文献 (1.32)。

补充材料 K₁

练习

1. 将能量为 E 、具有同一恒定速度的中子(其质量 $M_n \approx 1.67 \times 10^{-27}$ kg)构成的中子束, 投射到图中所示的由原子核(譬如, 线性长分子中的那些核)规则排列而成的列阵上。用 l 表示相邻两核之间的距离, d 表示核的线度($d \ll l$), 在与中子入射方向成 θ 角的方向上很远的地方安置着一个中子探测器 D 。

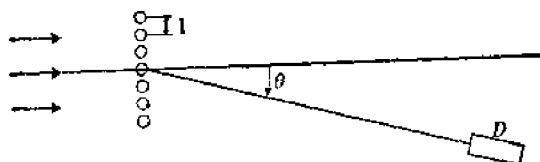


图 1-25

- a) 试定性地描述当入射中子的能量 E 变化时, 在 D 中观察到的现象。
 - b) 作为 E 的函数的计数率在 $E \approx E_1$ 附近呈现共振式的变化。已知在 $E < E_1$ 的范围内没有其他共振点, 试证: 据此便可以确定 l 。若给定 $\theta = 30^\circ$, $E_1 = 1.3 \times 10^{-20}$ J, 试计算 l 的值。
 - c) 从多大的 E 值开始才需要考虑核的有限线度?
2. 在“ δ 函数型”势阱中的粒子的束缚态

考虑一个粒子, 它的哈密顿算符[由第一章公式(D-10)所定义的算符]可以写作

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \alpha \delta(x)$$

式中 α 是一个正常数, 它的量纲待定.

a) 试从 $-e$ 到 $+e$ 积分 H 的本征值方程; 令 e 趋于 0, 试证本征函数 $\varphi(x)$ 的导数在 $x=0$ 处是不连续的, 并将其跃度表示为 α, m 及 $\varphi(0)$ 的函数.

b) 假设粒子的能量 E 是负的(束缚态). 此时可将 $\varphi(x)$ 写作:

$$x < 0 \quad \varphi(x) = A_1 e^{\rho x} + A'_1 e^{-\rho x}$$

$$x > 0 \quad \varphi(x) = A_2 e^{\rho x} + A'_2 e^{-\rho x}$$

式中 ρ 是一个常数, 试将它表示为 E 和 m 的函数. 利用上题的结果计算由下式定义的矩阵 M :

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix}$$

注意到 $\varphi(x)$ 应是平方可积的, 试由此求出能量的可能值. 算出对应的归一化的波函数.

c) 试描绘这些波函数的曲线并求出它们的宽度 Δx 的数量级.

d) 当粒子处于上面算出的某一个归一化的定态时, 测量其动量得到的结果介于 p 和 $p+dp$ 之间的几率 $d\bar{\varphi}(p)$ 如何? 使这个几率取极大值的 p 值如何? 在哪一个区域中(长度为 Δp), 这个几率具有显著的数值? 乘积 $\Delta x \cdot \Delta p$ 的数量级是多大?

3. “ δ 函数型”势垒的透射

假设粒子所在的势场与上题相同, 但现在粒子沿 Ox 轴从左向右运动时其能量 E 是正的.

a) 试证粒子的一个定态可以写作

$$\begin{cases} \text{当 } x < 0 \text{ 时} & \varphi(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx} \\ \text{当 } x > 0 \text{ 时} & \varphi(x) = Be^{ikx} \end{cases}$$

式中 k, A 及 B 都是常数, 试将它们表为 E, m 及 α 的函数(注意, 在 $x=0$ 处 $d\varphi/dx$ 是不连续的).

b) 令 $-E_L = -m\alpha^2/2\hbar^2$ (粒子的束缚态的能量). 试求势垒的反射系数 R 和透射系数 T , 将它们表为无量纲参量 E/E_L 的函数. 这些系数如何随 E 而变? $E \rightarrow \infty$ 时结果如何? 怎样解释? 试证: 若将 T 的表示式推广到 E 为负值的情况, 则当 $E \rightarrow -E_L$ 时, 结果是发散的; 怎样解释这个结果?

4. 利用傅里叶变换做练习2.

a) 写出 H 的本征值方程及其傅里叶变换式. 试由此直接导出 $\varphi(x)$ 的傅里叶变换 $\bar{\varphi}(p)$, 将它表示为 p, E, α 及 $\varphi(0)$ 的函数. 证明负的 E 只可能取一个值. 因此用这种方法只能求出粒子的束缚态, 而不能求出非束缚态, 这是为什么? 然后计算 $\varphi(x)$ 并证明用这种方法可以求出练习 2 中的全部结果.

b) 粒子的平均动能可以写作(参看第三章)

$$E_e = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 |\bar{\varphi}(p)|^2 dp$$

试证: 若 $\bar{\varphi}(p)$ 是“充分正规”的函数, 便有

$$E_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx$$

这些公式使我们可以用两种不同的方法求得粒子处于 a 中已算出的束缚态时的能量 E_e , 所得结果如何? 注意, 在题设的情况下, $\varphi(x)$ 在 $x=0$ 处是不正规的, 在该点其导数是间断的。于是必须在分布的意义下求 $\varphi(x)$ 的导数, 结果使得间断点 $x=0$ 对所求的平均值是有贡献的。试就下述情况解释这项贡献的物理意义: 我们考虑一个方势阱, 其中心在 $x=0$ 处, 其宽度 a 趋向零而深度 V_0 趋向无穷大(但保持 $aV_0=\alpha$), 并讨论波函数在这个势阱中的行为。

5. 两个 δ 函数构成的势阱

考虑一个质量为 m 的粒子, 它的势能为

$$V(x) = -\alpha\delta(x) - \alpha\delta(x-l) \quad \alpha > 0$$

式中 l 是一个给定的长度。

a) 令 $E = -\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}$, 试求粒子的束缚态; 证明能量的可能值由下式给出:

$$e^{-\rho l} = \pm \left(1 - \frac{2\rho}{\mu}\right)$$

式中 $\mu = 2m\alpha/\hbar^2$; 用图解法求此方程的解。

(i) 基态. 试证这是一个偶态(在相对于 $x=l/2$ 点对称之处函数值不变)而且其能量 E_s 小于练习 3 中引入的能量 $-E_L$. 试从物理上解释这个结果. 作出对应的波函数的曲线。

(ii) 激发态. 试证当 l 超过某一特定数值时, 就存在一个奇的激发态, 其能量 E_A 超过 $-E_L$; 试画出对应的波函数。

(iii) 试说明怎样利用上面的计算来建立下述模型: 一个已电离的双原子分子(例如 H_2^+), 其中两原子核间的距离是 l . 上述两个能级的能量怎样随 l 变化? 当 $l \rightarrow 0$ 以及 $l \rightarrow \infty$ 时, 情况如何? 若将两个核的斥力考虑在内, 这体系的总能量怎样表示? 试证: 如此求出的能量随 l 变化的曲线, 可以用来预言在某些情况下存在着 H_2^+ 的束缚态, 并可用来确定平衡时 l 的值(这样, 我们便得到了化学键的一个初步模型)。

b) 将两个 δ 函数势垒看作一个整体, 试计算其反射系数和透射系数. 讨论它们如何随 l 变化; 共振现象是否发生在 l 等于粒子的德布罗意波长的整数倍的时候? 为什么?

6. 考虑一个宽度为 a , 深度为 V_0 的方势阱(在这个练习里, 采用补充材料 H₁ 的 § 2-c-α 中的各种记号). 我们要研究的是: 当宽度 a 趋向零时, 势阱中粒子的束缚态的性质。

a) 试证实际上只有一个束缚态并计算其能量 E (结果是 $E \approx -\frac{mV_0^2 a^2}{2\hbar^2}$, 可见能量随势阱面积 aV_0 的平方而变化)。

b) 试证: $\rho \rightarrow 0$ 及 $A_2 = A'_2 \approx B_1/2$. 由此推证: 处于束缚态时, 在势阱外面找到粒子的几率趋于 1.

c) 如果象练习 2 那样, 粒子所在的势场为 $V(x) = -\alpha\delta(x)$, 怎样应用上面的各项结果?

7. 假设粒子所在的势场为:

$$V(x) = 0 \quad (\text{若 } x \geq a)$$

$$V(x) = -V_0 \quad (\text{若 } 0 < x \leq a)$$

且当 x 取负值时 $V(x)$ 为无穷大。设 $\varphi(x)$ 是粒子的定态波函数。试证 $\varphi(x)$ 可以开拓为一个奇波的数，它所对应的是粒子在宽度为 $2a$ ，深度为 V_0 的势阱中的定态（参看补充材料 H₁ 的 § 2-c-a）。试讨论粒子的束缚态的数目（将它看作 a 和 V_0 的函数）；是否会象在对称的方势阱中那样，至少存在一个这样的态呢？

8. 在二维问题中，考虑一个粒子在一势阶上的斜反射，这势阶由下式定义：

$$V(x, y) = 0 \quad (\text{若 } x < 0)$$

$$V(x, y) = V_0 \quad (\text{若 } x > 0)$$

试研究波包中心的运动。在全反射的情况下，如何从物理上解释波包中心的径迹和经典径迹（反射时的横向偏移）的差异？试证：当 $V_0 \rightarrow +\infty$ 时，量子径迹成为经典径迹的渐近线。

第二章

量子力学的数学工具

第二章提纲

§ A. 一个粒子的波函数空间

1. 波函数空间 \mathcal{H} 的结构
 - a. \mathcal{H} 是一个矢量空间
 - b. 标量积
 - c. 线性算符
2. \mathcal{H} 中的分立的正交归一基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$
 - a. 定义
 - b. 波函数在基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中的分量
 - c. 将标量积表示为诸分量的函数
 - d. 封闭性关系式
3. 引入不属于 \mathcal{H} 的“基”
 - a. 平面波的例子
 - b. “ δ 函数”的例子
 - c. 推广：连续的“正交归一”基

§ B. 态空间；狄拉克符号

1. 引言
2. “右”矢和“左”矢
 - a. \mathfrak{v} 空间的元素：右矢
 - b. \mathfrak{v} 的对偶空间 \mathfrak{v}^* 的元素：左矢
 - c. 右矢和左矢之间的对应关系
3. 线性算符
 - a. 定义
 - b. 线性算符的例子：投影算符
4. 厄密共轭
 - a. 线性算符对左矢的作用
 - b. 线性算符 A 的伴随算符 A^\dagger
 - c. 一个算符与其伴随算符之间的对应关系的性质
 - d. 狄拉克符号的厄密共轭
 - e. 厄密算符

§ C. 态空间中的表象

1. 引言
 - a. 表象的定义
 - b. § C 的目的
2. 一个正交归一基的特征关系式
 - a. 正交归一关系式

- b. 封闭性关系式
- 3. 右矢和左矢的表示法
 - a. 右矢的表示法
 - b. 左矢的表示法
- 4. 算符的表示法
 - a. 用方阵表示 A
 - b. 右矢 $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ 的矩阵表示
 - c. 数 $\langle\varphi|A|\psi\rangle$ 的矩阵表示
 - d. A 的伴随算符 A^\dagger 的矩阵表示
- 5. 表象的变换
 - a. 问题的梗概
 - b. 右矢分量的变换
 - c. 左矢分量的变换
 - d. 算符的矩阵元的变换

§ D. 本征值方程; 观察算符

- 1. 算符的本征值和本征矢
 - a. 定义
 - b. 求算符的本征值和本征矢
- 2. 观察算符
 - a. 厄密算符的本征值和本征矢的性质
 - b. 观察算符的定义
 - c. 例子: 投影算符 P_s
- 3. 可对易观察算符的集合
 - a. 重要定理
 - b. 可对易观察算符的完全集合

§ E. 表象和观察算符的两个重要例子

- 1. $\{|r\rangle\}$ 表象和 $\{|p\rangle\}$ 表象
 - a. 定义
 - b. 正交归一关系式和封闭性关系式
 - c. 右矢的分量
 - d. 两个矢量的标量积
 - e. 从 $\{|r\rangle\}$ 表象变换到 $\{|p\rangle\}$ 表象
- 2. 算符 R 和算符 P
 - a. 定义
 - b. R 和 P 都是厄密算符
 - c. R 及 P 的本征矢
 - d. R 和 P 都是观察算符

§ F. 态空间的张量积

-
1. 引言
 2. 张量积的定义和性质
 - a. 张量积空间 \mathcal{E}
 - b. 算符的张量积
 - c. 符号
 3. 张量积空间中的本征值方程
 - a. 延伸算符的本征值和本征矢
 - b. \mathcal{E} 空间中可对易观察算符的完全集合
 4. 应用举例
 - a. 在一维及三维空间中一个粒子的态
 - b. 双粒子体系的态

本章专门介绍量子力学所用的基本数学工具的全貌。有的读者也许不太熟悉这些工具，下面的讲述便是针对这部分读者的，目的是想通过扼要的复习使他们能顺利地学习以后各章。我们不打算在这里提出一整套严格的数学体系；我们认为较好的办法还是着眼于实用，在一章里集中讲授各种在量子力学中有用的数学概念。为了便于进行以后要遇到的各种运算，我们要特别强调狄拉克符号带来的方便。

按照这种意图，我们打算最大限度地简化有关的论述，凡是只有数学家才能满意的那些普遍定义和严格证明，这里一概从略。例如，遇到无限多维空间时，我们将把它当作有限多维空间来分析；此外，我们将按照物理学所约定的意义来使用术语（如平方可积函数、基、……），而这种意义与纯数学所赋予它们的并不完全一致。

在 § A 中，我们介绍关于波函数空间 \mathcal{D} 的一些常用概念；在 § B 中，我们要推广物理体系的状态的概念，再利用狄拉克符号引入体系的态空间 \mathcal{S} 。§ C 专门研究表象的概念，以后会经常用到将算符对角化的运算，§ D 的内容是特别为不太熟悉这种运算的读者而写的。在 § E 中，我们分析关于表象的两个重要例题。最后于 § F，我们将引入张量积的概念（在补充材料 D_{IV} 中，我们再通过一个简单的例子比较具体地说明这个概念）。

§ A. 一个粒子的波函数空间

在前一章中已经提出了一个粒子的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的几率解释： $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ 表示 t 时刻在 \mathbf{r} 点周围的体积元 $d^3r = dx dy dz$ 中找到粒子的几率。由于在整个空间找到粒子的总几率等于 1，故应有

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (\text{A-1})$$

式中的积分遍及整个空间。

由此可见，我们必须研究平方可积函数的集合，也就是能使积分 (A-1) 收敛的那些函数^①。

从物理的观点看来， L^2 这个集合实在是太广泛了。既然已经给定了 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 的意义，那么，实际上使用的那些波函数就应该具备一些正规的性质。我们可以只考虑这样一类函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ ，它们是处处确定的，处处连续的，而且是任意多次可微分的（譬如，某函数在空间某点确实不连续，这种说法就没有任何物理意义；因为任何实验也不可能使我们知道在很小的，例如 10^{-30} m 的尺度上的实际现象究竟如何）。我们还可以只考虑有界区域中的波函数（我们确信粒子处在空间的有限范围内，譬如实验室内）。在这里，我们不打算就普遍情况来精确地陈述这些补充条件；我们将称由 L^2 中的充分正规函数构成的波函数集合为 \mathcal{D} （ \mathcal{D} 是 L^2 的子空间）。

^① 数学家把这个函数集合记作 L^2 ，它的结构就是希尔伯特空间的结构。

1. 波函数空间 \mathcal{F} 的结构

a. \mathcal{F} 是一个矢量空间

很容易证明 \mathcal{F} 具备一个矢量空间的全部性质。例如：

若 $\psi_1(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$, $\psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$, 便有

$$\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F} \quad (\text{A-2})$$

式中 λ_1 和 λ_2 是任意复数。

为了要证明 $\psi(\mathbf{r})$ 是平方可积的，可以展开 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ ：

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\lambda_1|^2 |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\lambda_2|^2 |\psi_2(\mathbf{r})|^2 + \lambda_1^* \lambda_2 \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) + \lambda_1 \lambda_2^* \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2^*(\mathbf{r}) \quad (\text{A-3})$$

此式中最后两项的模相同；它们的和不会大于

$$|\lambda_1|(|\lambda_2| [|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2])$$

由于 ψ_1 和 ψ_2 都是平方可积的，因而就有一个大于 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 的函数，它的积分是收敛的，所以 $\psi(\mathbf{r})$ 是平方可积的。

b. 标量积

a. 定义

对于 \mathcal{F} 中的任意一对顺序为 $\varphi(\mathbf{r})$ 及 $\psi(\mathbf{r})$ 的函数，我们引入一个相关的复数，记作 (φ, ψ) ，它的定义是：

$$(\varphi, \psi) = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-4})$$

(φ, ψ) 叫做 $\varphi(\mathbf{r})$ 与 $\psi(\mathbf{r})$ 的标量积[只要 φ 和 ψ 属于 \mathcal{F} ，这个积分总是收敛的]。

β. 性质

从定义 (A-4) 可以得到

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^* \quad (\text{A-5})$$

$$(\varphi, \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1(\varphi, \psi_1) + \lambda_2(\varphi, \psi_2) \quad (\text{A-6})$$

$$(\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2, \psi) = \lambda_1^*(\varphi_1, \psi) + \lambda_2^*(\varphi_2, \psi) \quad (\text{A-7})$$

我们说一对函数的标量积与其第二个因子的关系是线性的，与其第一个因子的关系是反线性的。如果 $(\varphi, \psi) = 0$ ，我们就说 $\varphi(\mathbf{r})$ 和 $\psi(\mathbf{r})$ 是正交的。

$$(\psi, \psi) = \int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A-8})$$

是一个正实数，当而且仅当 $\psi(\mathbf{r}) = 0$ 时，它才为零。

$\sqrt{(\psi, \psi)}$ 叫做 $\psi(\mathbf{r})$ 的模[很容易证明这个数具备模的所有性质]。利用上面引入的标量积便可以定义 \mathcal{F} 空间中的模。

最后提一下(参看补充材料 A₁₁) 薛定谔不等式：

$$|(\psi_1, \psi_2)| \leq \sqrt{(\psi_1, \psi_1)} \cdot \sqrt{(\psi_2, \psi_2)} \quad (\text{A-9})$$

当而且仅当 ψ_1 与 ψ_2 成正比时, 式中的等号才能成立。

c. 线性算符

a. 定义

按定义, 线性算符 A 是一种数学实体, 它使每一个函数 $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}$ 都有与之对应的另一个函数 $\psi'(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}$, 而且它们的对应关系是线性的:

$$\psi'(\mathbf{r}) = A\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-10-a})$$

$$A[\lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})] = \lambda_1 A\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 A\psi_2(\mathbf{r}) \quad (\text{A-10-b})$$

我们举线性算符的几个例子: 单称算符 H , 它的定义是

$$H\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z) \quad (\text{A-11})$$

表示乘以 x 的倍乘算符, 记作 X , 其定义是

$$X\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z) \quad (\text{A-12})$$

最后, 对 x 求导数的算符, 记作 D_x , 其定义是

$$D_x\psi(x, y, z) = \frac{\partial\psi(x, y, z)}{\partial x} \quad (\text{A-13})$$

[算符 X 和 D_x , 作用于函数 $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}$ 后, 也许会将它变换为一个不再平方可积的函数].

b. 算符的乘积

两个线性算符 A 和 B 的乘积 AB 由下式定义:

$$(AB)\psi(\mathbf{r}) = A[B\psi(\mathbf{r})] \quad (\text{A-14})$$

即先将 B 作用于 $\psi(\mathbf{r})$, 得到 $\varphi(\mathbf{r}) = B\psi(\mathbf{r})$, 再将 A 作用于所得的函数 $\varphi(\mathbf{r})$.

一般说来, $AB \neq BA$, 我们定义:

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{A-15})$$

并把算符 $[A, B]$ 称为 A 与 B 的对易子.

作为例子, 我们来计算对易子 $[X, D_x]$. 为此, 任取一个函数 $\psi(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} [X, D_x]\psi(\mathbf{r}) &= \left(x\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}x \right)\psi(\mathbf{r}) \\ &= x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial x}[x\psi(\mathbf{r})] \\ &= x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) - x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\mathbf{r}) \\ &= -\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A-16})$$

由于这个结果对于任何 $\psi(\mathbf{r})$ 都成立, 于是得到:

$$[X, D_x] = -1 \quad (\text{A-17})$$

2. \mathcal{P} 中的分立的正交归一基: $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$

a. 定义

设有 \mathcal{P} 空间中的一个可列的函数集合; 这集合中的函数可用分立的指标 i ($i = 1, 2, \dots, n, \dots$)

来标记:

$$u_1(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}, u_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}, \dots, u_i(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}, \dots$$

——如果

$$(u_i, u_j) = \int d^3r u_i^*(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{A-18})$$

[式中 δ_{ij} 是克朗内克符号, 当 $i=j$ 时, 其值为 1; 当 $i \neq j$ 时, 其值为 0], 则集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 是正交归一的.

——如果每一个函数 $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ 都可以唯一地按全体 $u_i(\mathbf{r})$ 展开:

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})} \quad (\text{A-19})$$

则这个集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 构成一个基^①.

b. 波函数在基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中的分量

用 $u_j^*(\mathbf{r})$ 乘 (A-19) 式两端再对整个空间积分, 根据 (A-6) 式及 (A-18) 式, 有^②:

$$\begin{aligned} (u_j, \psi) &= \left(u_j, \sum_i c_i u_i \right) \\ &= \sum_i c_i (u_j, u_i) \\ &= \sum_i c_i \delta_{ij} \\ &= c_j \end{aligned} \quad (\text{A-20})$$

这就是说:

$$\boxed{c_i = (u_i, \psi) = \int d^3r u_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})} \quad (\text{A-21})$$

因此, $\psi(\mathbf{r})$ 在 $u_i(\mathbf{r})$ 上的分量 c_i 等于 $u_i(\mathbf{r})$ 与 $\psi(\mathbf{r})$ 的标量积. 基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 一旦选定, 给出 $\psi(\mathbf{r})$ 或给出它在诸基函数上的分量 c_i 的集合是等价的. 我们说数 c_i 的集合表示基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中的 $\psi(\mathbf{r})$.

附注

- (i) 上面所说的基可以类比于普通三维空间 R^3 中的正交归一基 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$. $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ 互相正交而且都具有单位长度这一事实可以表示为

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A-22})$$

R^3 中的每一个矢量 \mathbf{V} 都可以按基 $\{\mathbf{e}_i\}$ 展开, 即

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^3 v_i \mathbf{e}_i \quad (\text{A-23})$$

① 若集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 构成一个基, 我们有时称它为一个完全的函数集合; 但须注意, 这里“完全”一词的含意和数学中惯用的含意并不相同.

② 严格说来, \sum 和 $\int d^3r$ 能不能交换是需要证明的, 但是, 这类问题我们都置而不论.

其中

$$v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{V} \quad (\text{A-24})$$

因此可以说，公式(A-18)、(A-19)和(A-21)推广了我们所熟悉的公式(A-22)、(A-23)和(A-24)。但须注意，这里的 v_i 都是实数，而前面的 c_i 都是复数。

- (ii) 同一个函数 $\psi(\mathbf{r})$ 在两个不同的基中的分量显然是不同的。以后我们还要研究基变换的问题。
- (iii) 在基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中，我们也可以用一些能够排列成矩阵的数来表示一个线性算符 A 。等到引入了狄拉克符号之后，我们在 § C 中再来研究这个问题。

c. 将标量积表示为诸分量的函数

设 $\varphi(\mathbf{r})$ 和 $\psi(\mathbf{r})$ 是两个波函数，它们的展开式为：

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{r}) &= \sum_i b_i u_i(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}) &= \sum_j c_j u_j(\mathbf{r})\end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

我们可以用(A-6)，(A-7)和(A-18)式来计算两者的标量积：

$$\begin{aligned}(\varphi, \psi) &= \left(\sum_i b_i u_i(\mathbf{r}), \sum_j c_j u_j(\mathbf{r}) \right) \\ &= \sum_{i,j} b_i^* c_j (u_i, u_j) \\ &= \sum_{i,j} b_i^* c_j \delta_{ij}\end{aligned}$$

这就是说

$$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i \quad (\text{A-26})$$

特别地

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2 \quad (\text{A-27})$$

可见两个波函数的标量积（或一个波函数的模平方）可以很简单地表示为这些函数在基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中的分量的函数。

附注：

设 \mathbf{V} 和 \mathbf{W} 是 R^3 空间中的两个矢量，它们的分量分别为 v_i 和 w_i ；如所周知，两者的标量积的分解式为

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{W} = \sum_{i=1}^3 v_i w_i \quad (\text{A-28})$$

因此，可以把公式(A-26)看作是(A-28)式的推广。

d. 封闭性关系式

(A-18)式（下文中叫做正交归一关系式）表明，集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 中的每一个函数都已归一化为 1，而且这些函数两两正交。我们现在要建立另一个关系式——封闭性关系式，它表明这个集合构成一个基。

如果 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 是 \mathcal{P} 中的一个基, 那么对于每一个函数 $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}$, 都存在一个形如(A-19)式的展开式. 现将诸分量 c_i 的表示式(A-21)代回(A-19)式[由于 \mathbf{r} 已经出现在(A-19)式中, 故须将积分变量的符号改变一下]:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_i c_i u_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i (u_i, \psi) u_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i \left[\int d^3 r' u_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \right] u_i(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (\text{A-29})$$

交换 \sum 和 $\int d^3 r'$ 后得到:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \psi(\mathbf{r}') \left[\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') \right] \quad (\text{A-30})$$

可见 $\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}')$ 应为 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 的这样一个函数 $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, 它使得对于每一个函数 $\psi(\mathbf{r})$ 都有:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \psi(\mathbf{r}') F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{A-31})$$

方程(A-31)正是函数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 的一个性质(参看附录 II). 由此我们得到:

$$\boxed{\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (\text{A-32})$$

反之, 如果一个正交归一集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 满足封闭性关系式(A-32), 则此集合构成一个基. 这是因为, 我们可以将任意函数 $\psi(\mathbf{r})$ 写成下列形式:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A-33})$$

将 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 的表示式(A-32)代入此式, 便得到(A-30)式, 只要将累加号和积分号再交换一次, 我们就回到了(A-29)式. 所以, 这个方程表明 $\psi(\mathbf{r})$ 总是可以按诸函数 $u_i(\mathbf{r})$ 展开的, 而且给出全体展开系数.

附注:

在 § C 中, 我们还要利用狄拉克符号来研究封闭性关系式, 我们将会看到, 这个关系式具有简单的几何意义.

3. 引入不属于 \mathcal{P} 的“基”

上面所说的基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 是由平方可积函数构成的. 引入另一种“基”也是方便的, 虽然这种“基”中的函数既不属于 \mathcal{P} 也不属于 L^2 , 但每个波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 仍然可以按这种基展开. 下面我们列举这种基的几个例子, 并说明怎样把前节中已经建立的那些重要公式推广到这种基.

a. 平面波的例子

为简单起见, 我们只考虑一维的情况. 我们来研究只依赖于变量 x 的平方可积函数 $\psi(x)$.

在第一章中，我们已经看到引入 $\psi(x)$ 的傅里叶变换 $\bar{\psi}(p)$ 有很多好处。 $\psi(x)$ 的傅里叶变换为：

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} \quad (\text{A-34-a})$$

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar} \quad (\text{A-34-b})$$

考虑函数 $v_p(x)$ ，其定义为：

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

$v_p(x)$ 是一个平面波，波矢量为 p/\hbar ，但 $|v_p(x)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}$ 遍及整个 Ox 轴的积分是发散的。因此， $v_p(x) \notin \mathcal{F}_x$ 。我们用 $\{v_p(x)\}$ 表示所有的平面波的集合，也就是对应于 p 的一切数值的函数 $v_p(x)$ 的集合。我们可以把从 $-\infty$ 连续变化到 $+\infty$ 的 p 看作一种 连续指标，用它来标记集合 $\{v_p(x)\}$ 中的一切函数 [提醒一下，在前面已经研究过的集合 $\{u_i(r)\}$ 中，指标 i 是分立的]。

利用(A-35)式，可将(A-34)式改写为：

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) v_p(x) \quad (\text{A-36})$$

$$\bar{\psi}(p) = (v_p, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx v_p^*(x) \psi(x) \quad (\text{A-37})$$

我们可以将这两个公式和(A-19)及(A-21)式对比一下。(A-36)式表示，每一个函数 $\psi(x) \in \mathcal{F}_x$ 都可以按全体 $v_p(x)$ 唯一地展开，也就是按平面波展开。由于指标 p 不是分立的，而是连续变化的，所以(A-19)式中的累加号 \sum_i 换成了对 p 的积分。(A-37)式和(A-21)式一样，以标量积 (v_p, ψ) 的形式给出了 $\psi(x)$ 在 $v_p(x)$ 上的分量 $\bar{\psi}(p)$ ；对应于 p 的一切可能值的全体分量的集合构成了 p 的函数 $\bar{\psi}(p)$ ，它就是 $\psi(x)$ 的傅里叶变换。

因而 $\bar{\psi}(p)$ 类比于 c_i ，这两个复数，一个依赖于 p ，一个依赖于 i ，分别表示同一个函数 $\psi(x)$ 在两个不同的基 $\{v_p(x)\}$ 及 $\{u_i(x)\}$ 中的分量。

这一点在计算 $\psi(x)$ 的模平方时同样是明显的。根据巴塞瓦等式[附录 I 的公式(45)]，实际上我们有

$$(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |\bar{\psi}(p)|^2 \quad (\text{A-38})$$

此式和(A-27)式是相似的，只是 c_i 换成 $\bar{\psi}(p)$ ， \sum_i 换成 $\int dp$ 。

我们现在来证明， $v_p(x)$ 满足一个封闭性关系式。实际上，利用下列公式[参看附录 II，(34)]

① 我们只定义过两个平方可积函数的标量积，但此定义不难推广到现在的情况，只要有关的积分收敛即可。

式]:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} = \delta(x) \quad (\text{A-39})$$

可以求得

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dp v_p(x) v_p^*(x') = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dp}{\hbar} e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \delta(x-x')} \quad (\text{A-40})$$

此式与(A-32)式是相似的, 也只是将 \sum_i 换成 $\int dp$.

最后, 我们来计算标量积 $(v_p, v_{p'})$, 以便判断是否存在相当于正交归一关系式的式子。再利用(A-39)式, 我们得到

$$(v_p, v_{p'}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx v_p^*(x) v_{p'}(x)$$

即

$$\boxed{(v_p, v_{p'}) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dx}{\hbar} e^{i\frac{x}{\hbar}(p'-p)} = \delta(p-p')} \quad (\text{A-41})$$

比较(A-41)式和(A-18)式: 原来的分立指标 i 和 j 以及克朗内克符号 δ_{ij} 现在换成了连续指标 p 和 p' 以及两指标之差的 δ 函数 $\delta(p-p')$ 。注意, 若令 $p=p'$, 则标量积 (v_p, v_p) 是发散的; 于是我们又看到 $v_p(x) \notin \mathcal{D}_x$ 。以后我们仍然称(A-41)式为“正交归一关系式”, 虽然这个名称并不妥当。有时我们说 $v_p(x)$ “在狄拉克意义下正交归一化”。

以上结果不难推广到三维情况。我们考虑平面波:

$$v_p(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{ip \cdot r/\hbar} \quad (\text{A-42})$$

现在, 基 $\{v_p(\mathbf{r})\}$ 中的函数依赖于三个连续指标 p_x, p_y, p_z , 可将它们缩并为记号 \mathbf{p} 。很容易证明下列各公式:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3p \bar{\psi}(\mathbf{p}) v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A-43})$$

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = (v_{\mathbf{p}}, \psi) = \int d^3r v_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-44})$$

$$(\varphi, \psi) = \int d^3p \bar{\varphi}^*(\mathbf{p}) \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (\text{A-45})$$

$$\int d^3p v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) v_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (\text{A-46})$$

$$(v_{\mathbf{p}}, v_{\mathbf{p}'}) = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \quad (\text{A-47})$$

它们就是(A-36), (A-37), (A-38), (A-40)和(A-41)式的推广。

因此, 我们可以认为, $v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ 构成一个“连续基”。在前面, 对于分立基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 已经建立的所有公式都可以推广到现在的连续基中去, 为此, 只须利用表 (II-1) 中的对应关系:

表(H-1)

$i \longleftrightarrow p$
$\sum_i \longleftrightarrow \int d^3 p$
$\delta_{ij} \longleftrightarrow \delta(p - p')$

b. “ δ 函数”的例子

同样，我们也可以引入 \mathbf{r} 的函数的一个集合 $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ ，其中的函数是以连续指标 $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ 的缩并记号为标记的，它们的定义是：

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (\text{A-48})$$

因此， $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ 表示以空间的不同点 \mathbf{r}_0 为中心的 δ 函数的集合； $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 显然不是平方可积的，即 $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \notin \mathcal{F}$ 。

现在来考虑对于空间 \mathcal{R} 中的一切函数 $\psi(\mathbf{r})$ 都能成立的下列等式：

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r_0 \psi(\mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (\text{A-49})$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = \int d^3 r \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-50})$$

根据(A-48)式，可将此两式改写为下列形式：

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r_0 \psi(\mathbf{r}_0) \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \quad (\text{A-51})$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = (\xi_{\mathbf{r}_0}, \psi) = \int d^3 r \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-52})$$

(A-51) 式表示，每一个函数 $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ 都可以按诸函数 $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 唯一地展开。 (A-52) 式表示， $\psi(\mathbf{r})$ 在函数 $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 上的分量(在这里我们遇到的是实的基函数)刚好等于 $\psi(\mathbf{r})$ 在点 \mathbf{r}_0 处的值 $\psi(\mathbf{r}_0)$ 。(A-51) 和 (A-52) 式类似于 (A-19) 和 (A-21) 式：只是将分立指标 i 换成了连续指标 \mathbf{r}_0 ，将 \sum 换成了 $\int d^3 r_0$ 。

因而， $\psi(\mathbf{r}_0)$ 的意义和 c_i 的相同，是 c_i 的相当量；这两个复数，一个依赖于 \mathbf{r}_0 ，一个依赖于 i ，表示同一个函数 $\psi(\mathbf{r})$ 在 $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ 及 $\{v_i(\mathbf{r})\}$ 这两个不同的基中的坐标(即分量——译者)。

现在 (A-26) 式变为

$$(\varphi, \psi) = \int d^3 r_0 \varphi^*(\mathbf{r}_0) \psi(\mathbf{r}_0) \quad (\text{A-53})$$

由此可见，标量积的定义 (A-4) 式其实就是将 (A-26) 式应用到连续基 $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ 而得的结果。

最后我们指出，诸函数 $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 所满足的“正交归一关系式”与封闭性关系式，和 $v_p(\mathbf{r})$ 所满足的那些关系式相同；事实上，我们有[附录 II 公式 (28)]：

$$\int d^3r_0 \xi_{r_0}(\mathbf{r}) \xi_{r_0}^*(\mathbf{r}') = \int d^3r_0 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (\text{A-54})$$

和

$$(\xi_{r_0}, \xi_{r_0}) = \int d^3r \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_0') \quad (\text{A-55})$$

因此,对于分立基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 已经建立的所有公式都可以推广到连续基 $\{\xi_{r_0}(\mathbf{r})\}$ 中去,为此只须利用表(HI-2)中的对应关系:

表(HI-2)

$i \longleftrightarrow r_0$
$\sum_i \longleftrightarrow \int d^3r_0$
$\delta_{ij} \longleftrightarrow \delta(r_0 - r_0')$

重要附注:

上面引入的连续基的用途在后面将会显得更清楚。但是,绝不能忘记这一点: 和某一物理状态对应的总是
一个平方可积的波函数。在任何情况下, $v_p(\mathbf{r})$ 或 $\xi_{r_0}(\mathbf{r})$ 都不能表示粒子的态。这些函数仅仅是在对波函数
 $\psi(\mathbf{r})$ 进行运算时,很方便的一些工具,而波函数才是描述物理状态的函数。

在经典光学中我们也遇到过类似的情况,在那里,单色平面波是一种极为方便的模型,但在物理上它是永远
不能实现的;即使选择性最好的滤光片所滤过的也是某一频带 $\Delta\nu$ 中的光,这个频带可能很窄,但绝不为零。

对于函数 $\xi_{r_0}(\mathbf{r})$ 来说,也是一样,我们可以设想一个平方可积的波函数,它定域在点 r_0 附近,例如 $\xi_{r_0}^{(s)}(\mathbf{r}) = \delta^{(s)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \delta^{(s)}(x-x_0)\delta^{(s)}(y-y_0)\delta^{(s)}(z-z_0)$,其中 $\delta^{(s)}$ 是这样一种函数:它的中心在点 x_0 (或 y_0 ,或 z_0)处,它
具有宽度为 ε 、高度为 $\frac{1}{\varepsilon}$ 的峰,并保持 $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(s)}(x-x_0) dx = 1$ (这种函数的例子见附录II的§ 1-b)。当 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时,
 $\xi_{r_0}^{(s)}(\mathbf{r}) \rightarrow \xi_{r_0}(\mathbf{r})$,但后者不再是平方可积的了。实际上,对应于这种极限情况的物理状态是不可能实现的,不管
粒子处于位置多么确切的物理状态, ε 也绝不等于零。

c. 推广: 连续的“正交归一”基**a. 定义**

将前面两节的结果加以推广,我们称 \mathbf{r} 的函数的一个集合 $\{w_\alpha(\mathbf{r})\}$ 为连续的“正交归一”基,
它以连续指标 α 为标记,并满足下列的所谓正交归一和封闭性关系式

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \int d^3r w_\alpha^*(\mathbf{r}) w_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta(\alpha - \alpha') \quad (\text{A-56})$$

$$\int d\alpha w_\alpha(\mathbf{r}) w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (\text{A-57})$$

附注:

(i) 如果 $\alpha = \alpha'$, 则 (w_α, w_α) 是发散的,故 $w_\alpha(\mathbf{r}) \notin \mathcal{F}$ 。

(ii) 和前一节中的 r_0 和 p 相似, α 可以代表若干个指标。

(iii) 我们也可以设想这样一个基, 它既包含用分立指标做标记的函数 $u_i(\mathbf{r})$, 又包含用连续指标做标记的函数 $w_\alpha(\mathbf{r})$. 这时, $u_i(\mathbf{r})$ 的集合并不构成一个基, 为了构成一个基还必须补充以 $w_\alpha(\mathbf{r})$ 的集合.

我们举出这种情况的一个例子. 再考虑第一章 § D-2-c 中研究过的方势阱(亦可参看补充材料 H_I). 以后我们将会看到, 粒子在与时间无关的势场中运动时, 其定态波函数的集合便构成一个基. 当 $E < 0$ 时, 能级是分立的, 与它对应的是平方可积的波函数, 用分立的指标来标记. 但是, 可能的定态不只是这一类, 因为第一章的方程(D-17), 对于一切 $E > 0$ 的值, 也有有界的解, 这些解延伸到整个空间, 它们不是平方可积的.

在由分立基和连续基构成的一个“混合的”基 $\{u_i(\mathbf{r}), w_\alpha(\mathbf{r})\}$ 中, 正交归一关系式为:

$$\begin{aligned} (u_i, u_j) &= \delta_{ij} \\ (w_\alpha, w_{\alpha'}) &= \delta(\alpha - \alpha') \\ (u_i, w_\alpha) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A-58})$$

封闭性关系式则为

$$\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') + \int d\alpha w_\alpha(\mathbf{r}) w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A-59})$$

B. 波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 的分量

我们总可以写

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A-60})$$

将(A-57)式中的 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 代入此式, 并且承认 $\int d^3 r'$ 和 $\int d\alpha$ 可以交换, 便得到

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\alpha \left[\int d^3 r' w_\alpha^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \right] w_\alpha(\mathbf{r})$$

或将它写作

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha(\mathbf{r})} \quad (\text{A-61})$$

式中

$$\boxed{c(\alpha) = (w_\alpha, \psi) = \int d^3 r' w_\alpha^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')} \quad (\text{A-62})$$

公式(A-61)表示, 每一个波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 都可唯一地按诸函数 $w_\alpha(\mathbf{r})$ 展开, 按照公式(A-62), $\psi(\mathbf{r})$ 在 $w_\alpha(\mathbf{r})$ 上的分量 $c(\alpha)$ 等于标量积 (w_α, ψ) .

C. 将标量积和模方表示为分量的函数

假设 $\varphi(\mathbf{r})$ 和 $\psi(\mathbf{r})$ 是两个平方可积函数, 它们在 $w_\alpha(\mathbf{r})$ 上的分量是已知的

$$\boxed{\varphi(\mathbf{r}) = \int d\alpha b(\alpha) w_\alpha(\mathbf{r})} \quad (\text{A-63})$$

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \int d\alpha' c(\alpha') w_{\alpha'}(\mathbf{r})} \quad (\text{A-64})$$

它们的标量积可计算如下:

$$\begin{aligned} (\varphi, \psi) &= \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \\ &\quad \cdot \int d\alpha \int d\alpha' b^*(\alpha) c(\alpha') \int d^3r w_\alpha^*(\mathbf{r}) w_{\alpha'}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A-65})$$

其中最后一个积分可用(A-56)式表示,于是

$$(\varphi, \psi) = \int d\alpha \int d\alpha' b^*(\alpha) c(\alpha') \delta(\alpha - \alpha')$$

也就是

$$(\varphi, \psi) = \boxed{\int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha)} \quad (\text{A-66})$$

作为一个特例,有

$$(\psi, \psi) = \boxed{\int d\alpha |c(\alpha)|^2} \quad (\text{A-67})$$

因此,§ A-2 中的所有公式都可以推广,为此只须利用表(H-3)中的对应关系.

表 (H-3)

$i \longleftrightarrow \alpha$
$\sum_i \longleftrightarrow \int d\alpha$
$\delta_{ij} \longleftrightarrow \delta(\alpha - \alpha')$

我们将 § A 中已经建立的最重要的公式集中在表 (H-4)中. 其实,没有必要按这种形式来记忆;因为以后我们会知道,引入狄拉克符号后,就很容易将它们重新推导出来.

表 (H-4)

	分立基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$	连续基 $\{w_\alpha(\mathbf{r})\}$
正交归一关系式	$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$	$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha')$
封闭性关系式	$\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	$\int d\alpha w_\alpha(\mathbf{r}) w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$
波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 的展开式	$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$	$\psi(\mathbf{r}) = \int d\alpha c(\alpha) w_\alpha(\mathbf{r})$
$\psi(\mathbf{r})$ 的分量	$c_i = (u_i, \psi) = \int d^3r u_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$	$c(\alpha) = (w_\alpha, \psi) = \int d^3r w_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$
标量积	$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$	$(\varphi, \psi) = \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha)$
模方	$(\psi, \psi) = \sum_i c_i ^2$	$(\psi, \psi) = \int d\alpha c(\alpha) ^2$

§ B. 态空间; 狄拉克符号

1. 引言

在第一章, 我们曾经提出下述假设: 粒子在指定时刻的量子态由波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 确定。波函数的几率解释要求该函数必须是平方可积的。这个要求促使我们去研究 \mathcal{H} 空间(§ A)。特别是, 我们发现同一个函数 $\psi(\mathbf{r})$ 可以用几种不同的分量集合来表示, 每一种分量集合对应于一个选定的基[表(H-5)]。这个结果可以解释如下: 只要已经指明所使用的基, 则对应的集合 $\{c_i\}$ 或函数 $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ 或函数 $c(\alpha)$ 都可以用来描述同一个粒子的状态, 这种描述和采用波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 来描述是等效的。此外, 在表(H-5)中, $\psi(\mathbf{r})$ 本身也出现在 $\{c_i\}$ 、 $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ 和 $c(\alpha)$ 那一行中, 这就是说, 波函数在空间某点 \mathbf{r}_0 处的值 $\psi(\mathbf{r}_0)$ 可以看作这个波函数在一个特殊的基[δ 函数基, 参看(A-48)式]中的特定函数 $\xi_{r_0}(\mathbf{r})$ 上的分量。

表(H-5)

基	$\psi(\mathbf{r})$ 的分量
$u_i(\mathbf{r})$	$c_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \dots$
$v_p(\mathbf{r})$	$\bar{\psi}(\mathbf{p})$
$\xi_{r_0}(\mathbf{r})$	$\psi(\mathbf{r}_0)$
$w_\alpha(\mathbf{r})$	$c(\alpha)$

上述情况类似于在普通空间 R^3 中我们已熟知的情况: 空间一点的位置可以用三个数的集合来表示, 这三个数就是该点在事先选定的坐标系中的坐标; 如果变换坐标系, 则对应于同一点的将是坐标的另一个集合。但是, 几何矢量的概念和矢量的运算可以不涉及坐标系, 这就大大简化了很多公式和论证。

下面我们将要采用的正是这种方法: 粒子的每个量子态将用一个态矢量来描述, 这种矢量属于一种抽象空间 \mathcal{E} , 我们称它为粒子的态空间。由 \mathcal{H} 空间是 L^2 的子空间可以推知 \mathcal{E} 是希尔伯特空间的子空间。在下面, 我们要定义 \mathcal{E} 中的矢量运算的各种符号和法则。

其实, 态矢量和态空间的引入不但使理论体系得到简化, 还可以使它得以推广。事实上, 确有一些物理体系是不可能用波函数来进行量子描述的; 在第四章和第九章中, 我们将会看到, 即使就单个粒子而论, 只要将自旋自由度也考虑在内, 就属于上述情况。因此, 我们在第三章中将要提出的第一个假定就是: 任何物理体系的量子态由一个态矢量来描述, 态矢量属于 \mathcal{E} 空间, 即体系的态空间。

因此, 在下面, 我们要建立 \mathcal{E} 空间中的矢量运算法。我们即将引人的那些概念和即将得到的那些结果, 适用于任何物理体系。不过, 为了说明这些概念和结果, 还是要将它们应用于无自旋的单个粒子的简单情况, 因为我们一直都在研究这种粒子。

在这一节里, 我们先定义狄拉克符号, 它在以后要处理的形式运算中是非常方便的。

2. “右”矢和“左”矢

- a. \mathcal{E} 空间的元素: 右矢
- a. 符号

\mathcal{E} 空间中的任何一个元素, 或矢量, 都叫做右矢, 用符号 $|\psi\rangle$ 来表示, 在它里面填写一个标志性的记号, 以此来区别这个右矢和其他一切右矢, 例如 $|\psi\rangle$.

特别地, 由于我们已经熟悉了波函数的概念, 我们这样定义一个粒子的态空间 \mathcal{E}_r , 使得每一个平方可积函数 $\psi(r)$ 都有 \mathcal{E}_r 中的一个右矢 $|\psi\rangle$ 和它对应:

$$\psi(r) \in \mathcal{F} \iff |\psi\rangle \in \mathcal{E}_r, \quad (\text{B-1})$$

以后, 我们就把在 \mathcal{F} 空间中定义过的各种运算移植到 \mathcal{E}_r 空间中来, 虽然 \mathcal{F} 和 \mathcal{E}_r 是同构的, 但为避免混淆和顾及 § B-1 中提到的可能的推广, 我们还是要细心地区别它们. 我们还要强调一点: 符号 $|\psi\rangle$ 不再包含对 r 的依赖关系, 只包含一个字母 ψ , 它提醒我们这个右矢和哪一个函数对应; 以后(§E), 我们将把 $\psi(r)$ 解释为右矢 $|\psi\rangle$ 在某一个基中的分量的集合, r 则起着指标的作用[参看 § A-3-b 及表(II-5)]. 因而, 为了确定一个矢量, 我们的做法是: 先用这个矢量在某一特定坐标系中的分量来表示这个矢量, 然后把这个特定坐标系放在和一切其他坐标系相同的地位上研究.

一维空间中的一个无自旋粒子的态空间记作 \mathcal{E}_x , 即如(B-1)式中构成的那种抽象空间, 不过利用只依赖于变量 x 的波函数.

b. 标量积

对于每一对顺序为 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 的右矢, 我们引入一个相关的复数, 这就是两者的标量积($|\varphi\rangle, |\psi\rangle$), 它具备(A-5), (A-6)和(A-7)式所表示的那些性质; 引入“左矢”的概念以后, 我们将用狄拉克符号将这些等式重写出来.

在 \mathcal{E}_r 中, 两个右矢的标量积就是前面定义过的两个对应波函数的标量积.

- b. \mathcal{E} 的对偶空间 \mathcal{E}^* 的元素: 左矢

c. 对偶空间 \mathcal{E}^* 的定义

首先提醒一下什么叫做定义在 \mathcal{E} 中的右矢 $|\psi\rangle$ 上的线性泛函. 线性泛函 X 是一种线性运算, 它将每一个右矢 $|\psi\rangle$ 和一个复数联系起来:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \in \mathcal{E} &\xrightarrow{X} \text{数 } X(|\psi\rangle) \\ X(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) &= \lambda_1 X(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 X(|\psi_2\rangle) \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

绝不要把线性泛函与线性算符混为一谈. 虽然两者都涉及线性运算, 但是前者给每一个右矢联系上一个复数, 而后者给每一个右矢联系上另一个右矢.

可以证明, 定义在右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ 上的线性泛函的集合构成一个矢量空间, 叫做 \mathcal{E} 的对偶空间, 记作 \mathcal{E}^* .

d. \mathcal{E}^* 中的矢量的左矢符号

\mathcal{E}^* 空间中的每一个元素, 或矢量, 都叫做左矢, 我们用符号 $\langle X |$ 来表示它. 例如, 左矢 $\langle X |$ 表示线性泛函 X , 并且今后将线性泛函 $(X | \in \mathcal{E}^*$ 作用于右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ 得到的那个数记作 $\langle X | \psi \rangle$:

$$\langle \chi | \psi \rangle = \chi \langle \psi | \quad (B-3)$$

在英语中, 称符号 $\langle |\rangle$ 为“bracket”(中文称做括号), 因此称括号的左半为“bra”(中文称为左矢), 称括号的右半为“ket”(中文称为右矢).

c. 右矢和左矢之间的对应关系

a. 每一个右矢都对应着一个左矢

由于 \mathcal{E} 空间中存在着标量积, 这就使得我们可以证明, 对于每一个右矢 $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$, 都有 \mathcal{E}^* 中的一个元素, 即左矢, 和它相联系; 我们把这个左矢记作 $\langle\varphi|$.

事实上, 右矢 $|\varphi\rangle$ 可以决定这样一个线性泛函, 它按线性方式使得每一个右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ 都有一个对应的复数, 而且这个复数就是 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 的标量积($|\varphi\rangle, |\psi\rangle$). 假设 $\langle\varphi|$ 就是这个线性泛函, 那么它应由下式所决定

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (\varphi|\psi) \quad (B-4)$$

b. 这个对应关系是反线性的

在 \mathcal{E} 空间中, 标量积对于第一个矢量是反线性的, 用(B-4)式中的符号, 可将这个性质写做:

$$\begin{aligned} (\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) &= \lambda_1^*(\varphi_1|\psi) + \lambda_2^*(\varphi_2|\psi) \\ &= \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle \\ &= (\lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2|)|\psi\rangle \end{aligned} \quad (B-5)$$

从(B-5)式可以看出, 和右矢 $\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle$ 相联系的左矢为 $\lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2|$:

$$\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle \Rightarrow \lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2| \quad (B-6)$$

因此, 我们说右矢 \rightarrow 左矢的对应关系是反线性的.

附注:

若 λ 是一个复数, $|\psi\rangle$ 是一个右矢, 则 $\lambda|\psi\rangle$ 也是一个右矢(\mathcal{E} 是矢量空间). 有时我们将它记作 $|\lambda\psi\rangle$:

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (B-7)$$

但是要注意, $\langle\lambda\psi|$ 表示与右矢 $|\lambda\psi\rangle$ 相联系的左矢.

$$\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi| \quad (B-8)$$

v. 标量积的狄拉克符号

关于 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 的标量积, 我们现在已有两种不同的符号: $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$ 或 $\langle\varphi|\psi\rangle$, 这里的 $\langle\varphi|$ 是右矢 $|\varphi\rangle$ 的对应左矢. 今后我们只用一种符号: $\langle\varphi|\psi\rangle$, 即狄拉克符号. 在§ A-1-b 中已给出的标量积的性质, 可用狄拉克符号归纳在表(I-6)中.

表 (II-6)

$\langle \varphi \psi \rangle = \langle \psi \varphi \rangle^*$	(B-9)
$\langle \varphi \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \varphi \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi \psi_2 \rangle$	(B-10)
$\langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 \psi \rangle$	(B-11)
$\langle \psi \psi \rangle$ 为正实数, 当而且仅当 $ \psi\rangle = 0$ 时, 其值为零。	(B-12)

d. 每一个左矢都有对应的右矢吗?

假设每一个右矢都对应着一个左矢, 那么, 选自 \mathcal{F} 空间的两个例子表明, 我们可以找到一些没有对应右矢的左矢. 然后我们再说明, 为什么这个困难在量子力学中对我们并无妨碍.

(i) 选自 \mathcal{F} 空间的反例

为简单起见, 我们只讨论一维问题.

假设 $\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x)$ 是一个充分正规的实函数, 它满足 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x) = 1$, 它有一个峰, 其宽度为 ϵ , 高度为 $\frac{1}{\epsilon}$, 中心在点 $x=x_0$ 处 [参看图 2-1; $\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x)$ 可以是附录 II § 1-b 中举出的函数之一]. 如果 $\epsilon \neq 0$, 则 $\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x) \in \mathcal{F}_x$ (此函数的模平方的数量级为 $\frac{1}{\epsilon}$); 用 $|\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle$ 表示对应的右矢:

$$\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x) \iff |\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle \quad (\text{B-13})$$

如果 $\epsilon \neq 0$, 则 $|\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle \in \mathcal{E}_x$. 假设这个右矢的对应左矢为 $\langle \xi_{x_0}^{(\epsilon)}|$, 则对于每一个 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_x$, 我们有:

$$\langle \xi_{x_0}^{(\epsilon)} | \psi \rangle = (\xi_{x_0}^{(\epsilon)}, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x) \psi(x) \quad (\text{B-14})$$

现在令 ϵ 趋向于零, 一方面我们有:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x) = \xi_{x_0}(x) \in \mathcal{F}_x \quad (\text{B-15})$$

$[\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x)$ 的模平方的数量级为 $\frac{1}{\epsilon}$, 当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 它是发散的]; 因而

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} |\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle \notin \mathcal{E}_x \quad (\text{B-16})$$

另一方面, 当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, 积分 (B-14) 趋向一个完全确定的极限 $\psi(x_0)$ [因为对于充分小的 ϵ , 可以将 (B-14) 式中的 $\psi(x)$ 换成 $\psi(x_0)$, 而后者又可提到积分号外]. 因而, $\langle \xi_{x_0}^{(\epsilon)} |$ 趋向一个左矢, 我们将它记作 $\langle \xi_{x_0} |$, 而 $\langle \xi_{x_0} |$ 就是这样一个线性泛函, 它使相关的波函数在点 x_0 处的值 $\psi(x_0)$ 对应于每一个右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_x$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle \xi_{x_0}^{(\epsilon)} | = \langle \xi_{x_0} | \in \mathcal{E}_x^*$$

如果 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_x$, 则有

$$\langle \xi_{x_0} | \psi \rangle = \psi(x_0) \quad (\text{B-17})$$

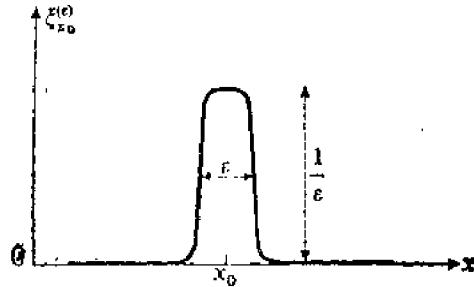


图 2-1
函数 $\xi_{x_0}^{(\epsilon)}(x)$ 在 $x=x_0$ 处呈现一个高峰(宽度为 ϵ , 高度为 $\frac{1}{\epsilon}$)。它在 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间的积分等于 1.

于是我们看到, 左矢 $\langle \xi_{x_0} |$ 是存在的, 但是没有和它对应的右矢.

同样, 我们考虑一个平面波, 截去它在长度为 L 的区间以外的部分:

$$v_{p_0}^{(L)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0 x/\hbar} \quad \left(-\frac{L}{2} \leq x \leq +\frac{L}{2}\right) \quad (\text{B-18})$$

在这个区间之外, 函数 $v_{p_0}^{(L)}(x)$ 应迅速减小到零(但又保持连续和可导). 将对应于 $v_{p_0}^{(L)}(x)$ 的右矢记作 $|v_{p_0}^{(L)}\rangle$:

$$v_{p_0}^{(L)}(x) \in \mathcal{F}_x \iff |v_{p_0}^{(L)}\rangle \in \mathcal{G}_x \quad (\text{B-19})$$

$v_{p_0}^{(L)}$ 的模平方实际上等于 $L/2\pi\hbar$, 当 $L \rightarrow \infty$ 时, 它是发散的. 因而

$$\lim_{L \rightarrow \infty} |v_{p_0}^{(L)}\rangle \notin \mathcal{G}_x \quad (\text{B-20})$$

现在来看对应于 $|v_{p_0}^{(L)}\rangle$ 的左矢 $\langle v_{p_0}^{(L)} |$. 对于每一个 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_x$, 有

$$\langle v_{p_0}^{(L)} | \psi \rangle = \langle v_{p_0}^{(L)}, \psi \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx e^{-ip_0 x/\hbar} \psi(x) \quad (\text{B-21})$$

当 $L \rightarrow \infty$ 时, $\langle v_{p_0}^{(L)} | \psi \rangle$ 有一极限, 这个极限为 $\psi(x)$ 的傅里叶变换 $\bar{\psi}(p)$ 在 $p=p_0$ 时的值 $\bar{\psi}(p_0)$. 因此, $L \rightarrow \infty$ 时, $\langle v_{p_0}^{(L)} |$ 趋向一个完全确定的左矢 $\langle v_{p_0} |$:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \langle v_{p_0}^{(L)} | := \langle v_{p_0} | \in \mathcal{G}_x^*$$

如果 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_x$, 则

$$\langle v_{p_0} | \psi \rangle = \bar{\psi}(p_0) \quad (\text{B-22})$$

这里的结果也一样: 没有任何右矢对应于左矢 $\langle v_{p_0} |$.

(ii) 在物理上怎样解决上述困难

右矢和左矢之间的对应关系中的这种不对称, 如前面的例子所示, 是和 \mathcal{F}_x 空间中存在着“连续基”有关的. 因为构成“基”的那些函数并不属于 \mathcal{F}_x , 在 \mathcal{E}_x 中当然不存在与它们对应的右矢. 可是那些函数与 \mathcal{F}_x 中的任意函数的标量积是确定的, 因此, 它们可以和 \mathcal{E}_x 中的某个线性泛函相联系, 也就是说, 在 \mathcal{E}_x^* 中存在着对应的左矢. 我们之所以要使用这一类“连续基”, 是因为它们在一些实际运算中比较方便. 同样的理由(这些理由在后面将会显得更清楚)要求我们在右矢和左矢之间建立一种对称的关系, 办法是引入“广义右矢”, 它们由并不平方可积的函数所确定, 但这些函数与 \mathcal{F}_x 空间中任一函数的标量积都存在; 因此以后我们就具备了诸如 $|\xi_{x_0}\rangle$ 或 $|v_{p_0}\rangle$ 这样的“右矢”, 分别对应于 $\xi_{x_0}(x)$ 或 $v_{p_0}(x)$. 但是, 不要忘记, 严格说来, 这些广义的“右矢”不能表示物理状态, 只有 \mathcal{E}_x 空间中的真正右矢才表示实际存在的量子态; 广义右矢只不过是在包含右矢的某些运算中的一种比较方便的工具而已.

这种办法在数学上引起了一些问题, 这些问题是不可以回避的. 为此, 我们提出下述的物理观点: $|\xi_{x_0}\rangle$ (或 $|v_{p_0}\rangle$)实际上表示 $|\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle$ (或 $|v_{p_0}^{(\epsilon)}\rangle$), 其中的长度 ϵ 甚小于(或其中的长度 L 甚大于)该问题所涉及的一切其他长度. 在出现 $|\xi_{x_0}^{(\epsilon)}\rangle$ (或 $|v_{p_0}^{(\epsilon)}\rangle$)的所有中间运算步骤中, 不要过渡到极限 $\epsilon=0$ (或 $L \rightarrow \infty$), 因而, 所有这些运算都在 \mathcal{E}_x 空间内. 只要 ϵ 和其他一切长度相比是充分小的, 那么, 计算到最后所得的物理结果对 ϵ 的依赖程度是很小的; 于是在最后结果中就可以略去

ϵ , 也就是说, 可以令 $\epsilon=0$ (在含有 L 的计算中, 做法是类似的).

可能有人反对说: 和 $\{\xi_{x_0}(x)\}$ 及 $\{v_{p_0}(x)\}$ 不一样, $\{\xi_{x_0}^{(r)}(x)\}$ 及 $\{v_{p_0}^{(L)}(x)\}$ 并不真是 \mathcal{H}_x 空间中的基, 因为它们并不严格满足封闭性关系式. 实际上, 它们是近似地满足这个关系式的. 例如, 可以看出 $[dx_0 \xi_{x_0}^{(r)}(x) \xi_{x_0}^{(r)}(x')]$ 是 $(x-x')$ 的函数, 这就是 $\delta(x-x')$ 的一个很好的近似; 这个函数的图形实际上是一个三角形, 其底为 2ϵ , 高为 $\frac{1}{\epsilon}$, 中心点在 $x-x'=0$ 处 (附录 II § 1-c-iv); 如果和问题中的一切其他长度相比, ϵ 可以忽略, 那么, 这个函数和 $\delta(x-x')$ 的差异从物理上看就是微不足道的.

一般地说, 态空间 \mathcal{E} 和它的对偶空间 \mathcal{E}^* 并不是同构的 (当然, 除非 \mathcal{E} 是有限多维的)¹⁾, 这就是说, 如果对于每一个右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, 对应着一个左矢 $\langle\psi| \in \mathcal{E}^*$, 那么, 相反的对应关系并不存在. 但是, 我们约定, 除了使用 \mathcal{E} 空间的矢量 (它们的模方是有限的) 以外, 还可以使用广义右矢, 它们的模方虽是无限的, 但它们与 \mathcal{E} 空间中任何右矢的标量积却都是有限的. 这样一来, 对于每一个左矢 $\langle\varphi| \in \mathcal{E}^*$, 就都对应着一个右矢. 但是广义右矢并不表示体系的物理状态.

3. 线性算符

a. 定义

这些定义和 § A-1-c 中所说的相同.

线性算符 A 使每一个右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ 都有一个对应的右矢 $|A\psi\rangle \in \mathcal{E}$, 而且这种对应关系是线性的:

$$|A\psi\rangle = A|\psi\rangle \quad (\text{B-23})$$

$$A(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle \quad (\text{B-24})$$

两个线性算符 A 和 B 的乘积, 记作 AB , 按下列方式定义:

$$(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle) \quad (\text{B-25})$$

即先将 B 作用于 $|\psi\rangle$ 以得到右矢 $B|\psi\rangle$; 再将 A 作用于右矢 $B|\psi\rangle$. 一般说来, $AB \neq BA$. A 与 B 的对易子算符 $[A, B]$ 的定义是:

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{B-26})$$

设 $|\varphi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 是两个右矢. 我们称下列的标量积为 A 在 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 之间的矩阵元:

$$\langle\varphi|(A|\psi\rangle) \quad (\text{B-27})$$

因而, 这是一个数, 它线性地依赖于 $|\psi\rangle$, 反线性地依赖于 $|\varphi\rangle$.

b. 线性算符的例子: 投影算符

c. 关于狄拉克符号的重要注解

根据前面所讲的内容, 我们已经开始体会到狄拉克体系的简洁和方便. 例如, $\langle\varphi|$ 表示一个线性泛函 (一个左矢), 而 $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ 则表示右矢 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 的标量积. 线性泛函 $\langle\varphi|$ 给任意右矢 $|\psi\rangle$ 联系上一个数, 这个数写起来很简单, 只要将两个符号 $\langle\varphi|$ 和 $|\psi\rangle$ 并置在一起就行了: $\langle\varphi|\psi\rangle$;

1) 我们知道, 希耳伯空间 L^2 和它的对偶空间是同构的. 可是我们已经取 L^2 的一个子空间作为波函数空间 \mathcal{H} , 这就说明了为什么 \mathcal{H}^* 比 \mathcal{H} “更大”.

这就是与 $\langle\varphi|$ 对应的右矢 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 的标量积(由此可以看出,建立右矢和左矢之间的一一对应关系是很有用的)。

现在试将 $\langle\varphi|$ 和 $|\psi\rangle$ 的顺序颠倒一下,写成

$$|\psi\rangle\langle\varphi| \quad (\text{B-28})$$

如果我们沿用将两个符号并置在一起的写法,那么这个式子表示一个算符。实际上,取一个任意的右矢 $|\chi\rangle$,考虑下式:

$$|\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle \quad (\text{B-29})$$

已知 $\langle\varphi|\chi\rangle$ 是一个复数,因此,(B-29)式是一个右矢,是用标量 $\langle\varphi|\chi\rangle$ 去乘右矢 $|\psi\rangle$ 而得到的。既然将 $|\psi\rangle\langle\varphi|$ 作用于任何一个右矢就得到另一个右矢,可见它是一个算符。

正是我们看到,这些符号的先后顺序具有决定性的意义。只有复数的位置可以变动而不出问题,这是因为空间 \mathcal{E} 和我们所使用的算符都是线性的,也就是说,如果 λ 是一个数,那么便有

$$\begin{cases} |\psi\rangle\lambda=\lambda|\psi\rangle \\ \langle\psi|\lambda=\lambda\langle\psi| \\ A\lambda|\psi\rangle=\lambda A|\psi\rangle \quad (A \text{ 是一个线性算符}) \\ \langle\varphi|\lambda|\psi\rangle=\lambda\langle\varphi|\psi\rangle=\langle\varphi|\psi\rangle\lambda \end{cases} \quad (\text{B-30})$$

但是,遇到右矢、左矢和算符,我们就应始终保持它们在公式中的顺序,这就是狄拉克体系的简洁性要求我们付出的代价。

β. 右矢 $|\psi\rangle$ 上的投影算符 P_ψ ,

假设 $|\psi\rangle$ 是归一化的右矢,即

$$\langle\psi|\psi\rangle=1 \quad (\text{B-31})$$

考虑由下式定义的算符 P_ψ :

$$P_\psi=|\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{B-32})$$

将此算符作用于任一右矢 $|\varphi\rangle$:

$$P_\psi|\varphi\rangle=|\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle \quad (\text{B-33})$$

这就是说,将 P_ψ 作用于任一右矢 $|\varphi\rangle$ 便得到一个与 $|\psi\rangle$ 成正比的右矢,比例系数就是 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 的标量积 $\langle\psi|\varphi\rangle$ 。

现在, P_ψ 的“几何”意义就很清楚了:它是在右矢 $|\psi\rangle$ 上进行“垂直投影”的算符。

这种解释还可以为 $P_\psi^2=P_\psi$ 这一事实所证实(此式表示在某一矢量上相继投影两次相当于只投影一次)。事实上,

$$P_\psi^2=P_\psi P_\psi=|\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|=|\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{B-34})$$

其中 $\langle\psi|\psi\rangle$ 是一个数,其值为1[见(B-31)式],于是

$$P_\psi^2=|\psi\rangle\langle\psi|=P_\psi \quad (\text{B-35})$$

γ. 子空间上的投影算符

假设有 q 个已归一化的,两两正交的矢量: $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_q\rangle$:

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}; \quad i, j=1, 2, \dots, q \quad (\text{B-36})$$

这 q 个矢量在 \mathcal{E} 空间中所张成的子空间记作 \mathcal{E}_q 。

假设 P_q 是一个线性算符, 其定义是:

$$P_q = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (\text{B-37})$$

我们来计算 P_q 的平方

$$P_q^2 = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle\langle\varphi_i| \quad (\text{B-38})$$

利用(B-36)式, 得到

$$P_q^2 = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|\delta_{ij} = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = P_q \quad (\text{B-39})$$

可见 P_q 是一个投影算符。容易看出, P_q 是在子空间 \mathcal{E}_q 上进行投影的。事实上, 对任意的 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, 我们有

$$P_q|\psi\rangle = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\psi\rangle \quad (\text{B-40})$$

由此可见, 将 P 作用于 $|\psi\rangle$ 上, 得到 $|\psi\rangle$ 在这些 $|\varphi_i\rangle$ 上的投影的线性组合, 这也就是 $|\psi\rangle$ 在子空间 \mathcal{E}_q 上的投影。

4. 厄密共轭

a. 线性算符对左矢的作用

在此以前, 我们只定义过线性算符 A 对右矢的作用, 现在我们即将看到, 同样也可以定义 A 对左矢的作用。

假设 $\langle\varphi|$ 是一个完全确定的左矢, 我们考虑全体右矢 $|\psi\rangle$ 的集合。对于每一个右矢, 我们都可以给它联系上一个复数 $\langle\varphi|(A|\psi\rangle)$; 以前已将这个数定义为 A 在 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 之间的矩阵元。由于 A 是线性的, 而且标量积线性地依赖于右矢, 所以这个数 $\langle\varphi|(A|\psi\rangle)$ 也线性地依赖于 $|\psi\rangle$ 。既然 $\langle\varphi|$ 和 A 是确定的, 我们就可以给每一个右矢 $|\psi\rangle$ 联系上一个线性地依赖于 $|\psi\rangle$ 的数。于是, 确定的 $\langle\varphi|$ 和确定的 A 便在 \mathcal{E} 空间中的右矢上定义一个新的线性泛函, 也就是属于 \mathcal{E}^* 空间的新左矢。我们将这个新左矢记作 $\langle\varphi|A$, 则它的定义式便可写作

$$\boxed{\langle\varphi|A|\psi\rangle = \langle\varphi|(A|\psi\rangle)} \quad (\text{B-41})$$

算符 A 给每一个左矢 $\langle\varphi|$ 联系上一个新左矢 $\langle\varphi|A$ 。现在来证明它们之间的对应关系是线性的。为此, 我们考虑 $\langle\varphi_1|$ 和 $\langle\varphi_2|$ 的线性组合:

$$\langle X| = \lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2| \quad (\text{B-42})$$

(这就是表示 $\langle X|\psi\rangle = \lambda_1\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2\langle\varphi_2|\psi\rangle$)。根据(B-41)式, 我们有

$$\begin{aligned} \langle(X|A)|\psi\rangle &= \langle X|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1\langle\varphi_1|(A|\psi\rangle) + \lambda_2\langle\varphi_2|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1(\langle\varphi_1|A|\psi\rangle) + \lambda_2(\langle\varphi_2|A|\psi\rangle) \end{aligned} \quad (\text{B-43})$$

因为 $|\psi\rangle$ 是任意的, 由此便得到

$$\begin{aligned}\langle \varphi | A &= (\lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |) A \\ &= \lambda_1 \langle \varphi_1 | A + \lambda_2 \langle \varphi_2 | A\end{aligned}\quad (B-44)$$

因此, 方程(B-41)定义了关于左矢的线性运算。左矢 $\langle \varphi | A$ 就是线性算符 A 作用于左矢 $|\varphi\rangle$ 得到的结果。

附注:

- (i) 观察 $\langle \varphi | A$ 的定义式(B-41), 我们发现, 在表示 A 在 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 之间的矩阵元的符号中, 圆括号的位置无关紧要。因此, 以后我们就将矩阵元记作 $\langle \varphi | A | \psi \rangle$, 就是说:
- $\langle \varphi | A | \psi \rangle = (\langle \varphi | A) | \psi \rangle = \varphi | (A | \psi \rangle)$ (B-45)
- (ii) 在符号 $\langle \varphi | A$ 中, $\langle \varphi |$ 和 A 的顺序极为重要(参看§3-b-a)。一定要将它写作 $\langle \varphi | A$, 不能写作 $A \langle \varphi |$ 。因为将 $\langle \varphi | A$ 作用于右矢 $|\psi\rangle$ 便得到一个数 $\langle \varphi | A | \psi \rangle$, 可见 $|\varphi\rangle A$ 是一个左矢。反之, 将 $A \langle \varphi |$ 作用于右矢 $|\psi\rangle$ 则得到 $A \langle \varphi | \psi \rangle$, 这是一个算符(就是用数 $\langle \varphi | \psi \rangle$ 去乘一个算符), 我们从来不曾定义过这样的算符。因此, $A \langle \varphi |$ 是没有意义的。

b. 线性算符 A 的伴随算符 A^\dagger

我们即将看到, §B-2-c 中研究过的右矢和左矢之间的对应关系允许我们给每一个线性算符 A 联系上另一个线性算符 A^\dagger , 这个算符叫做 A 的伴随算符(或厄密共轭算符)。

用 $|\psi\rangle$ 表示 \mathcal{S} 空间中的任一右矢, 算符 A 给它联系上另一个右矢 $|\psi'\rangle$: $A|\psi\rangle \in \mathcal{S}$ (图 2-2)

对于右矢 $|\psi\rangle$, 对应着一个左矢 $\langle \psi |$; 同样, 对于 $|\psi'\rangle$ 则对应着一个 $\langle \psi' |$ 。右矢和左矢之间的这种对应关系允许我们将算符 A^\dagger 对左矢的作用定义如下: 算符 A^\dagger 给左矢 $\langle \psi |$ (它对应于右矢 $|\psi\rangle$)联系上另一个左矢 $\langle \psi' |$ (它对应于右矢 $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$); 这种联系可以记作 $\langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger$ 。

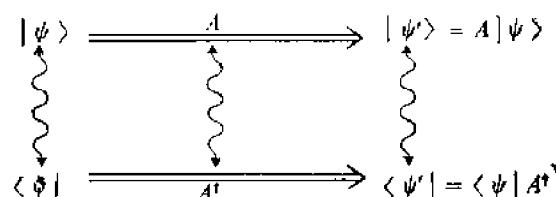


图 2-2

从右矢和左矢之间的对应关系来定义算符 A 的伴随算符 A^\dagger 。

现在来证明关系式 $\langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger$ 是线性关系。实际上, 对于左矢 $\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |$, 对应着右矢 $\lambda_1^* |\psi_1\rangle + \lambda_2^* |\psi_2\rangle$ (左矢和右矢之间的对应是反线性的)。算符 A 将 $\lambda_1^* |\psi_1\rangle + \lambda_2^* |\psi_2\rangle$ 变换为 $\lambda_1^* A |\psi_1\rangle + \lambda_2^* A |\psi_2\rangle = \lambda_1^* |\psi'_1\rangle + \lambda_2^* |\psi'_2\rangle$, 最后, 对于这个右矢, 又对应着一个左矢 $\lambda_1 \langle \psi'_1 | + \lambda_2 \langle \psi'_2 | = \lambda_1 \langle \psi_1 | A^\dagger + \lambda_2 \langle \psi_2 | A^\dagger$, 由此得到

$$(\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) A^\dagger = \lambda_1 \langle \psi_1 | A^\dagger + \lambda_2 \langle \psi_2 | A^\dagger \quad (B-46)$$

因此, A^\dagger 是一个线性算符, 由下列公式所定义:

$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger$

(B-47)

从(B-47)式很容易导出算符 A 所满足的另一个重要关系式。根据标量积的性质, 我们总可以写出:

$$\langle \psi' | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi' \rangle^* \quad (\text{B-48})$$

式中 $|\varphi\rangle$ 是 \mathcal{B} 空间中的任意右矢。利用关于 $|\psi'\rangle$ 和 $\langle\psi'|$ 的关系式(B-47), 得到

$$\langle \psi | A^\dagger | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^* \quad (\text{B-49})$$

此式对任意的 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 都成立。

关于符号的附注:

在前面我们曾经提到两个容易混淆的记号: $|\lambda\psi\rangle$ 和 $\langle\lambda\psi|$, 其中 λ 是标量[公式(B-7)和(B-8)], 对于记号 $|A\psi\rangle$ 和 $\langle A\psi|$ (其中 A 是线性算符) 也会出现同样的问题。 $|A\psi\rangle$ 就是右矢 $A|\psi\rangle$ 的另一种记法:

$$|A\psi\rangle = A|\psi\rangle \quad (\text{B-50})$$

但 $\langle A\psi|$ 则是对应于右矢 $|A\psi\rangle$ 的左矢。利用(B-50)式和(B-47)式, 可以看出:

$$\langle A\psi| = \langle \psi | A^\dagger \quad (\text{B-51})$$

这就是说, 如果要把一个线性算符 A 从左矢的符号中提出去, 就必须将它放到该左矢符号的右边并且换成它的伴随算符 A^\dagger 。

c. 一个算符与其伴随算符之间的对应关系的性质

利用(B-47)式或(B-49)式, 很容易证明:

$$(A^\dagger)^\dagger = A \quad (\text{B-52})$$

$$(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger \quad (\lambda \text{ 是一个数}) \quad (\text{B-53})$$

$$(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger \quad (\text{B-54})$$

最后, 我们来计算 $(AB)^\dagger$ 。为此, 我们考虑右矢 $|\varphi\rangle = AB|\psi\rangle$, 再将此式写作 $|\varphi\rangle = A|\chi\rangle$, 也就是令 $|\chi\rangle = B|\psi\rangle$, 于是

$$\langle \varphi | = \langle \psi | (AB)^\dagger = \langle \chi | A^\dagger = \langle \psi | B^\dagger A^\dagger$$

最后一步用到了关系式 $\langle \chi | = \langle \psi | B^\dagger$ 。由上式可以推出

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \quad (\text{B-55})$$

注意, 取算符之积的伴随算符时, 两因子的顺序要颠倒。

附注:

由于 $(A^\dagger)^\dagger = A$, 根据(B-51)式, 可以写

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

因此, 我们就可以将(B-41)式的左端改写为 $\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle$ 。同样, 该式的右端, 采用(B-50)式中的记号, 又可以写作 $\langle \varphi | A\psi \rangle$ 。由此便得到下列关系:

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A\psi \rangle \quad (\text{B-56})$$

有时使用这个式子作为 A 的伴随算符 A^\dagger 的定义。

d. 狄拉克符号的厄密共轭

在上一段中, 我们利用右矢和左矢之间的对应关系引入了伴随算符的概念。我们说右矢 $|\psi\rangle$ 和对应的左矢 $\langle\psi|$ 是彼此“厄密共轭”的。在图 2-2 中, 曲线箭头所表示的运算就是厄密共轭的运算; 我们看到 A^\dagger 与 A 就是通过这种运算互相联系的。由于这个原因, A^\dagger 又叫做 A 的厄密共

轭算符。

厄密共轭的运算使参与运算的对象改变顺序。从图 2-2 我们看到 $A|\psi\rangle$ 变成了 $\langle\psi|A^\dagger$ ；就是说，右矢 $|\psi\rangle$ 变成了左矢 $\langle\psi|$ ， A 变成了 A^\dagger ，而且顺序也颠倒了。同样，从(B-55)式我们看到，两个算符之积的厄密共轭等于两个厄密共轭算符的反序乘积。最后，我们证明

$$(|u\rangle\langle v|)^* = |v\rangle\langle u| \quad (\text{B-57})$$

(就是将 $|u\rangle$ 换成 $\langle u|$ ，将 $\langle v|$ 换成 $|v\rangle$ ，再颠倒顺序)。事实上，将关系式(B-49)应用于算符 $|u\rangle\langle v|$ ，便有

$$\langle\psi|(|u\rangle\langle v|)^\dagger|\varphi\rangle = [\langle\varphi|(|u\rangle\langle v|)|\psi\rangle]^* \quad (\text{B-58})$$

再利用标量积的性质(B-9)：

$$\begin{aligned} [\langle\varphi|(|u\rangle\langle v|)|\psi\rangle]^* &= \langle\varphi|u\rangle^*\langle v|\psi\rangle^* = \langle\psi|v\rangle\langle u|\varphi\rangle \\ &= \langle\psi|(|v\rangle\langle u|)|\varphi\rangle \end{aligned} \quad (\text{B-59})$$

比较(B-58)式和(B-59)式，便得到(B-57)式。

我们再看对常数进行厄密共轭运算得到什么结果。从(B-6)式和(B-53)式可以看出，这种运算不过是将 λ 变成 λ^* (复数共轭)；这个结果完全符合 $\langle\varphi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\varphi\rangle$ 这一事实。

因此，一个右(左)矢的厄密共轭是一个左(右)矢；一个算符的厄密共轭是它的伴随算符；一个数的厄密共轭是它的共轭复数。采用狄拉克符号，厄密共轭运算是很容易进行的，只要应用下面的规则即可：

规则

当一个式子中含有常数、右矢、左矢及算符时，要得到这个式子的厄密共轭式(或伴随式)，必须：

★代换：

- 将常数换成其共轭复数
- 将右矢换成其对应的左矢
- 将左矢换成其对应的右矢
- 将算符换成其伴随算符

★反序：即颠倒各因子的顺序(但常数的位置无关紧要)。

例子：

$\lambda\langle u|A|v\rangle|w\rangle\langle\psi|$ 是一个算符(因为 λ 和 $\langle u|A|v\rangle$ 都是数)。它的伴随算符可以用上述规则得到： $|\psi\rangle\langle w|\langle v|A^\dagger|u\rangle\lambda^*$ ，将 λ^* 和 $\langle v|A^\dagger|u\rangle$ 这两个数的位置改动一下，就得到 $\lambda^*\langle v|A^\dagger|u\rangle|\psi\rangle\langle w|$ 。

同样， $\lambda|u\rangle\langle v|w\rangle$ 是一个右矢(因为 λ 和 $\langle v|w\rangle$ 都是数)，它的共轭左矢为 $\langle w|v\rangle\langle u|\lambda^*$ ，又可将它写作 $\lambda^*\langle w|v\rangle\langle u|$ 。

e. 厄密算符

如果算符 A 等于它的伴随算符，即

$$A = A^\dagger \quad (\text{B-60})$$

我们就称它为厄密算符。

将(B-60)式代入(B-49)式,便知厄密算符满足下列关系式:

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^* \quad (\text{B-61})$$

此式对任意的 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 都成立.

最后,对于厄密算符,(B-56)式变为:

$$\langle A\varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A\psi \rangle \quad (\text{B-62})$$

以后,在关于本征值和本征矢的问题中,我们还要回头详细讨论厄密算符;此外,到第三章,我们将会看到厄密算符在量子力学中有着根本的重要性.

如果在公式(B-57)中令 $|u\rangle=|v\rangle=|\psi\rangle$, 我们便可看出投影算符 $P_\psi=|\psi\rangle\langle\psi|$ 也是厄密算符.

$$P_\psi^* = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi \quad (\text{B-63})$$

附注:

两个厄密算符 A 和 B 的乘积,仅当 $[A, B] = 0$ 时,才是厄密算符.事实上,如果 $A = A^\dagger, B = B^\dagger$,则由(B-55)式可以推出: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA$, 若要此结果等于 AB , 必须 $[A, B] = 0$.

§ C. 态空间中的表象

1. 引言

a. 表象的定义

选择一种表象就是在态空间 \mathcal{E} 中选择一个分立的或连续的正交归一基.在选定的基中,矢量和算符都是用数来表示的:对于矢量,这些数就是它的分量;对于算符,这些数就是它的矩阵元.在§B中引入的矢量运算就变成了对这些数进行矩阵运算.从原则上说,表象的选择是任意的;实际上,当然要看所研究的问题而定,在每一个问题中,都以最大限度地简化运算为目的来进行选择.

b. § C 的目的

下面我们再回到在§A-2和§A-3中引入的 \mathcal{D} 空间中的分立基或连续基的全部概念上去,但现在采用的是狄拉克符号,而且将对任意的 \mathcal{E} 空间进行讨论.

我们将用狄拉克符号写出一个基的两个特征关系式,即正交归一关系式和封闭性关系式.然后我们将阐明,从这两个关系式出发,怎样在一种表象中解决各种具体问题,又怎样从一种表象变换到另一种表象.

2. 一个正交归一基的特征关系式

a. 正交归一关系式

我们说右矢的分立集合 $\{|u_i\rangle\}$ 或连续集合 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 是正交归一的,其条件是集合中的右矢满足下列的正交归一关系式

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{C-1})$$

或

$$\langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle := \delta(\alpha - \alpha') \quad (C-2)$$

我们要注意,对于连续集合来说, $\langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle$ 并不存在,就是说 $|w_\alpha\rangle$ 的模为无穷大,故它并不属于 \mathcal{E} 空间。但是我们却可以将 \mathcal{E} 空间中的矢量按这些 $|w_\alpha\rangle$ 展开,因而将这些 $|w_\alpha\rangle$ 看作广义右矢是有用的(可参看 § A-3 和 § B-2-c)。

b. 封闭性关系式

分立集合 $\{|u_i\rangle\}$ 或连续集合 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 构成一个基的条件是: \mathcal{E} 空间中的每一个右矢 $|\psi\rangle$ 都可唯一地按 $|u_i\rangle$ 或按 $|w_\alpha\rangle$ 展开:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad (C-3)$$

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle \quad (C-4)$$

此外,再假设基是正交归一的。用 $\langle u_j |$ 乘(C-3)式两端,或用 $\langle w_{\alpha'} |$ 乘(C-4)式两端,并利用(C-1)式或(C-2)式,便得到分量 c_j 或 $c(\alpha')$ 的表示式:

$$\langle u_j | \psi \rangle = c_j \quad (C-5)$$

$$\langle w_{\alpha'} | \psi \rangle = c(\alpha') \quad (C-6)$$

将(C-3)式中的 c_i 换成 $\langle u_i | \psi \rangle$,将(C-4)式中的 $c(\alpha)$ 换成 $\langle w_\alpha | \psi \rangle$,便有

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i c_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i | \psi \rangle |u_i\rangle \\ &= \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle = \left(\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right) |\psi\rangle \end{aligned} \quad (C-7)$$

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle = \int d\alpha \langle w_\alpha | \psi \rangle |w_\alpha\rangle \\ &= \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha | \psi \rangle = \left(\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| \right) |\psi\rangle \end{aligned} \quad (C-8)$$

[这是因为在(C-7)式中,我们可以将数 $\langle u_i | \psi \rangle$ 放到右矢 $|u_i\rangle$ 的右侧;同样,在(C-8)式中,可以将数 $\langle w_\alpha | \psi \rangle$ 放到右矢 $|w_\alpha\rangle$ 的右侧]。

于是我们看到,出现了两个算符: $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|$ 和 $\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|$,将它们作用于 \mathcal{E} 空间中的任意右矢 $|\psi\rangle$,仍然得到该右矢 $|\psi\rangle$ 。既然 $|\psi\rangle$ 是任意的,便可以得到:

$$P_{|u_i\rangle} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1 \quad (C-9)$$

$$P_{|w_\alpha\rangle} = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = 1 \quad (C-10)$$

式中 1 表示 \mathcal{E} 空间中的恒等算符。关系式(C-9)或(C-10)就叫做封闭性关系式。反之,我们再来证明关系式(C-9)和(C-10)表示集合 $\{|u_i\rangle\}$ 和集合 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 构成基。事实上,对于 \mathcal{E} 空间中的每一个右矢 $|\psi\rangle$,我们都可以写出:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle = \mathbf{I}|\psi\rangle &= P_{\{u_i\}}|\psi\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| |\psi\rangle \\ &= \sum_i c_i |u_i\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-11})$$

式中

$$c_i = \langle u_i | \psi \rangle \quad (\text{C-12})$$

同样，我们有

$$\begin{aligned} |\psi\rangle = \mathbf{I}|\psi\rangle &= P_{\{w_\alpha\}}|\psi\rangle = \int d\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha| |\psi\rangle \\ &= \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-13})$$

式中

$$c(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi \rangle \quad (\text{C-14})$$

以上结果表明，每一个右矢 $|\psi\rangle$ 都可以唯一地按 $|u_i\rangle$ 或按 $|w_\alpha\rangle$ 展开。因此，这两个集合都构成基，一个是分立的，另一个是连续的。我们还可以看到，利用(C-9)式或(C-10)式，用不着死记，马上就可以重新导出分量 c_i 和 $c(\alpha)$ 的表示式(C-12)和(C-14)。

附注

- (i) 以后(§ E)我们会看到，在 \mathfrak{s} 空间中，关系式(A-32)和(A-57)很容易从(C-9)式和(C-10)式导出。
- (ii) 封闭性关系式的几何意义

根据§ B-3-b 中的讨论， $\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$ 是一个投影算符，是在由 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_i\rangle, \dots$ 所张成的子空间 \mathfrak{s}' 上的投影算符。如果这些 $|u_i\rangle$ 构成一个基，那么 \mathfrak{s} 空间中的每一个右矢都可以按这些 $|u_i\rangle$ 展开，于是子空间 \mathfrak{s}' 就和 \mathfrak{s} 空间本身重合了。因而，算符 $\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$ 自然成为一个恒等算符；这是因为，将 \mathfrak{s} 空间中的右矢投影到 \mathfrak{s} 空间上并没有改变这个右矢。关于 $\int d\alpha |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha|$ 也可以进行同样的分析。

对于普通的三维空间 R^3 ，我们也能找出和封闭性关系式相当的式子。设 e_1, e_2, e_3 是这个空间中的三个正交归一矢量，而 P_1, P_2, P_3 是在这三个矢量上的投影算符。 $\{e_1, e_2, e_3\}$ 构成 R^3 空间中的一个基这一事实由下式表示：

$$P_1 + P_2 + P_3 = \mathbf{I} \quad (\text{C-15})$$

另一方面， $\{e_1, e_2\}$ 构成一个正交归一集合，但并不构成 R^3 空间的一个基。这可以由下述事实来说明：投影算符 $P_1 + P_2$ （它在由 e_1, e_2 所张成的平面上投影）并不等于 \mathbf{I} ；例如 $(P_1 + P_2)e_3 = 0$ 。

为了能够在表象 $\{|u_i\rangle\}$ 或表象 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 中进行全部的运算，必须记住的最基本的公式归纳在表(H-7)中。

表(H-7)

表象 $\{ u_i\rangle\}$	表象 $\{ w_\alpha\rangle\}$
$\langle u_i u_j \rangle = \delta_{ij}$	$\langle w_\alpha w_{\alpha'} \rangle = \delta_{(\alpha-\alpha')}$
$P_{\{u_i\}} = \sum_i u_i\rangle\langle u_i = \mathbf{I}$	$P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha w_\alpha\rangle\langle w_\alpha = \mathbf{I}$

3. 右矢和左矢的表示法

a. 右矢的表示法

在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中, 右矢 $|\psi\rangle$ 是用其分量的集合来表示的, 也就是用数 $c_i = \langle u_i | \psi \rangle$ 的集合来表示。现在将所有这些数沿垂直方向排列起来, 组成一个列矩阵(其行数一般是可数的无穷大):

$$\begin{bmatrix} \langle u_1 | \psi \rangle \\ \langle u_2 | \psi \rangle \\ \vdots \\ \langle u_i | \psi \rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (C-16)$$

在连续基 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 中, 右矢 $|\psi\rangle$ 是用连续的无穷多个数 $c(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi \rangle$ 来表示的, 也就是用 α 的一个函数来表示的。我们可以作一条纵轴, 将 α 的各个可能值标记在上面, 使其中每一个值都对应于一个数 $\langle w_\alpha | \psi \rangle$:

$$c(\alpha) \begin{bmatrix} \vdots \\ \langle w_\alpha | \psi \rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (C-17)$$

b. 左矢的表示法

设 $|\varphi\rangle$ 是一个任意的左矢。在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中, 可将它写作:

$$\langle \varphi | = \langle \varphi | 1 = \langle \varphi | P_{(u_i)} = \sum_i \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | \quad (C-18)$$

可见 $\langle \varphi |$ 可以唯一地按这些左矢 $|u_i\rangle$ 展开; $\langle \varphi |$ 的诸分量 $\langle \varphi | u_i \rangle$ 就是与 $\langle \varphi |$ 相联系的右矢 $|\varphi\rangle$ 的诸分量 $b_i = \langle u_i | \varphi \rangle$ 的共轭复数。

同样, 在基 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 中, 可以得到:

$$\langle \varphi | = \langle \varphi | 1 = \langle \varphi | P_{(w_\alpha)} = \int d\alpha \langle \varphi | w_\alpha \rangle \langle w_\alpha | \quad (C-19)$$

$\langle \varphi |$ 的诸分量 $\langle \varphi | w_\alpha \rangle$ 就是与 $\langle \varphi |$ 相联系的右矢 $|\varphi\rangle$ 的诸分量 $b(\alpha) = \langle w_\alpha | \varphi \rangle$ 的共轭复数。

我们已经约定将一个右矢的诸分量沿垂直方向排列起来。在说明怎样排列一个左矢的分量之前, 我们先说明, 怎样利用封闭性关系式很简单地求得两个右矢的标量积作为分量的函数的表示式。事实上, 我们总可以在标量积的表示式中将 1 插在 $\langle \varphi |$ 和 $|\psi\rangle$ 之间:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | 1 | \psi \rangle = \langle \varphi | P_{(u_i)} | \psi \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle = \sum_i b_i^* c_i \end{aligned} \quad (C-20)$$

同样:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \langle \varphi | 1 | \psi \rangle = \langle \varphi | P_{(w_\alpha)} | \psi \rangle \\ &= \int d\alpha \langle \varphi | w_\alpha \rangle \langle w_\alpha | \psi \rangle = \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha) \end{aligned} \quad (C-21)$$

我们将左矢 $\langle \varphi |$ 的诸分量 $\langle \varphi | u_i \rangle$ 沿水平方向排列起来, 构成一个行矩阵(包含一行和无穷多列):

$$(\langle \varphi | u_1 \rangle \quad \langle \varphi | u_2 \rangle \cdots \cdots \langle \varphi | u_i \rangle \cdots \cdots) \quad (C-22)$$

采用这种记法,从矩阵的观点看来,乘积 $\langle \varphi | \psi \rangle$ 就是表示 $\langle \varphi |$ 的行矩阵与表示 $|\psi\rangle$ 的列矩阵的矩阵乘积,所得的乘积矩阵只有一行一列,也就是一个数。

在基 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 中, $\langle \varphi |$ 有连续的无穷多个分量 $\langle \varphi | w_\alpha \rangle$ 。我们可以作一条横轴,将 α 的各个值标记在上面,其中每一个值都对应于 $\langle \varphi |$ 的一个分量 $\langle \varphi | w_\alpha \rangle$:

$$\xrightarrow[\alpha]{\cdots \cdots \langle \varphi | w_\alpha \rangle \cdots \cdots} \quad (C-23)$$

附注

在一种指定的表象中,表示右矢 $|\psi\rangle$ 的矩阵和表示对应的左矢 $\langle \psi |$ 的矩阵互为厄密共轭矩阵。这就是说,将一个矩阵中的行列互易,并将每个矩阵元换成其共轭复数,这样便得到它的厄密共轭矩阵。

4. 符算的表示法

a. 用方阵表示 A

如果线性算符 A 已经给定,那么,在基 $\{|u_i\rangle\}$ 或 $\{|w_\alpha\rangle\}$ 中,我们可以给它联系上一个数列,其定义是

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle \quad (C-24)$$

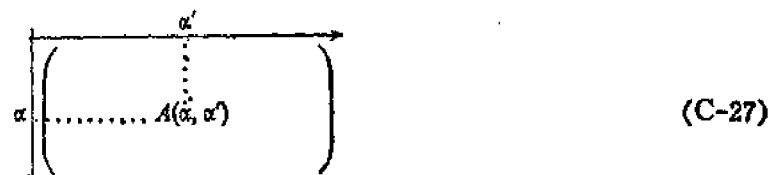
$$\text{或 } A(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \quad (C-25)$$

这些数依赖于两个指标,因而可将它们排列成一个方阵,其行数与列数是可数的无穷大或连续的无穷大。习惯上,以第一个指标为行指标,第二个指标为列指标。因此,在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中,算符 A 可表示为下列矩阵:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \cdots & A_{1j} & \cdots \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \cdots & A_{2j} & \cdots \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots \cdots & A_{ij} & \cdots \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \quad (C-26)$$

可以看出,其中的第 j 列就是基矢 $|u_j\rangle$ 的变换 $A|u_j\rangle$ 在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中的诸分量。

对于连续基,我们可以作两条互相正交的轴,使横坐标为 α' ,纵坐标为 α 的点对应于一个数 $A(\alpha, \alpha')$:



现在利用封闭性关系式来计算算符 AB 在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中的矩阵元:

$$\begin{aligned}\langle u_i | AB | u_j \rangle &= \langle u_i | A | B | u_j \rangle \\ &= \langle u_i | AP_{(u_k)} B | u_j \rangle \\ &= \sum_k \langle u_i | A | u_k \rangle \langle u_k | B | u_j \rangle\end{aligned}\quad (C-28)$$

前面约定的数 A_{ij} [或 $A(\alpha, \alpha')$] 的排列规则和两矩阵的乘法规则是一致的；这是因为，(C-28) 式表明，表示算符 AB 的矩阵就是表示 A 的矩阵和表示 B 的矩阵的乘积。

b. 右矢 $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ 的矩阵表示

现在的问题是：在一种给定的表象（即一个给定的基）中，右矢 $|\psi\rangle$ 的分量及 A 的矩阵元都是已知的，怎样计算 $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ 在同一表象中的分量？

在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中， $|\psi'\rangle$ 的坐标（即 $|\psi'\rangle$ 在 $\{|u_i\rangle\}$ 中的分量） c'_i 由下式表示：

$$c'_i = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | A | \psi \rangle \quad (C-29)$$

只要将封闭性关系式插入 A 与 $|\psi\rangle$ 之间，就可以得到：

$$\begin{aligned}c'_i &= \langle u_i | A | \psi \rangle = \langle u_i | AP_{(u_j)} | \psi \rangle \\ &= \sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle \\ &= \sum_j c_j A_{ij}\end{aligned}\quad (C-30)$$

对于基 $\{|w_\alpha\rangle\}$ ，按同样的方式可以得到：

$$\begin{aligned}c'(\alpha) &= \langle w_\alpha | \psi' \rangle = \langle w_\alpha | A | \psi \rangle \\ &= \int d\alpha' \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle \\ &= \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha')\end{aligned}\quad (C-31)$$

现在要写出 $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ 的矩阵就很简单了。例如，从 (C-30) 式就可以看出，表示 $|\psi'\rangle$ 的列矩阵就是表示 A 的方阵与表示 $|\psi\rangle$ 的列矩阵的乘积：

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \\ c'_i \\ \vdots \\ c'_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_j \end{pmatrix} \quad (C-32)$$

c. 数 $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ 的矩阵表示

在 $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ 的 $\langle \varphi |$ 和 A 之间以及 A 和 $|\psi\rangle$ 之间分别插入封闭性关系式，便可得到：

一对于基 $\{|u_i\rangle\}$ ：

$$\begin{aligned}\langle \varphi | A | \psi \rangle &= \langle \varphi | P_{(u_i)} AP_{(u_j)} | \psi \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle\end{aligned}$$

$$= \sum_{i,j} b_i^* A_{ij} c_j \quad (\text{C-33})$$

—对于基 $\{|w_\alpha\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | A | \psi \rangle &= \langle \varphi | P_{|w_\alpha\rangle} A P_{|w_{\alpha'}\rangle} | \psi \rangle \\ &= \iint d\alpha d\alpha' \langle \varphi | w_\alpha \rangle \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle \\ &= \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha) A(\alpha, \alpha') c(\alpha') \end{aligned} \quad (\text{C-34})$$

从矩阵的观点来看, 这些公式可以解释如下: $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ 是一个数, 也就是只有一行一列的矩阵; 依次用表示 $\langle \varphi |$ 的行矩阵去乘表示 A 的方阵, 再乘表示 $|\psi\rangle$ 的列矩阵, 便得到这个数。例如, 在基 $\{|u_i\rangle\}$ 中;

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = (b_1^* b_2^* \cdots b_i^* \cdots) \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (\text{C-35})$$

附注:

- (i) 同样可以证明, 左矢 $\langle \varphi | A$ 由一个行矩阵表示, 这个行矩阵就是表示 $\langle \varphi |$ 的行矩阵与表示 A 的方阵的乘积 [(C-35) 式右端前两个矩阵的乘积]。我们再一次看到, 符号的顺序是很重要的; 例如, $A\langle \varphi |$ 这个东西就没有对应的矩阵运算(用方阵乘行矩阵的运算没有定义)。
- (ii) 从矩阵的观点来看, 定义 $\langle \varphi | A$ 的等式 (B-41) 仅仅表示 (C-35) 式中三个矩阵的乘积的结合律。
- (iii) 采用前面约定的规则, 算符 $|\psi\rangle\langle\psi|$ 可以用一个方阵来表示, 事实上:

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{bmatrix} (c_1^* c_2^* \cdots c_j^* \cdots) = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \cdots & c_1 c_j^* & \cdots \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & \cdots & c_2 c_j^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ c_i c_1^* & c_i c_2^* & \cdots & c_i c_j^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \quad (\text{C-36})$$

这个结果确实是一个算符; 而 $\langle\psi|\psi\rangle$ 是一行矩阵与一列矩阵之积, 是一个数。

d. A 的伴随算符 A^\dagger 的矩阵表示

利用 (B-49) 式, 很容易得到

$$(A^\dagger)_{ij} = \langle u_i | A^\dagger | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^* = A_{ji}^* \quad (\text{C-37})$$

或得到

$$A^\dagger(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha | A^\dagger | w_{\alpha'} \rangle = \langle w_{\alpha'} | A | w_\alpha \rangle^* = A^*(\alpha', \alpha) \quad (\text{C-38})$$

因此, 在指定的表象中, 表示 A 和 A^\dagger 的两个矩阵互为厄密共轭矩阵; 就是说, 将其中一个矩阵的行与列互易, 并将每个矩阵元都换成其共轭复数, 便得到另一个矩阵。

如果 A 是厄密算符, 即 $A^\dagger = A$, 我们可以将 (C-37) 式中的 $(A^\dagger)_{ij}$ 换成 A_{ij} , 将 (C-38) 式中的 $A^\dagger(\alpha, \alpha')$ 换成 $A(\alpha, \alpha')$, 于是得到:

$$A_{ij} = A_{ji}^*, \quad (C-39)$$

$$A(\alpha, \alpha') = A^*(\alpha', \alpha) \quad (C-40)$$

因此,一个厄密算符由厄密矩阵来表示,在这种矩阵中,相对于主对角线对称的任意一对元素互为共轭复数。特别地,若 $i = j$ 或 $\alpha = \alpha'$, 则(C-39)式和(C-40)式变为:

$$A_{ii} = A_{ii}^* \quad (C-41)$$

$$A(\alpha, \alpha) = A^*(\alpha, \alpha) \quad (C-42)$$

这就是说,厄密矩阵的对角元素必是实数。

5. 表象的变换

a. 问题的梗概

在一种指定的表象中,一个右矢(或左矢,或算符)用一个矩阵来表示。如果换一种表象,也就是换一个基,则同一右矢(或左矢,或算符)将由另一个矩阵来表示。这两个矩阵是怎样联系起来的呢?

在这里,为简单起见,我们假定从一个分立的正交归一基 $\{|u_i\rangle\}$ 变换到另一个分立的正交归一基 $\{|t_k\rangle\}$ 。到 § E, 我们再举例说明怎样从一个连续的基变换到另一个连续的基。

给出了新基的每一个右矢在旧基的每一个右矢上的分量 $\langle u_i | t_k \rangle$, 就确定了基的变换。现令

$$S_{ik} = \langle u_i | t_k \rangle \quad (C-43)$$

S 是基的变换矩阵,它的厄密共轭矩阵 S^\dagger 为

$$(S^\dagger)_{ki} = (S_{ik})^* = \langle t_k | u_i \rangle \quad (C-44)$$

在下面的步骤中,只需利用两个封闭性关系式以及两个正交归一关系式:

$$P_{uu} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = I \quad (C-45)$$

$$P_{tt} = \sum_k |t_k\rangle \langle t_k| = I \quad (C-46)$$

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (C-47)$$

$$\langle t_k | t_l \rangle = \delta_{kl} \quad (C-48)$$

计算就很简单,用不着死记。

附注:

基的变换矩阵 S 是一个么正矩阵(参看补充材料 C-II),即它满足条件:

$$S^\dagger S = S S^\dagger = I \quad (C-49)$$

此处的 I 是单位矩阵。确定,我们看到:

$$\begin{aligned} (S^\dagger S)_{ki} &= \sum_i S_{ki}^* S_{ii} = \sum_i \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | t_i \rangle \\ &= \langle t_k | t_i \rangle = \delta_{ki} \end{aligned} \quad (C-50)$$

同样:

$$\begin{aligned} (S S^\dagger)_{ij} &= \sum_k S_{ik} S_{kj}^* = \sum_k \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | u_j \rangle \\ &= \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (C-51)$$

b. 右矢分量的变换

为了由右矢 $|\psi\rangle$ 在旧基中的分量 $\langle u_i | \psi \rangle$ 得出它在新基中的分量 $\langle t_k | \psi \rangle$, 只需将(C-45)式插在 $\langle t_k |$ 和 $|\psi\rangle$ 之间即可:

$$\begin{aligned}\langle t_k | \psi \rangle &= \langle t_k | \mathbf{I} | \psi \rangle = \langle t_k | P_{(u_i)} | \psi \rangle \\ &= \sum_i \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle \\ &= \sum_i S_{ki}^* \langle u_i | \psi \rangle\end{aligned}\quad (\text{C-52})$$

利用(C-46)式, 还可以得到与此相反的公式:

$$\begin{aligned}\langle u_i | \psi \rangle &= \langle u_i | \mathbf{I} | \psi \rangle = \langle u_i | P_{(t_k)} | \psi \rangle \\ &= \sum_k \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | \psi \rangle \\ &= \sum_k S_{ik} \langle t_k | \psi \rangle\end{aligned}\quad (\text{C-53})$$

c. 左矢分量的变换

计算的原则完全一样, 例如

$$\begin{aligned}\langle \psi | t_k \rangle &= \langle \psi | \mathbf{I} | t_k \rangle = \langle \psi | P_{(u_i)} | t_k \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi | u_i \rangle \langle u_i | t_k \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi | u_i \rangle S_{ik}\end{aligned}\quad (\text{C-54})$$

d. 算符的矩阵元的变换

在 $\langle t_k | A | t_l \rangle$ 中, 将 (C-45)式分别插在 $\langle t_k |$ 与 A 之间以及 A 与 $|t_l\rangle$ 之间, 可以得到

$$\begin{aligned}\langle t_k | A | t_l \rangle &= \langle t_k | P_{(u_i)} A P_{(u_j)} | t_l \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | t_l \rangle\end{aligned}\quad (\text{C-55})$$

或写作

$$A_{kl} = \sum_{ij} S_{ki}^* A_{ij} S_{jl} \quad (\text{C-56})$$

同样:

$$\begin{aligned}A_{ij} &= \langle u_i | A | u_j \rangle = \langle u_i | P_{(t_k)} A P_{(t_l)} | u_j \rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | A | t_l \rangle \langle t_l | u_j \rangle \\ &= \sum_{k,l} S_{ik} A_{kl} S_{lj}^*\end{aligned}\quad (\text{C-57})$$

§ D. 本征值方程; 观察算符

I. 算符的本征值和本征矢

a. 定义

如果

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (\text{D-1})$$

式中 λ 是一个复数，则我们称 $|\psi\rangle$ 为线性算符 A 的本征矢（或本征右矢）；称方程 (D-1) 为线性算符 A 的本征值方程，我们将研究此方程的一些性质。一般说来，只有当 λ 取某些特殊值，即所谓 A 的本征值时，这个方程才有解。这些本征值的集合叫做 A 的谱。

注意，如果 $|\psi\rangle$ 是 A 的属于本征值 λ 的本征矢，那么， $\alpha|\psi\rangle$ (α 为任意复数) 也是 A 的属于同一本征值的本征矢：

$$A(\alpha|\psi\rangle) = \alpha A|\psi\rangle = \alpha\lambda|\psi\rangle = \lambda(\alpha|\psi\rangle) \quad (\text{D-2})$$

为了避免这种不确定性，我们可以约定将本征矢归一化为 1，即取

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (\text{D-3})$$

但是这种做法并没有完全消除不确定性，因为 $e^{i\theta}|\psi\rangle$ (θ 为任意实数) 和 $|\psi\rangle$ 具有相同的模方。以后我们将会看到，在量子力学中，从 $|\psi\rangle$ 和从 $e^{i\theta}|\psi\rangle$ 得到的物理预言是一样的。

如果本征值 λ 只对应于一个本征矢（除一个倍乘因子以外），也就是说与 λ 对应的全体本征矢是共线的，我们便称这个本征值是非简并的（或简单的）。反之，如果至少有两个线性无关的右矢都是 A 的属于同一本征值的本征矢，我们便称这个本征值是简并的；属于这个本征值的线性无关本征矢的个数，叫做该本征值的简并度（一个本征值的简并度可以是有限的，也可以是无限的）。例如，假设 λ 是 g 度简并的，那么，和它对应的就有 g 个线性无关的右矢 $|\psi^i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, g$)，它们都满足方程：

$$A|\psi^i\rangle = \lambda|\psi^i\rangle \quad (\text{D-4})$$

此外，具有如下形式的所有右矢 $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^g c_i |\psi^i\rangle \quad (\text{D-5})$$

都是 A 的属于本征值 λ 的本征矢，而不论系数 c_i 如何；这是因为：

$$A|\psi\rangle = \sum_{i=1}^g c_i A|\psi^i\rangle = \lambda \sum_{i=1}^g c_i |\psi^i\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (\text{D-6})$$

因而， A 的属于 λ 的本征右矢的集合构成一个 g 维矢量空间（ g 也可能是无穷大），我们称它为本征值 λ 的本征子空间。特别地，说 λ 是非简并的，或说它的简并度 $g=1$ ，这两种说法是等价的。

为了说明这些定义，我们举投影算符（§ B-3-b）为例： $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ （取 $\langle\psi|\psi\rangle=1$ ）。它的本征值方程可以写成：

$$P_\psi|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$$

或

$$|\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle \quad (\text{D-7})$$

此式左端的右矢永远和 $|\psi\rangle$ 共线，或者为零。因而， P_ψ 的本征矢有两种，一种就是 $|\psi\rangle$ 本身，它属于本征值 $\lambda=1$ ；另一种是一切与 $|\psi\rangle$ 正交的 $|\varphi\rangle$ ，它们属于本征值 $\lambda=0$ 。于是 P_ψ 的谱只包含两个数：1 和 0，前者是非简并的，

后者的简并度为无穷大(如果待研究的态空间是无限多维的)。对应于 $\lambda=0$ 的本征子空间就是 $|\psi\rangle$ 的补空间^①(参看§D-2-C)

附注:

(i) 将方程(D-1)两端都换成厄密共轭式,便得到:

$$\langle\psi|A'=\lambda^*\langle\psi| \quad (\text{D-8})$$

此式表明,如果 $|\psi\rangle$ 是 A 的属于本征值 λ 的本征右矢,那么,我们也可以说明 $|\psi\rangle$ 是 A' 的属于本征值 λ^* 的本征左矢。但是,必须强调指出:除非 A 是厄密算符(§D-2-a),否则,关于 $\langle\psi|A$ 这个符号,我们自然无法从解释。

(ii) 严格地说,我们应该在 \mathcal{E} 空间中求解本征值方程(D-1),也就是说,只应该考虑具有有限模方的那些本征矢 $|\psi\rangle$ 。事实上,我们却不得不使用这样一些算符,它们的本征右矢并不满足这个条件(§E)。因此,我们不排除方程(D-1)的解可以是“广义右矢”。

b. 求算符的本征值和本征矢

如果线性算符 A 已给出,怎样去求它的全体本征值和对应的本征矢呢?在这里,我们只从实用的观点来考虑这个问题。下面,我们只讨论态空间是有限的 N 维空间的情况,并假定所得的结果可以推广到无限多维态空间。

我们选定一种表象,例如 $\{|u_i\rangle\}$,并将矢量方程(D-1)投影到正交归一的各个基右矢 $|u_i\rangle$ 上去:

$$\langle u_i | A | \psi \rangle = \lambda \langle u_i | \psi \rangle \quad (\text{D-9})$$

在 A 与 $|\psi\rangle$ 之间插入封闭性关系式,得到

$$\sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle = \lambda \langle u_i | \psi \rangle \quad (\text{D-10})$$

用通常的记号:

$$\begin{aligned} \langle u_i | \psi \rangle &= c_i \\ \langle u_i | A | u_j \rangle &= A_{ij} \end{aligned} \quad (\text{D-11})$$

可将方程(D-10)写作

$$\sum_j A_{ij} c_j = \lambda c_i \quad (\text{D-12})$$

或写作:

$$\sum_j [A_{ij} - \lambda \delta_{ij}] c_j = 0 \quad (\text{D-13})$$

我们可以将(D-13)式看作一个方程组,其中的未知数就是本征矢在选定表象中的诸分量 c_j ,这是一个线性齐次的方程组。

^① 矢量空间 \mathcal{E} 的两个子空间 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 成为补空间的条件是:每一个右矢 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ 都可以写作 $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$,其中 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 分别属于 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 ,而且 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 是不相交的(意指没有非零的公共右矢,从而分解式 $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$ 是唯一的)。对于一个指定的子空间 \mathcal{E}_1 ,和它互补的子空间 \mathcal{E}_2 实际上有无穷多个,但我们可以规定 \mathcal{E}_2 必须和 \mathcal{E}_1 正交,这样便选出一个 \mathcal{E}_2 (正交补)。本书始终这样规定,所以“正交补”前面的“正交”一词就常常省去。

例如,在普通的三维空间中,如果 \mathcal{E}_1 是一个平面 P ,那么, \mathcal{E}_2 可以是 P 以外的任意一条直线,通过原点而且垂直于 P 的那条直线就是 P 的正交补。

a. 特征方程

方程组(D-13)共含 N 个方程 ($i=1, 2, \dots, N$)， N 个未知数 c_j ($j=1, 2, \dots, N$)。由于它是线性齐次的，当而且仅当它的系数行列式为零时，它才有非平凡解（全体 c_j 都为零是平凡解）。这个条件可以写作：

$$\text{Det}[\mathcal{A} - \lambda I] = 0 \quad (\text{D-14})$$

式中 \mathcal{A} 是以 A_{ij} 为元素的 $N \times N$ 矩阵， I 是单位矩阵。

方程(D-14)叫做特征方程(或久期方程)，它决定算符 A 的全体本征值，即 A 的谱。写得明显一些，方程(D-14)就是：

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \cdots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \cdots & A_{NN} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{D-15})$$

这是关于 λ 的 N 次方程式，它应有 N 个根，可包括实根、虚根，互异根、重根。此外，进行一次任意的基变换，便很容易证明，特征方程和我们所选用的表象无关。因此，一个算符的本征值就是它的特征方程的根。

b. 求本征矢

我们选定一个本征值 λ_0 ，即特征方程(D-14)的一个解，现在来求对应的本征矢。下面分两种情况讨论：

(i) 首先讨论 λ_0 是特征方程的单根的情况。这时，可以证明，当 $\lambda=\lambda_0$ 时，方程组(D-13)中实际上只有 $(N-1)$ 个方程是独立的，剩下的一个方程可以由其它方程组合而得。由于共有 N 个未知数，所以方程组必有无穷多个解，但是全体 c_j 都可唯一地表示为它们当中的某一个(例如 c_1)的函数。事实上，如果固定 c_1 ，我们就得到关于其他 $(N-1)$ 个 c_j 的 $(N-1)$ 个方程，这个方程组是线性非齐次的(每个方程式的右端都是含有 c_1 的项)，它的行列式不等于零[因为这 $(N-1)$ 个方程是彼此独立的]。这个方程组的解具有下列形式：

$$c_j = \alpha_j^0 c_1 \quad (\text{D-16})$$

这是因为原来的方程组(D-13)是线性齐次的。按照前面的约定， α_1^0 当然等于 1，其他的 $(N-1)$ 个系数 α_j^0 ($j \neq 1$) 由矩阵元 A_{ij} 和 λ_0 决定。属于 λ_0 的那些本征矢的差别只在于我们为 c_1 选定的值，它们都可以由下式表出：

$$|\psi_0(c_1)\rangle = \sum_j \alpha_j^0 c_1 |u_j\rangle = c_1 |\psi_0\rangle \quad (\text{D-17})$$

式中

$$|\psi_0\rangle = \sum_j \alpha_j^0 |u_j\rangle \quad (\text{D-18})$$

因此，在 λ_0 为特征方程的单根时，只有一个本征矢(除一个倍乘因子以外)和它对应，也就是说，这个本征值是非简并的。

(ii) 当 λ_0 是特征方程的 q 重根 ($q > 1$) 时, 有两种可能:

一般说来, 方程组(D-13)在 $\lambda = \lambda_0$ 时仍然包含 $(N - 1)$ 个独立的方程。于是, 属于本征值 λ_0 的本征矢只有一个。在这种情况下, 算符 A 不可能对角化, 这是因为算符 A 的本征矢的数目较少, 不足以构成态空间的一个基。

但是, 可能出现这种情况, 方程组(D-13)在 $\lambda = \lambda_0$ 时只包含 $(N - p)$ 个独立的方程 (p 大于 1 但不能大于 q)。于是对应于本征值 λ_0 的是一个 p 维的本征子空间, 而 λ_0 则是一个 p 度简并的本征值。例如, 假设方程组(D-13)在 $\lambda = \lambda_0$ 时只包含 $(N - 2)$ 个线性无关的方程, 则利用这些方程可以将诸系数 c_j 表示为它们当中的某两个(例如 c_1, c_2)的函数, c_1, c_2 则是任意的:

$$c_j = \beta_j^0 c_1 + \gamma_j^0 c_2 \quad (\text{D-19})$$

(显然, $\beta_1^0 = \gamma_2^0 = 1$; $\gamma_1^0 = \beta_2^0 = 0$); 于是属于 λ_0 的全体本征矢具有下列形式:

$$|\psi_0(c_1, c_2)\rangle = c_1 |\psi_0^1\rangle + c_2 |\psi_0^2\rangle \quad (\text{D-20})$$

其中

$$\begin{aligned} |\psi_0^1\rangle &= \sum_j \beta_j^0 |u_j\rangle \\ |\psi_0^2\rangle &= \sum_j \gamma_j^0 |u_j\rangle \end{aligned} \quad (\text{D-21})$$

因而全体矢量 $|\psi_0(c_1, c_2)\rangle$ 构成一个二维矢量空间, 这是二度简并本征值的特性。

对于厄密算符, 可以证明, 本征值 λ 的简并度 p 总是等于特征方程的重根的重数 q 。以后, 大多数情况下, 由于我们只研究厄密算符, 于是, 只要知道方程(D-14)的每一个根的重数, 立刻就可以知道对应的本征子空间的维数。因此, 在维数 N 为有限的空间中, 一个厄密算符永远具有 N 个线性无关的本征矢(以后将会看到, 我们可以使它们正交归一化, 因而这种算符是可以对角化的(§ D-2-b)).

2. 观察算符

a. 厄密算符的本征值和本征矢的性质

现在我们来考虑在量子力学中极为重要的一种情况, 即 A 为厄密算符的情况:

$$A^\dagger = A \quad (\text{D-22})$$

(i) 厄密算符的本征值都是实数

用 $|\psi\rangle$ 按标量积的乘法去乘本征值方程(D-1), 得到

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \lambda \langle\psi|\psi\rangle \quad (\text{D-23})$$

但若 A 是厄密算符, 则 $\langle\psi|A|\psi\rangle$ 是一个实数; 事实上:

$$\langle\psi|A|\psi\rangle^* = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \quad (\text{D-24})$$

这里的最后一步来自(D-22)式的假设。既然 $\langle\psi|A|\psi\rangle$ 和 $\langle\psi|\psi\rangle$ 都是实数, 那么, 方程(D-23) 就表明 λ 也是实数。

如果 A 是厄密算符, 则在(D-8)式中, 可以将 A' 换成 A , 将 λ^* 换成 λ (因为我们刚刚证明过 λ 是实数), 这样就得到:

$$\langle \psi | A = \lambda \langle \psi | \quad (D-25)$$

此式表明, $\langle \psi |$ 是算符 A 的本征左矢, 也属于实本征值 λ . 于是, 不论 $|\varphi\rangle$ 是任何右矢, 都有

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \lambda \langle \psi | \varphi \rangle \quad (D-26)$$

于是我们说, 在(D-26)式中, 厄密算符 A 是向左作用的.

(ii) 厄密算符的属于两个互异本征值的本征矢互相正交.

我们考虑厄密算符 A 的两个本征矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$:

$$A |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \quad (D-27-a)$$

$$A |\varphi\rangle = \mu |\varphi\rangle \quad (D-27-b)$$

由于 A 是厄密算符, 可将(D-27-b)式写作:

$$\langle \varphi | A = \mu \langle \varphi | \quad (D-28)$$

用 $\langle \varphi |$ 左乘(D-27-a)式, 用 $|\psi\rangle$ 右乘(D-28)式, 得到

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \lambda \langle \varphi | \psi \rangle \quad (D-29-a)$$

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \mu \langle \varphi | \psi \rangle \quad (D-29-b)$$

由(D-29-a)减(D-29-b), 得到

$$(\lambda - \mu) \langle \varphi | \psi \rangle = 0 \quad (D-30)$$

因而, 如果 $(\lambda - \mu) \neq 0$, 则 $|\varphi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 正交.

b. 观察算符的定义

在 § D-1-b 中, 我们已经看到: 如果 \mathcal{E} 是有限多维空间, 就一定可以用一个厄密算符的全体本征矢来构成一个基. 如果 \mathcal{E} 是无限多维空间, 情况就未必如此. 正因为这样, 引入一个新概念——观察算符, 将是很有用的.

我们考虑一个厄密算符 A . 为简单起见, 假设它的本征值集合构成一个分立谱: $\{a_n; n=1, 2, \dots\}$, 以后我们再讨论当这个谱的一部或全部为连续谱时, 应该进行哪些修正. 本征值 a_n 的简并度记为 g_n (如果 $g_n = 1$, 则 a_n 就是非简并的), 再用 $|\psi_n^i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, g_n$) 表示从 a_n 的本征子空间 \mathcal{E}_n 中选出的 g_n 个线性无关的矢量:

$$A |\psi_n^i\rangle = a_n |\psi_n^i\rangle; \quad i = 1, 2, \dots, g_n \quad (D-31)$$

刚才我们证明过, \mathcal{E}_n 中的每一个矢量都正交于另一个本征子子空间 $\mathcal{E}_{n'}$ 中的每一个矢量 ($\mathcal{E}_{n'}$ 对应于 $a_{n'} \neq a_n$); 故有:

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{j'} \rangle = 0; \quad \text{对于 } n \neq n' \text{ 和任意的 } i, j. \quad (D-32)$$

在每一个子空间 \mathcal{E}_n 的内部, 我们总可选择诸矢量 $|\psi_n^i\rangle$, 使得它们是正交归一的, 即使得:

$$\langle \psi_n^i | \psi_n^j \rangle = \delta_{ij} \quad (D-33)$$

实现了这样的选择, 就建立了算符 A 的本征矢的正交归一系: 诸矢量 $|\psi_n^i\rangle$ 满足下列关系:

$$\boxed{\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{j'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ij'}} \quad (D-34)$$

将(D-32)式和(D-33)式结合起来, 就得到这个式子.

按定义, 如果本征矢的这个正交归一系在态空间中构成一个基, 厄密算符 A 就是一个观察算符。构成基这一事实可以用封闭性关系式来表示:

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = 1} \quad (\text{D-35})$$

附注:

- (i) g_n 个矢量 $|\psi_n^i\rangle$ ($i=1, 2, \dots, g_n$) 张成 a_n 的本征子空间 \mathfrak{s}_n , 由于这些矢量是正交归一的, 因此, 在这个子空间 \mathfrak{s}_n 上的投影算符 P_n 可以写作(参看 § B-3-b-γ):

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (\text{D-36-a})$$

于是观察算符 A 可用下式表示

$$A = \sum_n a_n P_n \quad (\text{D-36-b})$$

(很容易证明, 将这个等式的两端分别作用在所有的右矢 $|\psi_n^i\rangle$ 上, 结果是相同的)。

- (ii) 利用表(II-3)中的规则, 可以将(D-35)式推广到本征值谱为连续谱的情况。例如, 考虑这样一个厄密算符, 它的谱有一部分是分立的 $\{a_n\}$ (简并度为 g_n), 还有一部分是连续的 $a(\nu)$ (假设是非简并的):

$$A|\psi_n^i\rangle = a_n |\psi_n^i\rangle; \quad n=1, 2, \dots \\ i=1, 2, \dots, g_n \quad (\text{D-37-a})$$

$$A|\psi_\nu\rangle = a(\nu) |\psi_\nu\rangle \quad \nu_1 < \nu < \nu_2 \quad (\text{D-37-b})$$

我们总可以适当选择这些矢量以至构成一个“正交归一”系:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^i | \psi_n^j \rangle &= \delta_{nn'} \delta_{ij}, \\ \langle \psi_n | \psi_\nu \rangle &= \delta(\nu - \nu') \\ \langle \psi_n^i | \psi_\nu \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D-38})$$

如果这个矢量系构成一个基, 也就是说,

如果:

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| + \int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu| = 1 \quad (\text{D-39})$$

我们就说 A 是一个观察算符。

c. 例子: 投影算符 P_ψ

我们来证明 $P_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$ (约定 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$) 是一个观察算符。我们曾经指出(§ B-4-e), P_ψ 是一个厄密算符, 它的本征值为 1 和 0 (§ D-1-a), 前一个本征值是非简并的(对应的本征矢为 $|\psi\rangle$), 后一个是无限多度简并的(对应的本征矢为与 $|\psi\rangle$ 正交的一切右矢)。

现在考虑态空间中的任一右矢 $|\varphi\rangle$, 我们总可以将它写作:

$$|\varphi\rangle = P_\psi |\varphi\rangle + (1 - P_\psi) |\varphi\rangle \quad (\text{D-40})$$

容易证明, $P_\psi |\varphi\rangle$ 是 P_ψ 的本征右矢, 属于本征值 1, 事实上, 由于 $P_\psi^2 = P_\psi$, 故有:

$$P_\psi (P_\psi |\varphi\rangle) = P_\psi^2 |\varphi\rangle = P_\psi |\varphi\rangle \quad (\text{D-41})$$

还容易证明, $(1 - P_\psi) |\varphi\rangle$ 也是 P_ψ 的本征右矢, 属于本征值零, 这是因为:

$$P_s(1-P_s)|\varphi\rangle = \langle P_s - P_s^2|\varphi\rangle = 0 \quad (\text{D-42})$$

(D-40) 式表明, 每一个右矢 $|\varphi\rangle$ 都可以按 P_s 的本征右矢展开, 所以 P_s 是一个观察算符.

在 § E-2 中, 我们将讨论观察算符的另外两个重要例子.

3. 可对易观察算符的集合

a. 重要定理

α. 定理 I

如果两个算符 A 和 B 是可对易的, 而且 $|\psi\rangle$ 是 A 的一个本征矢, 则 $B|\psi\rangle$ 也是 A 的本征矢, 且属于同一本征值.

事实上, 如果 $|\psi\rangle$ 是 A 的本征矢, 便有

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (\text{D-43})$$

将算符 B 作用于此式的两端, 有:

$$BA|\psi\rangle = aB|\psi\rangle \quad (\text{D-44})$$

根据假设, A 与 B 是可对易的, 可将此式左端的 BA 换成 AB :

$$A(B|\psi\rangle) = a(B|\psi\rangle) \quad (\text{D-45})$$

此式表明 $B|\psi\rangle$ 是 A 的本征矢, 属于本征值 a ; 于是定理得证.

下面讨论两种可能的情况:

(i) 假设 a 是非简并的本征值, 则按定义, 属于它的全体本征矢是共线的, 因而 $B|\psi\rangle$ 必然正比于 $|\psi\rangle$, 可见 $|\psi\rangle$ 也是 B 的本征矢.

(ii) 如果 a 是简并的本征值, 我们就只能说 $B|\psi\rangle$ 属于算符 A 的对应于本征值 a 的本征子空间 \mathcal{E}_a . 因此, 对于任意的 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$, 有

$$B|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a \quad (\text{D-46})$$

因此, 我们说本征子空间 \mathcal{E}_a 在算符 B 的作用下是整体不变的(或稳定的); 于是定理 I 还可以用另一种方式来陈述:

定理 I': 如果两个算符 A 与 B 是可对易的, 那么, A 的所有本征子空间在 B 的作用下都是整体不变的.

β. 定理 II

如果两个观察算符 A 与 B 是可对易的, 又若 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 是 A 的两个本征矢, 属于不同的本征值, 则矩阵元 $\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle$ 等于零.

事实上, 如果 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 是 A 的本征矢, 则我们可以写出:

$$\begin{aligned} A|\psi_1\rangle &= a_1|\psi_1\rangle \\ A|\psi_2\rangle &= a_2|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (\text{D-47})$$

根据定理 I, 既然 A 与 B 是可对易的, 那么, $B|\psi_2\rangle$ 也是 A 的本征矢, 属于本征值 a_2 . 于是(参看 § D-2-a), $B|\psi_2\rangle$ 正交于 $|\psi_1\rangle$ [这是属于 a_1 ($a_1 \neq a_2$) 的本征矢], 也就是说:

$$\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle = 0 \quad (\text{D-48})$$

于是定理得证. 我们还可以用另一种方法来证明, 而不必引用定理 I. 由于算符 $[A, B] = 0$, 便

有

$$\langle \psi_1 | (AB - BA) | \psi_2 \rangle = 0 \quad (\text{D-49})$$

利用(D-47)式和A的厄密性[参看方程(D-25)], 可以得到:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | AB | \psi_2 \rangle &= a_1 \langle \psi_1 | B | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_1 | BA | \psi_2 \rangle &= a_2 \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{D-50})$$

于是(D-49)式可以改写为:

$$(a_1 - a_2) \langle \psi_1 | B | \psi_2 \rangle = 0 \quad (\text{D-51})$$

根据假设, $(a_1 - a_2)$ 不为零, 于是便得到(D-48)式.

v. 定理III(基本定理)

如果两个观察算符A与B可对易, 则A和B的共同本征矢构成态空间的一个正交归一基.

考虑两个对易的观察算符A与B. 为了简化符号, 我们假设这两个算符的谱完全是分离的. 因为A是一个观察算符, 所以至少有一个A的正交归一本征矢的集合可以用来构成态空间E的基. 将这些本征矢记作 $|u_n^i\rangle$:

$$\begin{aligned} A|u_n^i\rangle &= a_n|u_n^i\rangle; \quad n=1, 2, \dots \\ i &= 1, 2, \dots, g_n \end{aligned} \quad (\text{D-52})$$

a_n 是本征值 a_n 的简并度, 也就是对应的本征子空间 E_n 的维数. 我们有:

$$\langle u_n^i | u_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ii'} \quad (\text{D-53})$$

在基 $\{|u_n^i\rangle\}$ 中, 表示B的矩阵的形式如何呢? 我们知道(参看定理II), 当 $n=n'$ 时, 矩阵元 $\langle u_n^i | B | u_n^{i'} \rangle$ 为零(反之, 如果 $n=n'$ 而 $i \neq i'$, 情况如何, 我们事先是一无所知的). 我们将基矢量 $|u_n^i\rangle$ 按下列顺序排列起来:

$$|u_1^1\rangle, |u_1^2\rangle, \dots, |u_1^{g_1}\rangle; \quad |u_2^1\rangle, |u_2^2\rangle, \dots, |u_2^{g_2}\rangle; \quad |u_3^1\rangle, \dots$$

从而可以推知, B的矩阵是一个“分块对角”矩阵, 其形状如下:

	E_1	E_2	E_3	...
E_1	0	0	0	
E_2	0	0	0	
E_3	0	0	0	
⋮	0	0	0	

(D-54)

(只在画线影的那些部分, 才有非零矩阵元). 各个本征子空间 E_n 在B的作用下是整体不变的(参看§a), 这一事实明显地表现在这个矩阵中.

可能出现的情况有两种:

(i) 如果 a_n 是A的非简并的本征值, 则A只有一个本征矢 $|u_n\rangle$ 属于本征值 a_n , (在 $|u_n\rangle$ 中不必再加上下标*i*); E_n 的维数 g_n 等于1. 于是在矩阵(D-54)中, 对应的“子块”化为一个 1×1 的矩阵,

即一个数。在对应于 $|u_n\rangle$ 的那一列中，其他矩阵元都是零。这种情况表明（参看 § a-i） $|u_n\rangle$ 是 A 和 B 的共同本征矢。

(ii) 如果 a_n 是 A 的一个简并的本征值 ($g_n > 1$)，那么，在 \mathcal{E}_n 空间中表示 B 的那个“子块”，一般说来，不是对角的，诸右矢 $|u_n^i\rangle$ 一般并不是 B 的本征矢。

但是，可以看出，由于将 A 作用于 g_n 个矢量 $|u_n^i\rangle$ 中的每一个，所得结果不过是该矢量的 a_n 倍，所以在表示 A 的矩阵中和本征子空间 \mathcal{E}_n 对应的那一部分等于 $a_n I$ （此处 I 是 $g_n \times g_n$ 的单位矩阵）。这就表明， \mathcal{E}_n 空间中的任意一个右矢都是 A 的属于本征值 a_n 的本征矢。因而，在 \mathcal{E}_n 空间中，诸如 $\{|u_n^i\rangle; i=1, 2, \dots, g_n\}$ 这样的基的选择是任意的，不论这是一个什么样的基，在 \mathcal{E}_n 中表示 A 的矩阵永远是对角的，而且等于 $a_n I$ 。下面，我们就利用这个性质在 \mathcal{E}_n 空间中建立一个由 A 和 B 的共同本征矢构成的基。

如果所选的基是：

$$\{|u_n^i\rangle; i=1, 2, \dots, g_n\}$$

则在 \mathcal{E}_n 中表示 B 的矩阵的元素为：

$$\beta_{ij}^{(n)} = \langle u_n^i | B | u_n^j \rangle \quad (\text{D-55})$$

因为 B 是一个厄密算符，所以这个矩阵是厄密矩阵（即 $\beta_{ji}^{(n)*} = \beta_{ij}^{(n)}$ ），因而是可以对角化的，也就是说，我们可以在子空间 \mathcal{E}_n 中找到一个新的基 $\{|v_n^i\rangle; i=1, 2, \dots, g_n\}$ ，在这个基中，表示 B 的矩阵是对角的：

$$\langle v_n^i | B | v_n^j \rangle = \beta_{ij}^{(n)} \delta_{ij} \quad (\text{D-56})$$

这个结果表明，在子空间 \mathcal{E}_n 中，所有新的基矢量都是 B 的本征矢：

$$B |v_n^i\rangle = \beta_{ii}^{(n)} |v_n^i\rangle \quad (\text{D-57})$$

正如我们在上面已经看到的，由于这些矢量属于子空间 \mathcal{E}_n ，它们当然是 A 的属于本征值 a_n 的本征矢。我们要强调一个事实： A 的属于简并本征值的本征矢不一定是 B 的本征矢；刚才证明的结论是：在 A 的每一个本征子空间中，总可以选出这样一个基，它是由 A 和 B 的共同本征矢构成的。

在每一个本征子空间中都实现了这样的选择，我们就得到了 \mathcal{E} 空间中的一个由 A 和 B 的共同本征矢构成的基。于是定理 III 证完。

附注：

(i) 从现在起，我们用记号 $|u_{n,p}\rangle$ 来表示 A 和 B 的共同本征矢：

$$\begin{aligned} A |u_{n,p}\rangle &= a_n |u_{n,p}\rangle \\ B |u_{n,p}\rangle &= b_p |u_{n,p}\rangle \end{aligned} \quad (\text{D-58})$$

$|u_{n,p}\rangle$ 中的指标 n 和 p 用来标记 A 和 B 的本征值 a_n 和 b_p ，同属于本征值 a_n 和 b_p 的各基矢可以用上标 i 加以区别（参看下面的 § b）。

(ii) 很容易证明定理 III 的逆定理：如果存在由 A 和 B 的共同本征矢构成的一个基，则这两个观察算符是对易的。事实上，由 (D-58) 式容易推导出：

$$\begin{aligned} AB |u_{n,p}\rangle &= b_p A |u_{n,p}\rangle = b_p a_n |u_{n,p}\rangle \\ BA |u_{n,p}\rangle &= a_n B |u_{n,p}\rangle = a_n b_p |u_{n,p}\rangle \end{aligned} \quad (\text{D-59})$$

将此两等式相减得:

$$[A, B] |u_{n,p}^i\rangle = 0 \quad (\text{D-60})$$

不论 i, n, p 如何, 这个等式都成立; 根据假设, 全体 $|u_{n,p}^i\rangle$ 都是基矢, 因此, 由 (D-60) 式得到 $[A, B] = 0$.

(iii) 以后会遇到求解这样一种观察算符 C 的本征值方程的问题, 其中的观察算符 C 是可对易的观察算符 A 与 B 之和, 即

$$C = A + B \quad \text{而且} [A, B] = 0 \quad (\text{D-61})$$

如果我们找到了由 A 和 B 的共同本征矢构成的一个基 $\{|u_{n,p}^i\rangle\}$, 问题就解决了。因为, 我们立即可以看到 $|u_{n,p}^i\rangle$ 也是 C 的本征矢, 属于本征值 $a_n + b_p$, 矢量集合 $\{|u_{n,p}^i\rangle\}$ 构成一个基这一点显然十分重要。例如, 据此我们很容易证明 C 的全体本征值都具有 $a_n + b_p$ 的形式。

b. 可对易观察算符的完全^①集合(法文缩写ECOC)^②

我们来考虑一个观察算符 A 和 \mathcal{E} 空间中的一个基, 它是由 A 的全体本征矢 $|u_n^i\rangle$ 构成的。如果 A 的每一个本征值都是非简并的, 那么 \mathcal{E} 空间中的那些基矢就可以用本征值 a_n 来标记(这时 $|u_n^i\rangle$ 中的上标可以不要)。在此情况下, 每一个本征子空间 \mathcal{E}_n 都是一维的, 故给出了本征值就唯一地决定了对应的本征矢(除一个倍乘因子以外)。换句话说, 在 \mathcal{E} 空间中, 由 A 的本征矢构成的基只有一个(我们认为对应基矢成比例的两个基是没有区别的)。在这种情况下, 我们说观察算符 A 本身单独构成一个 ECOC.

反之, 如果 A 的本征值有简并(即使只有一个简并的本征值), 情况就不一样了。这时给出了本征值 a_n , 不见得能确定基矢, 因为对于简并本征值的独立矢量有很多个。在这种情况下, 由 A 的本征矢构成的基, 显然不是唯一的, 这是因为, 在维数大于 1 的每一个本征子空间 \mathcal{E}_n 内, 基是可以随意选择的。

于是取另一个观察算符 B , 它可以和 A 对易; 我们用 A 和 B 的共同本征矢构成一个正交归一基。如果这个基是唯一的(对每个基矢来说, 可以相差一个相位因子), 我们就说 A 和 B 构成一个 ECOC. 这个条件也可以叙述为: 如果对于本征值的每一对可能的数值 (a_n, b_p) , 只有一个对应的基矢, 则 A 和 B 构成一个 ECOC.

附注:

在 § a 中, 我们在每一个本征子空间 \mathcal{E}_n 中解出了 B 的本征值方程, 从而建立了一个由 A 和 B 的共同本征矢构成的基。要使 A 和 B 构成一个 ECOC, 必须而且只需在每一个子空间内, B 的 g_n 个本征值互不相同。这是因为 \mathcal{E}_n 空间中的全体矢量对应于 A 的同一个本征值 a_n , 那么 g_n 个矢量 $|v_n^i\rangle$ 就要由 B 的(与这些矢量对应的)本征值来区别。注意, B 的本征值不必都是非简并的, 也就是说, 在两个互异子空间中的一些矢量 $|v_n^i\rangle$, 可能属于 B 的同一本征值。此外, 如果 B 的全体本征值都是非简并的, 那么 B 本身就足以单独构成一个 ECOC.

如果, 至少对于 (a_n, b_p) 的可能数组中的一组, 存在着若干个独立矢量, 它们都是 A 和 B 的属于这一组本征值的本征矢, 则集合 $\{A, B\}$ 就是不完全的。这时, 我们给这个集合增添第三个观察

^① 在这里, “完全”一词的意义和 § A-2-a 脚注中所说的是毫无关系。这个词现在的用法是量子力学中的习惯用法。

^② 为了很好地理解这一节里引出的重要概念, 建议读者掌握一个具体的例子, 例如, 在补充材料 HII 中所讨论的例子(已经解出的练习 11 和 12)。

算符 C , 它同时和 A, B 对易。然后我们仿照 § a 中的讨论, 进行如下的推广: 如果和 $\{a_n, b_p\}$ 的一个数组对应的矢量只有一个, 那么它一定是 C 的本征矢; 如果对应的矢量有若干个, 则它们张成一个本征子空间 $\mathcal{E}_{n,p}$, 在这个空间中, 我们可以选出这样一个基, 使构成它的矢量同时也是 C 的本征矢。这样一来, 我们就在态空间中构成了这样一个正交归一基, 构成它的矢量是 A, B, C 的共同本征矢。如果这个基是唯一的(除倍乘因子以外), 也就是说, 如果给出了 A, B, C 的本征值的一个可能的数组 $\{a_n, b_p, c_r\}$, 对应的基矢只有一个, 那么 A, B, C 就构成一个 ECOC。如果情况并非如此, 我们也许可以在 A, B, C 之外再增添一个观察算符 D , 它同时和前三个算符对易; 如此类推, 推广到一般情况, 我们可以说:

按定义, 把观察算符 $A, B, C \dots$ 的一个集合叫做可对易观察算符的完全集合的条件是:

- (i) 所有的这些观察算符 $A, B, C \dots$ 是两两对易的;
- (ii) 给出了全体算符 $A, B, C \dots$ 的本征值的一个数组, 便足以决定唯一的一个共同本征矢(除倍乘因子以外)。

还有一个等价的说法是:

观察算符 $A, B, C \dots$ 的一个集合成为可对易观察算符的完全集合的条件是: 存在着由共同本征矢构成的一个正交归一基, 而且这个基是唯一的(除相位因子以外)。

ECOC 在量子力学中起着很重要的作用, 以后我们将会看到很多例子(特别参看 § E-2-d)。

附注:

- (i) 如果 $\{A, B\}$ 是一个 ECOC, 我们给它增添任意一个和 A, B 都可对易的观察算符 C , 便可以得到另一个 ECOC。但是, 我们通常约定只考虑“最小的”集合, 就是说, 如果从中去掉任意一个观察算符, 它就不成其为完全集合了。
- (ii) 假设 $\{A, B, C, \dots\}$ 是可对易观察算符的完全集合, 因为给出了本征值 a_n, b_p, c_r, \dots 的一个可能的数组, 便足以决定一个对应的基矢(除一个倍乘因子以外), 所以有时我们将这个基矢记作 $|a_n, b_p, c_r, \dots\rangle$ 。
- (iii) 对于一个给定的物理体系, 可对易观察算符的完全集合不止一个。在 § E-2-d 中, 我们将看到一个特殊的例子。

§ E. 表象和观察算符的两个重要例子

在这一段里, 我们再回到一个粒子的波函数空间 \mathcal{F} , 说得更准确一点, 是回到与它相联系的态空间 \mathcal{E} , 我们可按下述方式来定义这种空间: 对于每一个波函数 $\psi(\mathbf{r})$, 我们取 \mathcal{E} 空间中的一个右矢 $|\psi\rangle$ 和它对应, 使这种对应关系是线性的; 而且使两个右矢的标量积和两个对应函数的标量积一致, 即

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E-1})$$

这样的 \mathcal{E} 就是一个无自旋粒子的态空间。

下面我们将要定义和研究这种空间中特别重要的两种表象及两种算符。到第三章, 我们将把被研究的粒子的位置与动量和它们联系起来。此外, 具备了这些知识, 我们就可以应用并说明前几段里引入的那些概念。

1. $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象和 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象

a. 定义

在 § A-3-a 和 § A-3-b 里, 我们曾在 \mathbb{R} 空间中引入了两个特殊的“基”: $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ 和 $\{v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\}$. 它们并不是由 \mathbb{R} 空间中的函数构成的:

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (\text{E-2-a})$$

$$v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{E-2-b})$$

但是, 每一个充分正规的平方可积函数都可以按这两个“基”中的任何一个展开.

正因为如此, 以后我们可以取消引号, 并用右矢去和构成基的每一个函数对应 (参看 § B-2-c). 对应于 $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 的右矢就简单地记作 $|\mathbf{r}_0\rangle$, 对应于 $v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ 的记作 $|\mathbf{p}_0\rangle$:

$$\boxed{\begin{aligned} \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) &\Leftrightarrow |\mathbf{r}_0\rangle \\ v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) &\Leftrightarrow |\mathbf{p}_0\rangle \end{aligned}} \quad (\text{E-3-a})$$

$$(\text{E-3-b})$$

于是, 从 \mathbb{R} 空间中的基 $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ 和 $\{v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\}$ 出发, 我们在 \mathcal{E} 空间中定义了两种表象: $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}$ 表象及 $\{|\mathbf{p}_0\rangle\}$ 表象. 就第一种表象而言, 一个基矢决定于三个“连续指标” x_0, y_0, z_0 , 也就是三维空间中一个点的坐标; 就第二种而言, 三个指标也是一个普通矢量的分量.

b. 正交归一关系式和封闭性关系式

我们来计算 $\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle$, 根据 \mathcal{E} 空间中标量积的定义:

$$\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle = \int d^3 r \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}) \xi_{\mathbf{r}'_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) \quad (\text{E-4-a})$$

在这里我们已经使用了 (A-55) 式. 同样, 根据 (A-47) 式, 有

$$\langle \mathbf{p}_0 | \mathbf{p}'_0 \rangle = \int d^3 p v_{\mathbf{p}_0}^*(\mathbf{p}) v_{\mathbf{p}'_0}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}'_0) \quad (\text{E-4-b})$$

因此, 广义地说, 刚才定义的基是正交归一的.

$|\mathbf{r}_0\rangle$ 的集合或 $|\mathbf{p}_0\rangle$ 的集合构成 \mathcal{E} 空间中的基这一事实, 可以用 \mathcal{E} 空间中的封闭性关系式来表示, 这个关系式可以仿照 (C-10) 式的形式写出, 不过, 现在需对三个变量积分.

于是我们得到下面的基本关系式:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) & (\text{a}) \\ \int d^3 r_0 |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0| = 1 & (\text{b}) \end{array} \quad \begin{array}{ll} \langle \mathbf{p}_0 | \mathbf{p}'_0 \rangle = \delta(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}'_0) & (\text{c}) \\ \int d^3 p_0 |\mathbf{p}_0\rangle \langle \mathbf{p}_0| = 1 & (\text{d}) \end{array}} \quad (\text{E-5})$$

c. 右矢的分量

我们考虑一个任意的右矢 $|\psi\rangle$, 它对应于波函数 $\psi(\mathbf{r})$. 利用上面的封闭性关系式, 可将它写成下列两种形式之一:

$$|\psi\rangle = \int d^3 r_0 |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle \quad (\text{E-6-a})$$

$$|\psi\rangle = \int d^3 p_0 |\mathbf{p}_0\rangle \langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle \quad (\text{E-6-b})$$

系数 $\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle$ 和 $\langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle$ 可以用下列公式计算:

$$\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle = \int d^3r \xi^*_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E-7-a})$$

$$\langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle = \int d^3r v^*_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E-7-b})$$

于是得到:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle &= \psi(\mathbf{r}_0) \\ \langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle &= \bar{\psi}(\mathbf{p}_0) \end{aligned}} \quad (\text{E-8-a})$$

$$(\text{E-8-b})$$

式中 $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ 是 $\psi(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换。

由此可见,波函数在点 \mathbf{r}_0 处的值 $\psi(\mathbf{r}_0)$ 就是右矢 $|\psi\rangle$ 在 $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}$ 表象中的基矢 $|\mathbf{r}_0\rangle$ 上的分量;“动量空间中的波函数” $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ 也可以得到类似的解释。因而,用 $\psi(\mathbf{r})$ 表征 $|\psi\rangle$,这种可能性不过是§C 3-a的结果的一个特例。

例如,对于 $|\psi\rangle = |\mathbf{p}_0\rangle$,公式(E-8-a)给出:

$$\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{p}_0 \rangle = v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_0) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \quad (\text{E-9})$$

对于 $|\psi\rangle = |\mathbf{r}'_0\rangle$,结果和正交归一关系式(E-5-a)完全一致:

$$\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle = \xi_{\mathbf{r}'_0}(\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) \quad (\text{E-10})$$

既然我们已经重新解释过波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 及其傅里叶变换 $\bar{\psi}(\mathbf{p})$,我们将用 $|\mathbf{r}\rangle$ 和 $|\mathbf{p}\rangle$ 代替 $|\mathbf{r}_0\rangle$ 和 $|\mathbf{p}_0\rangle$ 来表示我们在这里所研究的两种表象的基矢。于是公式(E-8)可以写作:

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E-8-a})$$

$$\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (\text{E-8-b})$$

正交归一关系式和封闭性关系式(E-5)可以写作:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (a) \quad \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (c)$$

$$\int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \mathbf{I} \quad (b) \quad \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = \mathbf{I} \quad (d) \quad (\text{E-5})$$

当然,在这里我们总是把 \mathbf{r} 及 \mathbf{p} 看作分别在两种表象中标记基右矢的连续指标 $\{x, y, z\}$ 及 $\{p_x, p_y, p_z\}$ 的两个集合。

设 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 是 \mathcal{R} 空间中的一个正交归一基。我们给每一个 $u_i(\mathbf{r})$ 联系上 \mathcal{E}_r 空间中的一个右矢 $|u_i\rangle$ 。集合 $\{|u_i\rangle\}$ 便构成 \mathcal{E}_r 空间中的一个正交归一基;因此它满足封闭性关系式:

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbf{I} \quad (\text{E-11})$$

我们取(E-11)式两端在 $|\mathbf{r}\rangle$ 和 $|\mathbf{r}'\rangle$ 之间的矩阵元,便有

$$\sum_i \langle \mathbf{r} | u_i \rangle \langle u_i | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{I} | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \quad (\text{E-12})$$

根据(E-8-a)式和(E-5-a)式,这个等式又可写作:

$$\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{E-13})$$

因此,集合 $\{u_i(\mathbf{r})\}$ 的封闭性关系式[公式(A-32)]其实就是矢量型的封闭性关系式(E-11)在

$\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的具体形式。

d. 两个矢量的标量积

我们已经规定⁸⁾空间中两个右矢的标量积和⁷⁾空间中两个对应波函数的标量积相同[方程(E-1)]。根据上面§c中的讨论，这个公式只不过是公式(C-21)的一个特殊情况。实际上，我们只要在 $\langle\varphi|\psi\rangle$ 之间插入封闭性关系式(E-5-b)，就可以重新得到(E-1)式：

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d^3r \langle\varphi|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle \quad (\text{E-14})$$

在这里仍和在(E-8-a)式中一样来解释此式中的分量 $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$ 和 $\langle\mathbf{r}|\varphi\rangle$ 。

同样的问题若在 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中，我们就可以重新证明傅里叶变换的一个众所周知的性质(附录I, § 2-c)：

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= \int d^3p \langle\varphi|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\psi\rangle \\ &= \int d^3p \bar{\varphi}^*(\mathbf{p}) \bar{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (\text{E-15})$$

e. 从 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象变换到 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象

变换可以按照§C-5中所说的方法进行；唯一的差别在于，现在我们所涉及的两个基都是连续的。基的变换要用到下面的数：

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle^* = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{E-16})$$

一个给定的右矢 $|\psi\rangle$ 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中由 $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r})$ 表示，在 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中由 $\langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p})$ 来表示。我们已经知道[公式(E-7-b)]， $\psi(\mathbf{r})$ 和 $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ 是由傅里叶变换联系起来的。表象变换公式给出的结果正是这样的：

$$\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \int d^3p \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\psi\rangle$$

或

$$\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (\text{E-17})$$

反过来，又有：

$$\langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \int d^3r \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$$

这也就是：

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3r e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E-18})$$

应用普遍公式(C-56)，很容易将算符 A 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的矩阵元 $\langle\mathbf{r}'|A|\mathbf{r}\rangle = A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ 变换为它在 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中的矩阵元 $\langle\mathbf{p}'|A|\mathbf{p}\rangle = A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ ：

$$A(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3r \int d^3r' e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}')} A(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (\text{E-19})$$

从 $A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ 出发计算 $A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ ，也有类似的公式。

2. 算符 R 和算符 P

a. 定义

假设 $|\psi\rangle$ 是 \mathcal{E}_r 空间中的一个任意右矢，则 $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(x, y, z)$ 表示对应的波函数。按算符 X 的定义，右矢

$$|\psi'\rangle = X |\psi\rangle \quad (\text{E-20})$$

在基 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 中由函数 $\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \psi'(\mathbf{r}) \equiv \psi'(x, y, z)$ 来表示；这里

$$\psi'(x, y, z) = x\psi(x, y, z) \quad (\text{E-21})$$

因此，在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中，X 算符与表示“乘以 x”的倍乘算符一致。虽然这里是通过波函数的变换来引入算符 X 的，但 X 是在态空间 \mathcal{E}_r 中起作用的算符。类似地，我们还可以引入 Y 和 Z 这两个算符。于是我们就用以下关系式：

$$\langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (\text{E-22-a})$$

$$\langle \mathbf{r} | Y | \psi \rangle = y \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (\text{E-22-b})$$

$$\langle \mathbf{r} | Z | \psi \rangle = z \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (\text{E-22-c})$$

来定义态空间中的算符 X, Y, Z；这里的 x, y, z 正是标记右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 的三个指标。我们将把 X, Y, Z 看作“矢量算符”R 的三个“分量”；普通矢量 \mathbf{r} 的分量为 x, y, z 这一事实提示我们，不妨暂时把这个算符简单地当作一个缩并的记号。

在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中，算符 X, Y, Z 的运算特别简单。例如，若要计算矩阵元 $\langle \varphi | X | \psi \rangle$ ，只需在 $\langle \varphi |$ 和 X 之间插入封闭性关系式 (E-5-a)，并利用 (E-22) 式：

$$\begin{aligned} \langle \varphi | X | \psi \rangle &= \int d^3 r \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \int d^3 r \varphi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{E-23})$$

我们同样可以通过定义分量 P_x, P_y, P_z 来定义矢量算符 p；在 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中，这些分量的作用如下：

$$\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (\text{E-24-a})$$

$$\langle \mathbf{p} | P_y | \psi \rangle = p_y \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (\text{E-24-b})$$

$$\langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle = p_z \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (\text{E-24-c})$$

式中 p_x, p_y, p_z 就是包含在右矢 $|\mathbf{p}\rangle$ 中的三个指标。

现在来考虑算符 P 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中如何起作用。为此（参看 § C-5-d）只需利用封闭性关系式 (E-5-d) 和基变换矩阵 (E-16)：

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | P_z | \psi \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 p e^{i\frac{\hbar}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} p_z \bar{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (\text{E-25})$$

可以看出, (E-25)式就是 $p_x \bar{\psi}(\mathbf{p})$ 的逆傅里叶变换, 也就是 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r})$ [附录 I, (38-a)式]. 因此, 可以得到

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{P} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (\text{E-26})$$

可见, 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, 算符 \mathbf{P} 与作用在波函数上的微分算符 $\frac{\hbar}{i} \nabla$ 一致. 因此, 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, 诸如 $\langle \varphi | P_x | \psi \rangle$ 这样的矩阵元, 可以计算如下:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | P_x | \psi \rangle &= \int d^3r \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle \\ &= \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{E-27})$$

在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, 也可以计算算符 X, Y, Z, P_x, P_y, P_z 之间的对易子. 例如

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | [X, P_x] | \psi \rangle &= \langle \mathbf{r} | (XP_x - P_x X) | \psi \rangle \\ &= x \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{E-28})$$

上面的计算对于任意右矢 $|\psi\rangle$ 和任意一个基右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 都成立, 因此便得到①:

$$[X, P_x] = i\hbar \quad (\text{E-29})$$

用同样的方法可以得到 \mathbf{R} 的诸分量和 \mathbf{P} 的诸分量之间的其他对易子. 我们将结果归纳在下面:

$$\begin{cases} [R_i, R_j] = 0 \\ [P_i, P_j] = 0 \\ [R_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{E-30})$$

式中 R_1, R_2, R_3 和 P_1, P_2, P_3 分别代表 X, Y, Z 和 P_x, P_y, P_z . 公式(E-30)叫做正则对易关系式.

b. \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 都是厄密算符

例如, 要证明 X 是厄密算符, 只需利用公式(E-23):

$$\begin{aligned} \langle \varphi | X | \psi \rangle &= \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) \\ &= \left[\int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) x \varphi(\mathbf{r}) \right]^* \\ &= \langle \psi | X | \varphi \rangle^* \end{aligned} \quad (\text{E-31})$$

根据 §B-4-e 中的讨论, 等式(E-31)正是厄密算符的特性.

① 对易子 $[X, P_x]$ 是一个算符, 严格说来, 应该将公式(E-29)写作 $[X, P_x] = i\hbar \mathbf{I}$. 以后我们经常用数 1 代替恒等算符 \mathbf{I} , 只在十分必要时才将两者区分开来.

经过类似的演算,可以证明 Y 和 Z 也都是厄密算符。对于 P_x, P_y, P_z , 可以利用 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象算法和前面的类似。

从表示 \mathbf{P} 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的作用的(E-26)式出发, 来证明 \mathbf{P} 是厄密算符, 是很有意思的。例如, 我们再取(E-27)式, 并将它分部积分:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | P_x | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \int dy dz \left\{ \left[\varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right]_{x=-\infty}^{x=+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \varphi^*(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{E-32})$$

由于表示标量积 $\langle \varphi | \psi \rangle$ 的积分是收敛的, 故当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时, 乘积 $\varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ 趋于零; 从而已经积分的部分为零, 因而有

$$\begin{aligned} \langle \varphi | P_x | \psi \rangle &= -\frac{\hbar}{i} \int d^3 r \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \varphi^*(\mathbf{r}) \\ &= \left[\frac{\hbar}{i} \int d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \varphi(\mathbf{r}) \right]^* \\ &= \langle \psi | P_x | \varphi \rangle^* \end{aligned} \quad (\text{E-33})$$

由此可见, 虚数 i 的存在是很重要的。作用在 \mathcal{R} 空间中的函数上的微分算符 $\frac{\partial}{\partial x}$ 并不是厄密算符, 这是因为经过分部积分, 符号改变了; 反之, $i \frac{\partial}{\partial x}$ 则和 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 一样, 也是一个厄密算符。

c. \mathbf{R} 及 \mathbf{P} 的本征矢

考虑算符 X 对右矢 $|\mathbf{r}_0\rangle$ 的作用, 根据(E-22-a)式, 我们有:

$$\langle \mathbf{r} | X | \mathbf{r}_0 \rangle = x \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle = x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = x_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = x_0 \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle \quad (\text{E-34})$$

这个等式表明, 右矢 $X|\mathbf{r}_0\rangle$ 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的坐标, 等于右矢 $|\mathbf{r}_0\rangle$ 的坐标的 x_0 倍, 因此, 我们有:

$$X|\mathbf{r}_0\rangle = x_0|\mathbf{r}_0\rangle \quad (\text{E-35})$$

根据同样的道理, 不难证明右矢 $|\mathbf{r}_0\rangle$ 也是算符 Y 和 Z 的本征矢; 现在下标“零”已无必要, 将它略去, 便得到:

$X \mathbf{r}\rangle = x \mathbf{r}\rangle$
$Y \mathbf{r}\rangle = y \mathbf{r}\rangle$
$Z \mathbf{r}\rangle = z \mathbf{r}\rangle$

(E-36)

于是, 右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 是算符 X, Y, Z 的共同本征右矢; 现在可以说明, 为什么一开始要选用 $|\mathbf{r}\rangle$ 这个符号: 这是由于, 每一个本征矢都是由矢量 \mathbf{r} 来标记的, \mathbf{r} 的坐标 x, y, z 就是对应于 X, Y, Z 的本征值的三个连续指标。

对于算符 \mathbf{P} , 我们应该在 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中去讨论, 这样便能建立起类似的概念和公式。我们可以得到:

$P_x \mathbf{p}\rangle = p_x \mathbf{p}\rangle$
$P_y \mathbf{p}\rangle = p_y \mathbf{p}\rangle$
$P_z \mathbf{p}\rangle = p_z \mathbf{p}\rangle$

(E-37)

附注：

我们也可以从方程(E-26)出发来证明这个结果，那个方程表示 \mathbf{P} 在 $\{\lvert \mathbf{r} \rangle\}$ 表象中的作用。利用(E-9)式可以求得：

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} \mid P_x \mid \mathbf{p} \rangle &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} \mid \mathbf{p} \rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \\ &= p_x (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} = p_x \langle \mathbf{r} \mid \mathbf{p} \rangle\end{aligned}\quad (\text{E-38})$$

这就是说，右矢 $P_x \mid \mathbf{p} \rangle$ 在 $\{\lvert \mathbf{r} \rangle\}$ 表象中的分量等于 $\lvert \mathbf{p} \rangle$ 的分量乘上常数 p_x ；也就是说： $\lvert \mathbf{p} \rangle$ 是 P_x 的属于特征值 p_x 的本征右矢。

d. \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 都是观察算符

公式(E-5-b)和(E-5-d)已经表明：集合 $\{\lvert \mathbf{r} \rangle\}$ 中的矢量和集合 $\{\lvert \mathbf{p} \rangle\}$ 中的矢量都分别构成 \mathcal{E}_r 空间中的基。因此， \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 都是观察算符。

此外，给出了 X, Y, Z 的三个本征值 x_0, y_0, z_0 ，就唯一地决定了一个对应的本征矢 $\lvert \mathbf{r}_0 \rangle$ ，它在 $\{\lvert \mathbf{r} \rangle\}$ 表象中的坐标是 $\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0)$ 。因此，三个算符 X, Y, Z 的集合构成 \mathcal{E}_r 空间中的一个 ECOC。

同样可以证明， \mathbf{P} 的三个分量 P_x, P_y, P_z 也构成 \mathcal{E}_r 空间中的一个 ECOC。

要注意，在 \mathcal{E}_r 空间中，仅仅 X 本身还不能构成一个 ECOC；即使将 x_0 固定， y_0, z_0 还可以取任意实数值，因此，每一个本征值 x_0 都是无穷多度简并的。反之，在一维问题的态空间 \mathcal{E}_x 中， X 构成一个 ECOC，因为此时本征值 x_0 唯一地确定了一个对应的本征右矢 $\lvert x_0 \rangle$ ，它在 $\{\lvert x \rangle\}$ 表象中的坐标是 $\delta(x-x_0)$ 。

附注

在 \mathcal{E}_r 空间中，我们已找到两个 ECOC： $\{X, Y, Z\}$ 和 $\{P_x, P_y, P_z\}$ ，以后我们还会遇到别的 ECOC。例如，我们可以提出这样一个集合： $\{X, P_x, P_z\}$ ：这三个观察算符是可对易的[方程(E-30)]，而且，如果固定三个本征值 x_0, p_{0x}, p_{0z} ，则对应的右矢只有一个，与这个右矢相联系的波函数可以写作：

$$\psi_{x_0, p_{0x}, p_{0z}}(x, y, z) = \delta(x-x_0) \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} (p_{0y}y + p_{0z}z)} \quad (\text{E-39})$$

§ F. 态空间的张量积^①**I. 引言**

前面，我们从一个粒子的波函数的概念出发，引入一个物理体系的态空间的概念。不过，我们有时是就一维情况，有时是就三维情况来讨论波函数的。但是，平方可积函数的函数空间对于一个变量的函数 $\psi(x)$ 和对于三个变量的函数 $\psi(\mathbf{r})$ 来说，显然是不一样的；因此 \mathcal{E}_r 空间和 \mathcal{E}_x 空间是不同的空间。 \mathcal{E}_r 空间实质上是 \mathcal{E}_x 空间的推广。那么，这两种空间之间是否存在一种更精确的关系呢？

在这一节里，我们要定义和研究矢量空间的张量积^② 并将它应用于态空间。特别地，它可

^①) 为了阅读第三章、这一段(F)的内容并不是必需的。读者可以在以后必须使用张量积时（补充材料 D_{III} 和 D_{IV} 或第九章）再阅读这一段。

^②) 张量积又叫做“克朗内克乘积”。

以回答我们刚才提出的问题：从 \mathcal{E}_1 和其他两个空间 \mathcal{E}_2 和 \mathcal{E}_3 出发，可以得到和它们同构的空间 \mathcal{E} 。（参看下面的 § F-4-a）。

按同样的方式，到后面（第四章和第九章），对某些粒子来说，我们还要考虑一种固有的角动量即自旋的存在。就是说，不但要考虑用定义在空间 \mathcal{E} 中的可观察量 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 来处理的外部自由度（位置、动量），还要考虑内部自由度，并引入自旋这一观察算符，它在自旋态空间 \mathcal{E}_s 中起作用。因而，一个有自旋的粒子的态空间 \mathcal{E} 就是 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_s 的张量积。

最后，态空间的张量积概念可以解决下述问题：假设有两个孤立的物理体系 (S_1) 和 (S_2) （例如，两者相距充分远，以致它们的相互作用完全可以忽略），对应于 (S_1) 和 (S_2) 的态空间分别为 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 ；现在假定我们要把这两个体系的集合看作一个物理体系（当两个体系距离充分近，以致发生相互作用时，这种看法是必要的），那么总体系 (S) 的态空间是什么？

由此可以看出，在这一节中引入的那些定义和导出的各个结果在量子力学中是多么有用。

2. 张量积的定义和性质

假设有两个空间 \mathcal{E} ， \mathcal{E}_1 是 N_1 维的， \mathcal{E}_2 是 N_2 维的 (N_1, N_2 可以是有限的或无限的)。有关的各矢量和各算符，根据它们属于空间 \mathcal{E}_1 或 \mathcal{E}_2 ，分别用(1)或(2)来标记。

a. 张量积空间 \mathcal{E}

a. 定义

按定义，矢量空间 \mathcal{E} 叫做 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 的 张量积：

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \quad (\text{F-1})$$

的条件是：对于每一对矢量 $|\varphi(1)\rangle \in \mathcal{E}_1$, $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{E}_2$, 都有 \mathcal{E} 空间中的一个矢量与之对应。我们将这个矢量记作^①

$$|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \quad (\text{F-2})$$

并称它为 $|\varphi(1)\rangle$ 和 $|\chi(2)\rangle$ 的张量积，这种对应关系应满足下列条件：

(i) 对于用复数来倍乘，张量积运算是线性的：

$$\begin{aligned} [\lambda |\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle &= \lambda [|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle] \\ |\varphi(1)\rangle \otimes [\mu |\chi(2)\rangle] &= \mu [|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle] \end{aligned} \quad (\text{F-3})$$

(ii) 对于矢量的加法，张量积运算是可分配的：

$$\begin{aligned} |\varphi(1)\rangle \otimes [|\chi_1(2)\rangle + |\chi_2(2)\rangle] &= |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi_1(2)\rangle + |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi_2(2)\rangle \\ [|\varphi_1(1)\rangle + |\varphi_2(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle &= |\varphi_1(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle + |\varphi_2(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-4})$$

(iii) 若在空间 \mathcal{E}_1 中选定了一个基 $\{|u_i(1)\rangle\}$ ，在空间 \mathcal{E}_2 中选定了一个基 $\{|v_i(2)\rangle\}$ ；则诸矢量 $|\varphi_i(1)\rangle \otimes |v_i(2)\rangle$ 的集合构成空间 \mathcal{E} 中的一个基。若 N_1 和 N_2 是有限的，则 \mathcal{E} 的维数等于 $N_1 N_2$ 。

$\beta. \mathcal{E}$ 空间中的矢量

(i) 我们首先考虑张量积矢量 $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 。任意的 $|\varphi(1)\rangle$ 和 $|\chi(2)\rangle$ 都可以分别在

① 下面的定义不准推广到有限多个空间的张量积。

② 这个矢量可以记作 $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 或 $|\chi(2)\rangle \otimes |\varphi(1)\rangle$ ，两个矢量的顺序是无关紧要的。

基 $\{|u_i(1)\rangle\}$ 和 $\{|v_l(2)\rangle\}$ 中展开:

$$\begin{aligned} |\varphi(1)\rangle &= \sum_i a_i |u_i(1)\rangle \\ |\chi(2)\rangle &= \sum_l b_l |v_l(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-5})$$

根据在 §α 中所说的性质, 矢量 $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 在基 $\{|u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle\}$ 中的展开式可以写作:

$$|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle = \sum_{i,l} a_i b_l |u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle \quad (\text{F-6})$$

于是, 一个张量积矢量的分量就是该乘积中的两个矢量的分量之积.

(ii) 在 \mathcal{E} 空间中, 存在着这样的矢量, 它们并不是 \mathcal{E}_1 空间中的矢量和 \mathcal{E}_2 空间中的矢量的张量积. 事实上, 根据假设, $\{|u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle\}$ 是 \mathcal{E} 空间中的一个基, 因此, \mathcal{E} 空间中最普遍的矢量可表示为:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,l} c_{il} |u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle \quad (\text{F-7})$$

任意给定了 $N_1 N_2$ 个复数 c_{il} , 我们不一定能将它们写成 N_1 个数 a_i 和 N_2 个数 b_l 的乘积 $a_i b_l$ 的形式, 因此, 一般说来, 并不存在这样的矢量 $|\varphi(1)\rangle$ 和 $|\chi(2)\rangle$, 它们的张量积刚好就是 $|\psi\rangle$. 但是 \mathcal{E} 空间中的任意一个矢量总可以分解为张量积矢量的线性组合, 如公式(F-7)所示.

v. \mathcal{E} 空间中的标量积

在 \mathcal{E}_1 空间和 \mathcal{E}_2 空间中存在着标量积, 这就使我们可以同样定义 \mathcal{E} 空间中的标量积. 首先, 我们定义矢量 $|\varphi'(1)\chi'(2)\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 和矢量 $|\varphi'(1)\chi'(2)\rangle = |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle$ 的标量积为:

$$\langle \varphi'(1)\chi'(2) | \varphi(1)\chi(2) \rangle = \langle \varphi'(1) | \varphi(1) \rangle \langle \chi'(2) | \chi(2) \rangle \quad (\text{F-8})$$

对于 \mathcal{E} 空间中的任意两个矢量, 由于其中的每一个都是张量积矢量的线性组合, 因此, 可以直接应用标量积的基本性质[方程(B-9), (B-10)和(B-11)].

特别地, 我们注意, 如果每一个基 $\{|u_i(1)\rangle\}$ 和 $\{|v_l(2)\rangle\}$ 都是正交归一的, 那么基 $\{|u_i(1)v_l(2)\rangle = |u_i(1)\rangle \otimes |v_l(2)\rangle\}$ 也是正交归一的, 即

$$\begin{aligned} \langle u_{i'}(1)v_{l'}(2) | u_i(1)v_l(2) \rangle &= \langle u_{i'}(1) | u_i(1) \rangle \langle v_{l'}(2) | v_l(2) \rangle \\ &= \delta_{ii'} \delta_{ll'} \end{aligned} \quad (\text{F-9})$$

b. 算符的张量积

(i) 我们首先考虑定义在 \mathcal{E}_1 空间中的一个线性算符 $A(1)$. 现在给这个算符联系上 \mathcal{E} 空间中的一个线性算符 $\tilde{A}(1)$, 叫做 $A(1)$ 在 \mathcal{E} 空间中的延伸算符, 它的定义如下: 将 $\tilde{A}(1)$ 作用于一个张量积矢量 $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 的结果是:

$$\tilde{A}(1)[|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle] = [A(1)|\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle \quad (\text{F-10})$$

$\tilde{A}(1)$ 是线性的这个假设, 就足以完全确定它. 这是因为 \mathcal{E} 空间中的任意一个矢量 $|\psi\rangle$ 都可以写成(F-7)的形式. 根据定义式(F-10)可以推知 $\tilde{A}(1)$ 对 $|\psi\rangle$ 的作用:

$$\tilde{A}(1)|\psi\rangle = \sum_{i,l} c_{il} [A(1)|u_i(1)\rangle] \otimes |v_l(2)\rangle \quad (\text{F-11})$$

按同样的方式,我们可以得到最初定义在 \mathcal{E}_1 空间中的算符 $B(2)$ 的延伸算符 $\tilde{B}(2)$.

(ii) 假设 $A(1)$ 和 $B(2)$ 分别为在 \mathcal{E}_1 空间和 \mathcal{E}_2 空间中起作用的两个线性算符, 张量积 $A(1)\otimes B(2)$ 是 \mathcal{E} 空间中的一个线性算符, 它的定义就是规定它对张量积矢量的作用的下列关系式:

$$[A(1)\otimes B(2)]\cdot|\psi(1)\rangle\otimes|Z(2)\rangle=[A(1)|\psi(1)\rangle]\otimes[B(2)|Z(2)\rangle] \quad (\text{F-12})$$

和上面一样,这个定义就足以完全确定 $A(1)\cdot B(2)$.

附注:

(i) 算符的延伸是张量积的一个特例: 如果 $I(1)$ 和 $I(2)$ 分别为 \mathcal{E}_1 空间和 \mathcal{E}_2 空间中的恒等算符, 则 $\tilde{A}(1)$ 和 $\tilde{B}(2)$ 可以写作:

$$\begin{aligned} \tilde{A}(1) &= A(1)\otimes I(2) \\ \tilde{B}(2) &= I(1)\otimes B(2) \end{aligned} \quad (\text{F-13})$$

反之, 张量积 $A(1)\otimes B(2)$ 和 \mathcal{E} 空间中两个算符 $\tilde{A}(1), \tilde{B}(2)$ 的普通乘积是一样的:

$$A(1)\otimes B(2)=\tilde{A}(1)\tilde{B}(2) \quad (\text{F-14})$$

(ii) 容易证明, 像 $\tilde{A}(1)$ 和 $\tilde{B}(2)$ 这样的两个算符, 在 \mathcal{E} 空间中是对易的:

$$[\tilde{A}(1), \tilde{B}(2)]=0 \quad (\text{F-15})$$

要证明这个关系, 只需证明将 $\tilde{A}(1)\tilde{B}(2)$ 和 $\tilde{B}(2)\tilde{A}(1)$ 作用于基 $\{|u_i(1)\rangle\otimes|v_i(2)\rangle\}$ 中的任一矢量所得结果都相同:

$$\begin{aligned} \tilde{A}(1)\tilde{B}(2)|u_i(1)\rangle\otimes|v_i(2)\rangle &= \tilde{A}(1)[|u_i(1)\rangle\otimes[B(2)|v_i(2)\rangle]] \\ &= [A(1)|u_i(1)\rangle]\otimes[B(2)|v_i(2)\rangle] \end{aligned} \quad (\text{F-16})$$

$$\begin{aligned} \tilde{B}(2)\tilde{A}(1)|u_i(1)\rangle\otimes|v_i(2)\rangle &= \tilde{B}(2)[[A(1)|u_i(1)\rangle]\otimes|v_i(2)\rangle] \\ &= [A(1)|u_i(1)\rangle]\otimes[B(2)|v_i(2)\rangle] \end{aligned} \quad (\text{F-17})$$

(iii) 张量积矢量 $|\varphi(1)\chi(2)\rangle=|\varphi(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle$ 上的投影算符是 \mathcal{E} 空间的一种算符, 也就是 $|\varphi(1)\rangle$ 上及 $|\chi(2)\rangle$ 上的两个投影算符的张量积:

$$|\varphi(1)\chi(2)\rangle\langle\varphi(1)\chi(2)|=|\varphi(1)\rangle\langle\varphi(1)|\otimes|\chi(2)\rangle\langle\chi(2)| \quad (\text{F-18})$$

根据 \mathcal{E} 空间中的标量积定义立即可以导出此式.

(iv) 和矢量的情况相似, 在 \mathcal{E} 空间中存在着这样的算符, 它们并不是 \mathcal{E}_1 中的算符和 \mathcal{E}_2 中的算符的张量积.

c. 符号

在量子力学中通常所用的符号比前面定义的简单一些, 我们将采用这些简化的符号, 不过重要的是, 要按前面的定义来解释它们.

首先, 我们取消表示张量积的符号 \otimes , 而将要按张量积相乘的矢量或算符简单地并列在一起, 如:

$$|\varphi(1)\rangle|\chi(2)\rangle \text{ 表示 } |\varphi(1)\rangle\otimes|\chi(2)\rangle \quad (\text{F-19})$$

$$A(1)B(2) \text{ 表示 } A(1)\otimes B(2) \quad (\text{F-20})$$

此外, 将 \mathcal{E}_1 空间或 \mathcal{E}_2 空间中的算符本身以及它们在 \mathcal{E} 空间中的延伸算符用同样的符号来表示:

$$A(1) \text{ 表示 } \tilde{A}(1) \text{ 或 } A(1) \quad (\text{F-21})$$

(F-19)式不会引起什么误解, 因为我们还从来没有象这里这样将两个右矢并列起来写. 特别要注意的是, 如果 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 属于同一空间 \mathcal{E} , 则表示式 $|\psi\rangle|\varphi\rangle$ 在 \mathcal{E} 空间中没有定义, 因为它表示 \mathcal{E} 空间与其自身做成的张量积空间中的一个矢量.

反之, (F-20) 式和(F-21) 式倒是有点含混不清, 特别是后一式, 在那里一个符号表示着两个不同的算符。但是在实际问题中, 只要看这种符号应用在什么矢量上就可以分清它究竟表示哪一种算符: 如果它作用在 \mathcal{E} 空间的矢量上, 它就表示 $\tilde{A}(1)$; 如果它作用在 \mathcal{E}_1 空间的矢量上, 它就是 $A(1)$ 本身。至于(F-20) 式, 在 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 是两个不同的空间时, 是不会出问题的, 因为我们直到现在都只定义过同一空间中的算符之积。此外, 如果 $A(1)$ 和 $B(2)$ 实际上表示的就是 $\tilde{A}(1)$ 和 $\tilde{B}(2)$, 那么就可以把 $A(1)B(2)$ 看作是 \mathcal{E} 空间的算符的普通乘积[公式(F-14)]。

3. 张量积空间中的本征值方程

\mathcal{E} 空间的一些矢量, 可以表示为 \mathcal{E}_1 空间的矢量和 \mathcal{E}_2 空间的矢量的张量积, 这些矢量在前面所述的理论中是很重要的。我们将会看到, \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 中的算符的延伸算符也同样是重要的。

a. 延伸算符的本征值和本征矢

a. $A(1)$ 的本征值方程

考虑一个算符 $A(1)$, 在 \mathcal{E}_1 空间中, 它的全体本征值和本征矢都是已知的。我们将假设 $A(1)$ 的谱完全是分离的:

$$A(1)|\varphi_n^i(1)\rangle = a_n|\varphi_n^i(1)\rangle; i=1, 2, \dots, g_n \quad (\text{F-22})$$

我们希望在 \mathcal{E} 空间中求解 $A(1)$ 的延伸算符的本征值方程:

$$A(1)|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle; |\psi\rangle \in \mathcal{E} \quad (\text{F-23})$$

根据(F-10)式, 我们立即可以看到, 不论 $|\chi(2)\rangle$ 是什么矢量, 形如 $|\varphi_n^i(1)\rangle|\chi(2)\rangle$ 的一切矢量都是 $A(1)$ 的属于本征值 a_n 的本征矢。事实上:

$$\begin{aligned} A(1)|\varphi_n^i(1)\rangle|\chi(2)\rangle &= [A(1)|\varphi_n^i(1)\rangle]|\chi(2)\rangle \\ &= a_n|\varphi_n^i(1)\rangle|\chi(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-24})$$

我们来证明: 如果 $A(1)$ 是 \mathcal{E}_1 空间中的一个观察算符, 那么(F-23)式的全体解都可以象这样求得。现在 $|\varphi_n^i(1)\rangle$ 的集合构成 \mathcal{E}_1 空间的一个基, 若 \mathcal{E}_2 空间的一个基是 $\{|\nu_l(2)\rangle\}$, 那么, 由矢量

$$|\psi_n^{i,l}\rangle = |\varphi_n^i(1)\rangle|\nu_l(2)\rangle \quad (\text{F-25})$$

构成的正交归一系就构成 \mathcal{E} 空间的一个基。于是我们就找到了 \mathcal{E} 空间中的一个由 $A(1)$ 的本征矢构成的正交归一基, 这个结果表示方程(F-23)已经解出。

由此还可以导出下述结论:

(a) 若 $A(1)$ 是 \mathcal{E}_1 空间中的一个观察算符, 则它也是 \mathcal{E} 空间中的观察算符。得到这个结论的理由是: $A(1)$ 的延伸算符也是厄密算符, 而且 $|\psi_n^{i,l}\rangle$ 构成 \mathcal{E} 空间中的一个基。

(b) $A(1)$ 在 \mathcal{E} 空间中的谱和它在 \mathcal{E}_1 空间中的谱一样; 这是因为(F-22)式和(F-24)式中的本征值同样都是 a_n 。

(c) 但是, 在 \mathcal{E}_1 空间中 g_n 度简并的本征值 a_n 在 \mathcal{E} 空间中的简并度为 $N_2 \times g_n$ 。事实上, 对应于 a_n 的本征子空间在 \mathcal{E} 空间中是由诸矢矢 $|\psi_n^{i,l}\rangle = |\varphi_n^i(1)\rangle|\nu_l(2)\rangle$ 所张成的, 这里的 n 是固定的, 而 $i=1, 2, \dots, g_n$, $l=1, 2, \dots, N_2$ 。因此, 即使 a_n 在 \mathcal{E}_1 中是非简并的, 它在 \mathcal{E} 中却是 $(N_2$ 度) 简并的。

在对应于 a_n 的本征子空间上的投影算符在 \mathcal{E} 空间中可以写作“参看(F-18)式”:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} |\psi_n^{(i)}\rangle\langle\psi_n^{(j)}| &= \sum_{i,j} |\varphi_n^i(1)\rangle\langle\varphi_n^i(1)| \otimes |v_i(2)\rangle\langle v_i(2)| \\ &= \sum_i |\varphi_n^i(1)\rangle\langle\varphi_n^i(1)| \otimes \mathbf{1}(2) \end{aligned} \quad (\text{F-26})$$

这里应用了 \mathcal{E}_2 空间的关于基 $\{|v_i(2)\rangle\}$ 的封闭性关系式。这就是在 \mathcal{E}_1 空间中对应于 a_n^* 的投影算符 $P_n(1) = \sum_i |\varphi_n^i(1)\rangle\langle\varphi_n^i(1)|$ 的延伸算符。

b. $A(1)-B(2)$ 的本征值方程

以后，我们经常需要在象 \mathcal{E} 这样的张量积空间中求解形状为

$$C = A(1) + B(2) \quad (\text{F-27})$$

的算符的本征值方程，式中的 $A(1)$ 和 $B(2)$ 分别为 \mathcal{E}_1 空间和 \mathcal{E}_2 空间中的观察算符，它们的本征值和本征矢都是已知的：

$$\begin{aligned} A(1)|\varphi_n(1)\rangle &= a_n|\varphi_n(1)\rangle \\ B(2)|\chi_p(2)\rangle &= b_p|\chi_p(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-28})$$

[为书写简便起见，假设 $A(1)$ 和 $B(2)$ 各自在 \mathcal{E}_1 空间和 \mathcal{E}_2 空间中的谱是分立的，而且是非简并的]。

$A(1)$ 和 $B(2)$ 是可对易的[公式(F-16)和(F-17)]，而且构成 \mathcal{E} 空间的基的诸矢量 $|\varphi_n(1)\rangle$ $|\chi_p(2)\rangle$ 是 $A(1)$ 和 $B(2)$ 的共同本征矢：

$$\begin{aligned} A(1)|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle &= a_n|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle \\ B(2)|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle &= b_p|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-29})$$

它们也是 C 的本征矢：

$$C|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle = (a_n + b_p)|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle \quad (\text{F-30})$$

这个式子直接给出 C 的本征值方程的解。

因此， $C = A(1) + B(2)$ 的本征值是 $A(1)$ 的一个本征值与 $B(2)$ 的一个本征值之和；我们可以得到由 C 的本征矢构成的一个基，其中的基矢是 $A(1)$ 的一个本征矢和 $B(2)$ 的一个本征矢的张量积。

附注：

方程(F-30)表明， C 的本征值都属于 $c_{np} = a_n + b_p$ 这种形式，如果不存在 n 和 p 的两个互异的数组可以给出同一个数 c_{mq} ，这个本征值就是非简并的(提醒一下，前面假设过，分别在 \mathcal{E}_1 及 \mathcal{E}_2 空间中， a_n 及 b_p 都是非简并的)；那么， C 的本征矢必然就是张量积 $|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle$ 。反之，如果本征值 c_{mq} ，譬如，是二度简并的(即存在着这样的 m 和 q 使得 $c_{mq} = c_{np}$)，那么，我们只能推断 C 的对应于这个本征值的每个本征矢都可以写作：

$$\lambda|\varphi_n(1)\rangle|\chi_p(2)\rangle + \mu|\varphi_m(1)\rangle|\chi_q(2)\rangle \quad (\text{F-31})$$

式中 λ 与 μ 是任意复数；在这种情况下， C 的本征矢中有一些并不是张量积。

b. \mathcal{E} 空间中的可对易观察算符的完全集合

最后我们来证明，如果我们在每一个空间 \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 中选定了一个 ECOC，由此立即就可以得到 \mathcal{E} 空间中的一个 ECOC。

为使概念明确起见,假设 \mathcal{E}_1 空间中的 $A(1)$ 本身就是一个ECOC,而 \mathcal{E}_2 空间中的ECOC则包含两个观察算符 $B(2)$ 与 $C(2)$.这就是说(参看§D-3-b), $A(1)$ 的全体本征值 a_n 在 \mathcal{E}_1 中都是非简并的:

$$A(1)|\varphi_n(1)\rangle = a_n|\varphi_n(1)\rangle \quad (\text{F-32})$$

除倍乘因子以外,右矢 $|\varphi_n(1)\rangle$ 是唯一的;反之,在 \mathcal{E}_2 中, $B(2)$ 的某些本征值 b_p 及 $C(2)$ 的某些本征值 c_r 是简并的;但是在 \mathcal{E}_2 中,由 $B(2)$ 与 $C(2)$ 的共同本征矢构成的基是唯一的,这是因为对于本征值 b_p 与 c_r 的确定值来说,只存在唯一的一个右矢(除倍乘因子以外),它既是 $B(2)$ 的属于 b_p 的本征矢又是 $C(2)$ 的属于 c_r 的本征矢:

$$\begin{cases} B(2)|X_{pr}(2)\rangle = b_p|X_{pr}(2)\rangle \\ C(2)|X_{pr}(2)\rangle = c_r|X_{pr}(2)\rangle \end{cases} \quad (\text{F-33})$$

除倍乘因子以外, $|X_{pr}(2)\rangle$ 是唯一的

在 \mathcal{E} 空间中,本征值 a_n 中的每一个都是 N_2 度简并的(参看§F-3-a);于是, $A(1)$ 本身不再单独成为一个ECOC.同样,对于本征值 b_p 与 c_r 来说,存在着 $B(2)$ 和 $C(2)$ 的 N_1 个线性无关的本征矢,因而集合 $\{B(2), C(2)\}$ 也不再成为完全集合.然而,在§F-3-a中我们已经看到,三个对易观察算符 $A(1)$ 、 $B(2)$ 和 $C(2)$ 的共同本征矢为 $|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle = |\varphi_n(1)\rangle|X_{pr}(2)\rangle$:

$$\begin{aligned} A(1)|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle &= a_n|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle \\ B(2)|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle &= b_p|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle \\ C(2)|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle &= c_r|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-34})$$

由于 $\{|\varphi_n(1)\rangle\}$ 与 $\{|X_{pr}(2)\rangle\}$ 分别为 \mathcal{E}_1 与 \mathcal{E}_2 中的基,因此,集合 $\{|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle\}$ 构成 \mathcal{E} 中的一个基.此外,如果取定本征值的一个数组 $\{a_n, b_p, c_r\}$,那么与此对应的只有一个矢量 $|\varphi_n(1)X_{pr}(2)\rangle$;因此 $A(1)$ 、 $B(2)$ 与 $C(2)$ 便构成 \mathcal{E} 空间中的一个ECOC.

上述结论不难推广如下:若在 \mathcal{E}_1 与 \mathcal{E}_2 中各有一个可对易观察算符的完全集合,则将此两集合合起来便得到 \mathcal{E} 中的一个可对易观察算符的完全集合.

4. 应用举例

a. 在一维及三维空间中一个粒子的态

a. 态空间

根据前面的讨论,我们来考虑在引言(§F-1)中提出的问题: \mathcal{E}_x 与 \mathcal{E}_y 是怎样联系起来的?

\mathcal{E}_x 是一维空间中一个粒子的态空间,也就是与波函数 $\varphi(x)$ 相联系的态空间.在§E-2中研究过的观察算符 X 本身就构成 \mathcal{E}_x 空间中的一个ECOC(§E-2-d);它的本征矢是 $\{|x\rangle\}$ 表象中的基右矢.在这种表象中, \mathcal{E}_x 中的一个矢量 $|\varphi\rangle$ 对应于波函数 $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$;特别地,基矢 $|x_0\rangle$ 对应于 $\xi_x(x) = \delta(x-x_0)$.

同样地,从波函数 $X(y)$ 和 $\omega(z)$ 出发,也可以引入 \mathcal{E}_y 和 \mathcal{E}_z 空间.观察算符 Y 构成 \mathcal{E}_y 中的一个ECOC;同样, Z 则是 \mathcal{E}_z 中的ECOC.对应的本征矢分别为 \mathcal{E}_y 与 \mathcal{E}_z 中的表象 $\{|y\rangle\}$ 与 $\{|z\rangle\}$ 的基矢. \mathcal{E}_y 中的一个矢量 $|X\rangle$ (或 \mathcal{E}_z 中的 $|\omega\rangle$)在表象 $\{|y\rangle\}$ 中(或 $\{|z\rangle\}$ 中)是由波函数 $X(y) = y|X\rangle$ (或 $\omega(z) = z|\omega\rangle$)来描述的;对应于基右矢 $|y_0\rangle$ (或 $|z_0\rangle$)的函数是 $\delta(y-y_0)$

[或 $\delta(z-z_0)$].

现在, 我们做一个张量积:

$$\mathcal{E}_{xyz} = \mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z \quad (\text{F-35})$$

由基 $\{|x\rangle\}$ 、 $\{|y\rangle\}$ 和 $\{|z\rangle\}$ 的张量积可以得到 \mathcal{E}_{xyz} 中的一个基, 我们将它记作 $\{|x,y,z\rangle\}$ 而

$$|x,y,z\rangle = |x\rangle |y\rangle |z\rangle \quad (\text{F-36})$$

这些基右矢是算符 X, Y, Z 在 \mathcal{E}_{xyz} 空间中的延伸算符的共同本征矢:

$$\begin{aligned} X|x,y,z\rangle &= x|x,y,z\rangle \\ Y|x,y,z\rangle &= y|x,y,z\rangle \\ Z|x,y,z\rangle &= z|x,y,z\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-37})$$

因此, \mathcal{E}_{xyz} 空间与三维空间中的一个粒子的态空间 \mathcal{E}_r 完全一致, 而 $|x,y,z\rangle$ 就是 $|\mathbf{r}\rangle$:

$$|x,y,z\rangle \equiv |\mathbf{r}\rangle = |x\rangle |y\rangle |z\rangle \quad (\text{F-38})$$

式中 x, y, z 正是 \mathbf{r} 在直角坐标系中的分量.

在 \mathcal{E}_r 空间中存在着这样一些右矢 $|\varphi X \omega\rangle = |\varphi\rangle |X\rangle |\omega\rangle$, 它们是三个右矢(一个取自 \mathcal{E}_x , 一个取自 \mathcal{E}_y , 一个取自 \mathcal{E}_z)的张量积. 因而, 它们在表象 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 中的分量为[参看公式(F-8)]:

$$\langle \mathbf{r} | \varphi X \omega \rangle = \langle x | \varphi \rangle \langle y | X \rangle \langle z | \omega \rangle \quad (\text{F-39})$$

与它们相联系的波函数是可分解因子的: $\varphi(x)X(y)\omega(z)$. 这种情况也出现在基矢本身:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) \quad (\text{F-40})$$

但须注意, \mathcal{E}_r 空间中最普遍的态并不是这种形式, 而是

$$|\psi\rangle = \int dx dy dz \psi(x, y, z) |x, y, z\rangle \quad (\text{F-41})$$

函数 $\psi(x, y, z) = \langle x, y, z | \psi \rangle$ 对 x, y, z 的依赖关系一般不能分解为因子: 与 \mathcal{E}_r 中的右矢相联系的波函数都是三个变量的波函数.

于是, §F-3 的结果可以使我们理解为什么 X 在 \mathcal{E}_r 中可以单独构成一个 ECOC, 而在 \mathcal{E}_x 中却不能(参看 §F-2-d): 它在 \mathcal{E}_r 中的延伸算符的本征值和在 \mathcal{E}_x 中的一样, 但由于 \mathcal{E}_y 和 \mathcal{E}_z 都是无限多维空间, 这些本征值都变成了无限多度简并的. 从 $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y$ 和 \mathcal{E}_z 中的一个 ECOC 出发, 我们可以构成 \mathcal{E}_r 中的一个 ECOC, 例如 $\{X, Y, Z\}$; 而且 $\{P_x, Y, Z\}$ 也是一个 ECOC, 因为 P_x 在 \mathcal{E}_x 中就是一个 ECOC; 还有 $\{P_x, P_y, Z\}$, 等等.

β . 一个重要应用

设有如下的算符 H :

$$H = H_x + H_y + H_z \quad (\text{F-42})$$

其中 H_x, H_y, H_z 分别为 $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z$ 空间中的观察算符的延伸算符(我们将会看到, 譬如, H_x 其实是 \mathcal{E}_r 中的一个观察算符的延伸算符, 因为它只由 X 和 P_x 这两个算符构成); 如果我们要在 \mathcal{E}_r 空间中求解这个算符的本征值方程, 可以利用 § F-3-a-β 中的理论. 首先, 我们要求出 H_x 在 \mathcal{E}_x 中, H_y 在 \mathcal{E}_y 中以及 H_z 在 \mathcal{E}_z 中的本征值和本征矢:

$$H_x |\varphi_n\rangle = E_x^n |\varphi_n\rangle$$

$$\begin{aligned} H_y |\chi_p\rangle &= E_y^p |\chi_p\rangle \\ H_z |\omega_r\rangle &= E_z^r |\omega_r\rangle \end{aligned} \quad (\text{F-43})$$

于是 H 的全体本征值都具有下列形式:

$$E^{n,p,r} = E_x^n + E_y^p + E_z^r \quad (\text{F-44})$$

而对应于 $E^{n,p,r}$ 的本征矢是张量积 $|\varphi_n\rangle |\chi_p\rangle |\omega_r\rangle$ (和这个矢量相联系的波函数是一个乘积 $\varphi_n(x) \chi_p(y) \omega_r(z) = \langle x | \varphi_n \rangle \langle y | \chi_p \rangle \langle z | \omega_r \rangle$).

在补充材料 F₁(§ 2) 中, 为了说明研究一维模型的合理性, 我们曾经考虑过这种情况, 当时涉及的是作用在波函数上的微分算符

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (\text{F-45})$$

这个算符在势能可以写成下列形式

$$V(\mathbf{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad (\text{F-46})$$

的特殊情况下, 可以象(F-42)那样拆开.

b. 双粒子体系的态

现在考虑由两个无自旋的粒子组成的物理体系, 两者分别称为粒子(1), 粒子(2). 为了对这个体系进行量子描述, 可以将针对单粒子情况引入的波函数概念加以推广: 体系在某一时刻的态可以用含有六个空间变量的函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ 来描述. 这种双粒子波函数的几率解释可陈述如下: 在指定时刻, 在点 \mathbf{r}_1 周围的体积元 $d^3 r_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ 中找到粒子(1)并且在点 \mathbf{r}_2 周围的体积元 $d^3 r_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ 中找到粒子(2)的几率 $d\mathcal{D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 由下式给出:

$$d\mathcal{D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{F-47})$$

总几率应等于 1(粒子数守恒; 参看第一章 §B-2), 根据这个条件就可以得出归一化常数 C :

$$\frac{1}{C} = \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (\text{F-48})$$

此式表明 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (在六维空间中) 是平方可积的.

现在, 我们在粒子(1)的态空间 $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_1}$ 中确定一个表象 $\{|\mathbf{r}_1\rangle\}$, 并取观察算符 X_1, Y_1, Z_1 ; 同样, 在粒子(2)的态空间 $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_2}$ 中确定一个表象 $\{|\mathbf{r}_2\rangle\}$, 并取观察算符 X_2, Y_2, Z_2 . 再做如下的张量积:

$$\mathcal{E}_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}_1} \otimes \mathcal{E}_{\mathbf{r}_2} \quad (\text{F-49})$$

矢量的集合

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle |\mathbf{r}_2\rangle \quad (\text{F-50})$$

构成 $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2}$ 中的一个基. 因而, 这个空间中的任何右矢 $|\psi\rangle$ 都可以写作:

$$|\psi\rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \quad (\text{F-51})$$

其中

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle \quad (\text{F-52})$$

此外, $|\psi\rangle$ 的模方为:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi(r_1, r_2)|^2 \quad (F-53)$$

为使模保持有限, $\psi(r_1, r_2)$ 必须是平方可积的。因此, $\mathcal{E}_{r_1 r_2}$ 空间中的每一个右矢都联系着一个波函数 $\psi(r_1, r_2)$: 双粒子体系的态空间是对应于每个粒子的态空间的张量积。作为 ECOC 的例子, 将 X_1, Y_1, Z_1 和 X_2, Y_2, Z_2 合并起来, 便得到 $\mathcal{E}_{r_1 r_2}$ 空间中的一个 ECOC。

假设体系的态可以用张量积右矢

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \quad (F-54)$$

来描述。于是, 对应的波函数可分解因子为:

$$\psi(r_1, r_2) = \langle r_1, r_2 | \psi \rangle = \langle r_1 | \psi_1 \rangle \langle r_2 | \psi_2 \rangle = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \quad (F-55)$$

在这种情况下, 我们说两个粒子之间没有联系。到后面(补充材料 D_{III}) 我们再分析这种情况的物理后果。

上面得到的结论可以推广: 如果一个物理体系由两个或更多的简单体系组合而成, 则它的态空间就是对应于每一个组分体系的态空间的张量积。

参考文献和阅读建议

参考书目的第 10 节列举了一些数学方面的参考书, 并已按小标题分类; 在每一小标题下又尽可能按由易到难的顺序排列。还可参看(书目第 1, 2 节的)量子力学方面的著作, 这些著作涉及到程度深浅不同的数学问题, 并列举了其他一些参考文献。

希望通过简单途径来学习第 1 章所需的基本数学概念的读者, 例如, 可以参看: Arfken(10.4) 第 4 章; Bak 和 Lichtenberg(10.3) 第 1 章; Bass(10.1) 第 I 卷第 II 至 V 章。有些著作较明确地联系到量子力学, 如: Jackson(10.5)(特别是其中的第 5 章), 或 Butkow(10.8) 第 10 章(有限多维矢量空间)和第 11 章(无限多维矢量空间, 函数空间)。还可参看 Meijer 和 Bauer(2.18) 第 1 章, 特别是该章末尾的表。

第二章 补充材料

阅读指南

A _{II} : 薛华兹不等式	A _{II} , B _{II} , C _{II} 三篇材料(在初等水平上)复习一些有用的数学定义和结果, 这是专为不太熟悉这些概念的读者写的, 供他们将来参考(特别是 B _{II})。
B _{II} : 复习线性算符的常用性质	
C _{II} : 么正算符	
D _{II} : 对 r 表象和 p 表象的详细研究	D _{II} , E _{II} 是对第二章 § E 的补充。
E _{II} : 对易子等于 ih 的两个观察算符 Q 和 P 的一些普遍性质	D _{II} 仍属于第二章的水平, 可以紧接着 § E 学习。在 E _{II} 中采用了更为普遍和较注重形式的观点; 尤其是, 引入了位移算符; 这篇材料可以留待以后再学习。
F _{II} : 宇称算符	在 F _{II} 中, 我们讨论在量子力学中特别重要的宇称算符; 同时, 通过简单的例子说明第二章中的一些概念。由于这两项内容的重要性, 我们将这篇材料推荐给读者。
G _{II} : 张量积的应用: 二维无限深势阱	G _{II} 的内容是张量积的简单应用(参看第二章 § F); 这篇材料可以看作一个例题。
H _{II} : 练习	在 H _{II} 中, 练习 11 和 12 已经解出; 其目的在于通过一个很简单的特例使读者熟悉对易观察算符的性质和 ECOC 的概念; 我们建议读者在阅读第二章 § D-3 后就做一做这些练习。

补充材料 A_{II}

薛华兹不等式

对于态空间 \mathcal{E} 中的任意右矢 $|\psi\rangle$, 有 (1)

$$\langle \psi | \psi \rangle = \text{实数} \geq 0$$

只当 $|\psi\rangle$ 为零矢量时, $\langle \psi | \psi \rangle$ 才等于零[参看第二章方程(B-12)]。我们将会看到, 从不等式(1)可以导出薛华兹不等式; 后者表示, 若 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 是 \mathcal{E} 中的任意右矢, 则

$$|\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle|^2 \leq \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \quad (2)$$

当而且仅当 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 成正比时, 等号才成立。

事实上, 假设 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 已经给定, 考虑一个右矢 $|\psi\rangle$, 其定义为:

$$|\psi\rangle = |\varphi_1\rangle + \lambda |\varphi_2\rangle \quad (3)$$

式中 λ 是一个任意参量, 不论 λ 如何, 都有

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + \lambda^* \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + \lambda \lambda^* \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \geq 0 \quad (4)$$

我们给 λ 选择一个数值:

$$\lambda = -\frac{\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle} \quad (5)$$

于是在(4)式右端, 第二、三两项相等并且与第四项异号, 故(4)式变为:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle - \frac{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle} \geq 0 \quad (6)$$

由于 $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle$ 是一个正数, 我们可以用它去乘上列不等式而得到:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \geq \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \quad (7)$$

这正是(2)式. 在(7)式中, 仅当 $\langle \psi | \psi \rangle = 0$ 时 [根据(3)式, 这就意味着 $|\varphi_1\rangle = -\lambda |\varphi_2\rangle$, 亦即两矢 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 成正比], 等号才成立.

参考文献

Bass I (10.1), § 5-3; Arfken (10.4), § 9-4.

补充材料 BII

复习线性算符的常用性质

1. 算符的迹
 - a. 定义
 - b. 迹是一个不变量
 - c. 重要性质
2. 对易子的代数运算
 - a. 定义
 - b. 性质
3. 一个算符在子空间上的限制算符
4. 算符的函数
 - a. 定义, 简单性质
 - b. 一个例子: 势能算符
 - c. 含有算符函数的对易子
5. 算符的导数
 - a. 定义
 - b. 求导法则
 - c. 例子
 - d. 应用: 一个有用的公式

这篇材料的目的是复习线性算符的一些定义和常用性质.

1. 算符的迹

a. 定义

算符 A 的迹, 记作 $\text{Tr } A$, 是其矩阵中的对角元素之和.

如果为 \mathbb{C}^n 空间选取一个分立的正交归一基 $\{|\psi_i\rangle\}$, 那么, 按定义应有:

$$\text{Tr } A = \sum_i \langle u_i | A | u_i \rangle \quad (1)$$

若这个正交归一基是一个连续的基 $\{|w_n\rangle\}$, 则有:

$$\text{Tr } A = \int d\alpha \langle w_\alpha | A | w_\alpha \rangle \quad (2)$$

若 \mathcal{E} 是无限多维空间, 则仅当(1)式与(2)式收敛时, 算符 A 的迹才有定义.

b. 迹是一个不变量

在一个任意的基中, 表示算符 A 的矩阵的对角元之和与这个基无关.

我们可以通过基的变换来证明这个性质. 譬如, 变换是从一个分立的正交归一基 $\{|u_i\rangle\}$ 过渡到另一个分立的正交归一基 $\{|t_k\rangle\}$. 我们有:

$$\sum_i \langle u_i | A | u_i \rangle = \sum_i \langle u_i | \left[\sum_k | t_k \rangle \langle t_k | \right] A | u_i \rangle \quad (3)$$

(这里应用了关于诸态 $|t_k\rangle$ 的封闭性关系式). (3)式的右端等于:

$$\sum_{i,k} \langle t_k | t_k \rangle \langle t_k | A | u_i \rangle = \sum_{i,k} \langle t_k | A | u_i \rangle \langle u_i | t_k \rangle \quad (4)$$

(因为一个乘积中的两个数的顺序是可以交换的). 现在, 将(4)式中的 $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|$ 换成I (基 $\{|u_i\rangle\}$ 的封闭性关系式), 于是最后得到:

$$\sum_i \langle u_i | A | u_i \rangle = \sum_k \langle t_k | A | t_k \rangle \quad (5)$$

在我们所选定的特殊情况下, 这个等式确切地表达了所要证明的不变性.

附注:

如果算符 A 是一个观察算符, 我们就可以在由 A 的本征矢构成的基中去计算 $\text{Tr } A$. 这时矩阵的对角元素就是 A 的诸本征值 a_n (它的简并度是 g_n), 因而算符的迹可以写作:

$$\text{Tr } A = \sum_n g_n a_n \quad (6)$$

c. 重要性质

$$\text{Tr } AB = \text{Tr } BA \quad (7-a)$$

$$\text{Tr } ABC = \text{Tr } BCA = \text{Tr } CAB \quad (7-b)$$

一般地说, 对于若干算符的各种循环排列, 这些算符之积的迹是不变的.

作为例子, 我们来证明(7-a)式. 我们有:

$$\begin{aligned} \text{Tr } AB &= \sum_i \langle u_i | AB | u_i \rangle = \sum_{i,j} \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | B | u_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle u_j | B | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle = \sum_j \langle u_j | BA | u_j \rangle \\ &= \text{Tr } BA \end{aligned} \quad (8)$$

(这里曾两次使用基 $\{|u_i\rangle\}$ 的封闭性关系式), 于是等式(7-a)得证; 它的推论(7-b)式也不难证明.

2. 对易子的代数运算

a. 定义

按定义, 两个算符 A, B 的对易子 $[A, B]$ 是:

$$[A, B] = AB - BA \quad (9)$$

b. 性质

$$[A, B] = -[B, A] \quad (10)$$

$$[A, (B + C)] = [A, B] + [B, C] \quad (11)$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad (12)$$

$$[A, [B, C]] = [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad (13)$$

$$[A, B] = [B^*, A^*] \quad (14)$$

这些性质都不难证明; 只要将等式的两端展开, 进行比较就行了.

3. 一个算符在子空间上的限制算符

设 P_q 是在 q 个正交归一矢量 $|\varphi_i\rangle$ 张成的 q 维子空间 \mathcal{E}_q 上的投影算符:

$$P_q = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (15)$$

我们定义: 算符 A 在子空间 \mathcal{E}_q 上的限制算符 \hat{A}_q 为

$$\hat{A}_q = P_q A P_q \quad (16)$$

若 $|\psi\rangle$ 是一个任意右矢, 由上式可以得出:

$$\hat{A}_q |\psi\rangle = P_q A |\hat{\psi}_q\rangle \quad (17)$$

其中

$$|\hat{\psi}_q\rangle = P_q |\psi\rangle \quad (18)$$

是 $|\psi\rangle$ 在 \mathcal{E}_q 上的正投影. 因而, 将 \hat{A}_q 作用于任意右矢 $|\psi\rangle$ 的步骤是: 先将这个右矢投影到 \mathcal{E}_q 上, 然后将算符 A 作用在此投影上, 最后再取所得右矢在 \mathcal{E}_q 上的投影. 算符 \hat{A}_q 将 \mathcal{E}_q 中的任一右矢变换为同一子空间中的另一个右矢, 所以它是一个只限于在子空间 \mathcal{E}_q 中起作用的算符.

那么, 表示 \hat{A}_q 的矩阵是一种什么矩阵呢? 我们选择这样一个基 $\{|u_k\rangle\}$, 它的前 q 个矢量属于 \mathcal{E}_q (例如, 就是全体 $|\varphi_i\rangle$), 其它矢量属于补子空间. 我们有:

$$\langle u_i | \hat{A}_q | u_j \rangle = \langle u_i | P_q A P_q | u_j \rangle \quad (19)$$

也就是说,

$$\langle u_i | \hat{A}_q | u_j \rangle = \begin{cases} \langle u_i | A | u_j \rangle, & \text{若 } i, j \leq q \\ 0, & \text{若两指标之一 (i 或 j) 大于 } q \end{cases} \quad (20)$$

由此可见, 表示 \hat{A}_q 的矩阵可以说是从表示 A 的矩阵中“划分”出来的, 就是说, 在 A 的矩阵中, 只取和 \mathcal{E}_q 中的基矢 $|u_i\rangle$ 与 $|u_j\rangle$ 相关的那些矩阵元, 其他矩阵元都换为零.

4. 算符的函数

a. 定义; 简单性质

我们考虑一个任意的线性算符 A ; A^n 是不难定义的: 它是表示算符 A 相继作用 n 次的算符.

算符 A^{-1} (即 A 的逆算符)的定义是大家所熟知的, 即 A^{-1} (如果存在的话) 就是满足下列等式的算符:

$$A^{-1}A = AA^{-1} = I \quad (21)$$

怎样更普遍地定义一个算符的任意函数呢? 为此, 我们考虑一个变量 z 的函数 F . 假设在一定的区间内可以将 F 展成 z 的幂级数:

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \quad (22)$$

按定义, 算符 A 的对应函数是算符 $F(A)$, 它是以上式中的 f_n 为系数的 A 的幂级数

$$F(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \quad (23)$$

例如, 算符 e^A 由下式定义:

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \cdots + \frac{1}{n!} A^n + \cdots \quad (24)$$

我们不讨论级数(23)的收敛问题, 它的收敛性依赖于 A 的本征值和级数(22)的收敛半径.

注意, 若 $F(z)$ 是实函数, 则全体系数都是实数; 再进一步, 若 A 又是厄密算符, 则从(23)式可以看出, $F(A)$ 也是厄密算符.

假设 $|\varphi_a\rangle$ 是算符 A 的属于本征值 a 的本征矢:

$$A|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \quad (25)$$

将算符 A 再相继作用 $n-1$ 次, 便得到

$$A^n |\varphi_a\rangle = a^n |\varphi_a\rangle \quad (26)$$

现将级数(23)作用于 $|\varphi_a\rangle$, 便得到:

$$F(A)|\varphi_a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f_n a^n |\varphi_a\rangle = F(a)|\varphi_a\rangle \quad (27)$$

于是便导出了下述规则: 若 $|\varphi_a\rangle$ 是算符 A 的本征矢, 属于本征值 a , 则 $|\varphi_a\rangle$ 也是算符 $F(A)$ 的本征矢, 属于本征值 $F(a)$.

有了这个性质, 我们就可以提出算符函数的第二个定义: 我们考虑一个可对角化的算符 A (只要 A 是观察算符, 这总是可以的), 现在取这样一个基, 在其中表示 A 的矩阵是对角的(因而非零矩阵元就是 A 的诸本征值 a_i); 按定义, $F(A)$ 是这样一个算符, 它在这同一个基中由元素为 $F(a_i)$ 的对角矩阵表示.

例如, 若 σ_z 是下列矩阵:

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (28)$$

则立即可以得到

$$e^{\sigma_z} = \begin{pmatrix} e & 0 \\ 0 & 1/e \end{pmatrix} \quad (29)$$

附注:

应用算符函数时, 必须注意算符的顺序。例如, 若 A 和 B 都是算符而不是数, 则一般说来算符 $e^A e^B$ 、 $e^B e^A$ 以及 e^{A+B} 是不相等的。事实上, 我们有:

$$e^A e^B = \sum_p \frac{A^p}{p!} \sum_q \frac{B^q}{q!} = \sum_{p,q} \frac{A^p B^q}{p! q!} \quad (30)$$

$$e^B e^A = \sum_q \frac{B^q}{q!} \sum_p \frac{A^p}{p!} = \sum_{p,q} \frac{B^q A^p}{q! p!} \quad (31)$$

$$e^{A+B} = \sum_p \frac{(A+B)^p}{p!} \quad (32)$$

若 A 和 B 是任意算符, 我们就没有理由认为(30)、(31)和(32)式的右端是相等的(参看补充材料 H₁₁ 的练习 7)。反之, 若 A 和 B 是可对易的, 那么, 很简单

$$[A, B] = 0 \Rightarrow e^A e^B = e^B e^A = e^{A+B} \quad (33)$$

(此外, 在以 A 和 B 的共同本征矢为基矢的一个基中, 观察表示 e^A 及 e^B 的两个对角矩阵, 也可以看出上面的关系)。

b. 一个重要例子: 势能算符

在一维问题中, 我们常常要考虑“势能”算符 $V(X)$ (这样称呼它, 是因为它对应于力场中粒子的经典势能 $V(x)$), 它是位置算符 X 的函数。

由前段可知, $V(X)$ 是以 X 的本征矢 $|x\rangle$ 为本征矢的, 而且可以直接写出:

$$V(X)|x\rangle = V(x)|x\rangle \quad (34)$$

因此, $V(X)$ 在表象 $\{|x\rangle\}$ 中的矩阵元为

$$\langle x|V(X)|x'\rangle = V(x)\delta(x-x') \quad (35)$$

利用(34)式和 $V(X)$ 的厄密性($V(x)$ 是实函数), 便得到:

$$\langle x|V(X)|\psi\rangle = V(x)\langle x|\psi\rangle = V(x)\psi(x) \quad (36)$$

这个等式告诉我们, 在表象 $\{|x\rangle\}$ 中, 算符 $V(X)$ 的作用仅仅是用 $V(x)$ 倍乘。

不难将(34)、(35)及(36)式推广到三维问题; 在三维情况下, 我们有:

$$V(\mathbf{R})|\mathbf{r}\rangle = V(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle \quad (37)$$

$$\langle \mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\mathbf{r}'\rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (38)$$

$$\langle \mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\psi\rangle = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (39)$$

c. 含有算符函数的对易子

(23)式中的定义表明, 算符 A 与 A 的任何函数都是对易的:

$$[A, F(A)] = 0 \quad (40)$$

同样, 若 A 与 B 是对易的, 则 $F(A)$ 与 B 也是对易的:

$$[B, A] = 0 \Rightarrow [B, F(A)] = 0 \quad (41)$$

那么, 一个算符和一个同它不可对易的算符的函数的对易子又是怎样的呢? 在这里, 我们只考虑关于算符 X 和 P 的情况, 它们的对易子是:

$$[X, P] = i\hbar \quad (42)$$

利用(12)式, 可以算出:

$$[X, P^2] = [X, PP] = [X, P]P + P[X, P] = 2i\hbar P \quad (43)$$

照此, 我们来证明:

$$[X, P^n] = i\hbar n P^{n-1} \quad (44)$$

如果假定这个式成立, 就应该得到

$$\begin{aligned} [X, P^{n+1}] &= [X, PP^n] = [X, P]P^n + P[X, P^n] \\ &= i\hbar P^n + i\hbar n P^{n-1} = i\hbar(n+1)P^n \end{aligned} \quad (45)$$

因此, 按照数学归纳法, (44)式是成立的.

下面来计算对易子 $[X, F(P)]$:

$$[X, F(P)] = \sum_n [X, f_n P^n] = \sum_n i\hbar n f_n P^{n-1} \quad (46)$$

若 $F'(z)$ 表示函数 $F(z)$ 的导数, 则(46)式已经含有算符 $F'(P)$ 的定义了, 于是得到

$$[X, F(P)] = i\hbar F'(P) \quad (47)$$

用类似的方法可以得到一个对称的关系式:

$$[P, G(X)] = -i\hbar G'(X) \quad (48)$$

备注:

- (1) 前面的论证建立在这样的事实上, 即 $F(P)$ (或 $G(X)$) 只依赖于 P (或 X). 某些对易子, 诸如 $[X, \Phi(X, P)]$ 中的 $\Phi(X, P)$ 是同时依赖于 X 和 P 的算符, 计算起来是很困难的, 困难的原因在于 X 和 P 是不可对易的.
- (2) 方程(47)与(48)可以推广到两算符 A 与 B 都可以和它们的对易子对易的情况. 事实上, 模仿前面的推导, 也可以证明: 如果

$$[A, C] = [B, C] = 0 \quad (49)$$

其中

$$C = [A, B] \quad (50)$$

则有

$$[A, F(B)] = [A, B]F'(B) \quad (51)$$

5. 算符的导数

a. 定义

设 $A(t)$ 是依赖于任一变量 t 的算符. 按定义, $A(t)$ 对于 t 的导数 $\frac{dA}{dt}$ 为下列极限(如果此极限存在):

$$\frac{dA}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{A(t + \Delta t) - A(t)}{\Delta t} \quad (52)$$

在基矢 $|u_i\rangle$ 与 t 无关的任意一个基中, $A(t)$ 的矩阵元是 t 的函数:

$$\langle u_i | A | u_j \rangle = A_{ij}(t) \quad (53)$$

我们称 $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{ij} = \langle u_i | \frac{dA}{dt} | u_j \rangle$ 为 $\frac{dA}{dt}$ 的矩阵元; 很容易证明下列关系式:

$$\left(\frac{dA}{dt} \right)_{ij} = \frac{d}{dt} A_{ij} \quad (54)$$

于是我们得到一个很简单的规则: 要得到表示 $\frac{d}{dt}$ 的矩阵的各元素, 只须将表示 A 的矩阵中的各元素求导(但不改变元素的位置).

b. 求导法则

这些法则和我们熟知的普通函数的求导法则相似:

$$\frac{d}{dt} (F + G) = \frac{dF}{dt} + \frac{dG}{dt} \quad (55)$$

$$\frac{d}{dt} (FG) = \frac{dF}{dt} G + F \frac{dG}{dt} \quad (56)$$

但是必须注意, 公式(56)中算符的顺序不能改动.

作为例子, 我们来证明第二个等式. FG 的矩阵元为

$$\langle u_i | FG | u_j \rangle = \sum_k \langle u_i | F^\dagger u_k \rangle \langle u_k | G^\dagger u_j \rangle \quad (57)$$

我们已经知道, $\frac{d}{dt} (FG)$ 的矩阵元就是 (FG) 的矩阵元对 t 的导数; 于是, 求(57)式右端的导数, 就得到

$$\begin{aligned} \langle u_i | \frac{d}{dt} (FG) | u_j \rangle &= \sum_k \left[\langle u_i | \frac{dF}{dt} | u_k \rangle \langle u_k | G | u_j \rangle + \langle u_i | F | u_k \rangle \langle u_k | \frac{dG}{dt} | u_j \rangle \right] \\ &= \langle u_i | \frac{dF}{dt} G + F \frac{dG}{dt} | u_j \rangle \end{aligned} \quad (58)$$

此式对任意的 i, j 都成立, 于是公式(56)得证.

c. 例子

我们来计算算符 e^{At} 的导数. 按定义, 我们有:

$$e^{At} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(At)^n}{n!} \quad (59)$$

将级数逐项求导, 便得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} e^{At} &= \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{t^{n-1} A^n}{n!} \\ &= A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(At)^{n-1}}{(n-1)!} \\ &= \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(At)^{n-1}}{(n-1)!} \right] A \end{aligned} \quad (60)$$

可以看出, 括号中的级数就是 e^{At} 的定义式(取求和指标为 $P=n-1$), 故结果为:

$$\frac{d}{dt} e^{At} = A e^{At} = e^{At} A \quad (61)$$

在这个简单的例子中只有一个算符, 因为 e^{At} 和 A 是对易的, 所以不必考虑两个因子的顺序.

但是涉及某些算符(诸如 $e^{At} e^{Bt}$)的导数时, 情况就不一样了; 因为利用(56)式和(61)式, 我

们将得到:

$$\frac{d}{dt}(e^{At}e^{Bt}) = Ae^{At}e^{Bt} + e^{At}Be^{Bt} \quad (62)$$

我们可以将这个等式的右端变为, 诸如 $e^{At}Ae^{Bt} + e^{At}Be^{Bt}$ 或 $e^{At}Ae^{Bt} + e^{At}e^{Bt}B$ 的形式; 但是, 无论如何也不能得到象 $(A+B)e^{At}e^{Bt}$ 这样的式子(除非 A 与 B 是对易的). 在这种情况下, 算符的顺序就很重要.

附注:

即使函数只包含一个算符, 按照普通函数的求导法则, 也未必能求出它的导数. 例如, 假设 $A(t)$ 按任意的方式依赖于 t , 则导数 $\frac{d}{dt}e^{At}$ 一般说来并不等于 $\frac{dA}{dt}e^{At}$; 事实上, 将 e^{At} 展开成 $A(t)$ 的幂级数之后就可以看出, 要使两者相等, $A(t)$ 必须与 $\frac{dA}{dt}$ 对易.

d. 应用: 一个有用的公式

假设两个算符 A 与 B 都可以和它们的对易子对易. 现在来证明下列关系:

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A,B]} \quad (63)$$

(此式有时叫做格劳伯公式).

事实上, 如果我们定义实变量 t 的一个算符函数 $F(t)$ 为:

$$F(t) := e^{At}e^{Bt} \quad (64)$$

我们便有:

$$\frac{dF}{dt} = Ae^{At}e^{Bt} + e^{At}Be^{Bt} = (A + e^{At}Be^{-At})F(t) \quad (65)$$

因为 A 与 B 都和它们的对易子对易, 我们可以利用公式(51)来计算:

$$[e^{At}, B] = t[A, B]e^{At} \quad (66)$$

于是

$$e^{At}B = Be^{At} + t[A, B]e^{At} \quad (67)$$

用 e^{-At} 右乘此式两端, 将所得结果代入(65)式, 便得到:

$$\frac{dF}{dt} = (A + B + t[A, B])F(t) \quad (68)$$

根据假设, 算符 $A+B$ 和算符 $[A, B]$ 是对易的, 于是可以将 $A+B$ 和 $[A, B]$ 看作数, 积分微分方程(68), 结果是

$$F(t) = F(0) e^{(A+B)t + \frac{1}{2}[A,B]t^2} \quad (69)$$

令 $t=0$ 可以看出 $F(0)=1$, 而

$$F(t) = e^{(A+B)t + \frac{1}{2}[A,B]t^2} \quad (70)$$

现在取 $t=1$, 便得到等式(63), 于是证毕.

附注:

若算符 A 和 B 是任意的, 则等式(63)一般是不成立的; 要使它成立, 必须使 A 和 B 都与 $[A, B]$ 对易. 这个条件似乎很苛刻, 其实在量子力学中我们经常遇到这样一些算符, 它们的对易子是一个数, 例如, X 和 P ,

或谐振子的算符 σ 与 σ' (参看第五章).

参考文献

参考书目第 10 节中“一般著作”及“线性代数——希耳伯空间”两小标题下的各书。

补充材料 C_n

么正算符

1. 么正算符的一般性质
 - a. 定义; 简单性质
 - b. 么正算符与基的变换
 - c. 么正矩阵
 - d. 么正算符的本征值及本征矢
2. 线性的么正变换
3. 原则小么正算符

1. 么正算符的一般性质

- a. 定义; 简单性质

我们定义: 如果一个算符 U 的逆算符 U^{-1} 等于它的伴随算符 U^* , 即

$$U^*U = UU^* = \mathbf{1} \quad (1)$$

则称 U 为么正算符。

考虑 \mathbb{C} 空间中两个任意矢量 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$, 在 U 的作用下它们分别变为 $|\tilde{\psi}_1\rangle$ 和 $|\tilde{\psi}_2\rangle$:

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_1\rangle &= U|\psi_1\rangle \\ |\tilde{\psi}_2\rangle &= U|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

计算标量积 $\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle$, 我们得到

$$\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle = \langle\psi_1|U^*U|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle \quad (3)$$

这就是说, 和 U 相联系的么正变换保持 \mathbb{C} 空间中的标量积不变(因而模方也不变). 而且, 如果 \mathbb{C} 是有限多维空间, 这个性质也是么正算符的特征.

附注:

- (i) 若 A 是厄密算符, 则 $T = e^{iA}$ 是么正算符; 因为, 我们有:

$$T^* = e^{-iA} = e^{-iA} \quad (4)$$

从而

$$\begin{aligned} T^*T &= e^{-iA}e^{iA} = \mathbf{1} \\ TT^* &= e^{iA}e^{-iA} = \mathbf{1} \end{aligned} \quad (5)$$

(这是因为, $-iA$ 与 iA 显然是可对易的)

- (ii) 两个么正算符的乘积也是么正算符. 事实上, 若 U 和 V 都是么正的, 则有:

$$\begin{aligned} U^*U &= UU^* = \mathbf{1} \\ V^*V &= VV^* = \mathbf{1} \end{aligned} \quad (6)$$

据此可以算出下面的结果:

$$(UV)^* (UV) = V^*U^*UV = VV^* = \mathbf{1}$$

$$(UV)(UV)^\dagger = U V V^\dagger U^\dagger = U U^\dagger = I \quad (7)$$

这个等式表明, 乘积 UV 作为一个算符也是么正的。此外, 这个性质也是可以预料到的; 既然两个变换都保持标量积不变, 那么相继应用这两个变换也应保持标量积不变。

iii) 在三维实矢量的普通空间中, 我们也知道某些算符保持模方和标量积不变。例如, 表示旋转的算符, 表示相对于某点或某平面对称的算符, 等等。在这种情况下(实空间), 我们说这些算符是正交的; 么正算符则是正交算符在(任意多维)复空间中的推广。

b. 么正算符与基的变换

α . 假设 $\{|v_i\rangle\}$ 是态空间 \mathcal{S} 中的一个分立的正交归一基, 我们称 $|\tilde{v}_i\rangle$ 是在算符 U 作用下矢量 $|v_i\rangle$ 的变换:

$$|\tilde{v}_i\rangle = U|v_i\rangle \quad (8)$$

由于算符 U 是么正的, 应有

$$\langle \tilde{v}_i | \tilde{v}_j \rangle = \langle v_i | v_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (9)$$

因此, 诸矢量 $|\tilde{v}_i\rangle$ 也是正交归一的。我们来证明这些矢量也构成 \mathcal{S} 中的一个基。为此, 我们考虑 \mathcal{S} 中的任一矢量 $|\psi\rangle$, 由于集合 $\{|v_i\rangle\}$ 是一个基, 我们可以将矢量 $U^\dagger|\psi\rangle$ 按这些 $|v_i\rangle$ 展开:

$$U^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i |v_i\rangle \quad (10)$$

将算符 U 作用于此式的两端, 得到

$$UU^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i U|v_i\rangle \quad (11)$$

也就是

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\tilde{v}_i\rangle \quad (12)$$

此式表明, 任意矢量 $|\psi\rangle$ 可以按全体 $|\tilde{v}_i\rangle$ 展开, 因此这些矢量构成一个基。于是我们可以陈述下面的结果: 算符 U 为么正算符的必要条件是, U 将 \mathcal{S} 中的正交归一基矢变换为另一个正交归一基矢。

β . 反过来, 我们再证明: 这个条件也是充分的。根据假设, 有:

$$\begin{aligned} |\tilde{v}_i\rangle &= U|v_i\rangle \\ \langle \tilde{v}_i | \tilde{v}_j \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_i |\tilde{v}_i\rangle \langle \tilde{v}_i | &= I \end{aligned} \quad (13)$$

并且还有:

$$\langle v_j | U^\dagger = \langle \tilde{v}_j | \quad (14)$$

我们来计算:

$$\begin{aligned} U^\dagger U |v_i\rangle &= U^\dagger |\tilde{v}_i\rangle = \sum_j |v_j\rangle \langle v_j | U^\dagger |\tilde{v}_i\rangle \\ &= \sum_j |v_j\rangle \langle \tilde{v}_j | \tilde{v}_i \rangle = \sum_j |v_j\rangle \delta_{ij} \\ &= |v_i\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

对于任意的 i , (15) 式都成立, 这就表示算符 $U^\dagger U$ 是一个恒等算符。同样可以证明, $UU^\dagger = I$, 为此, 我们来考虑 U^\dagger 对矢量 $|v_i\rangle$ 的作用:

$$\begin{aligned} U^\dagger |v_i\rangle &= \sum_j |v_j\rangle \langle v_j|U^\dagger|v_i\rangle \\ &= \sum_j |v_j\rangle \langle \bar{v}_j|v_i\rangle \end{aligned} \quad (16)$$

从而有:

$$\begin{aligned} UU^\dagger |v_i\rangle &= \sum_j U|v_j\rangle \langle \bar{v}_j|v_i\rangle \\ &= \sum_j |\bar{v}_j\rangle \langle \bar{v}_j|v_i\rangle \\ &= |v_i\rangle \end{aligned} \quad (17)$$

由此可见, $UU^\dagger = I$; 因此, U 是么正算符。

c. 么正矩阵

假设

$$U_{ij} = \langle v_i | U | v_j \rangle \quad (18)$$

是 U 的矩阵元, 怎样从表示 U 的矩阵来判断 U 是否么正算符呢?

(1) 式给出:

$$\langle v_i | U^\dagger U | v_j \rangle = \sum_k \langle v_i | U^\dagger | v_k \rangle \langle u_k | U | v_j \rangle \quad (19)$$

也就是

$$\sum_k U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij} \quad (20)$$

如果一个矩阵是么正的, 那么, 一列元素与另一列的对应元素的共轭复数的乘积之和:

—等于零(若这两列是不同的),

—等于 1(若这两列是相同的).

现在, 我们举出容易证实上述规则的几个例子。

例子:

(i) 在普通三维空间中, 围绕 Oz 轴转过角度 θ 的旋转矩阵:

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (21)$$

(ii) 在自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子的态空间中(参看第九章)的旋转矩阵:

$$R^{(1/2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{bmatrix} e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{\frac{i}{2}(\gamma-\alpha)} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)} \sin \frac{\beta}{2} & e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)} \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix} \quad (22)$$

d. 么正算符的本征值及本征矢

假设 $|\psi_u\rangle$ 是么正算符 U 的已归一化的本征矢，属于本征值 u :

$$U|\psi_u\rangle = u|\psi_u\rangle \quad (23)$$

矢量 $U|\psi_u\rangle$ 的模方为:

$$\langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_u\rangle = u^*u\langle\psi_u|\psi_u\rangle = u^*u \quad (24)$$

因为么正算符保持模方不变，故必有 $u^*u = 1$ 。因此，么正算符的本征值只能是模为 1 的复数，即

$$u = e^{i\varphi_u} \text{, 其中 } \varphi_u \text{ 为实数} \quad (25)$$

再考虑 U 的两个本征矢 $|\psi_u\rangle$ 和 $|\psi_{u'}\rangle$ ，我们有:

$$\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle = \langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_{u'}\rangle = u^*u'\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle = e^{i(\varphi_{u'}-\varphi_u)}\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle \quad (26)$$

如果本征值 u 和 u' 不相等，则从(26)式可以看出，标量积 $\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle$ 应为零。这就是说，么正算符的属于互异本征值的两个本征矢是正交的。

2. 算符的么正变换

在 § 1-b 中我们已经看到，么正算符 U 可以从 § 中的一个正交归一基 $\{|v_i\rangle\}$ 构成另一个基 $\{|\tilde{v}_i\rangle\}$ 。在这一段里，我们要定义一种变换，它不是施行在矢量上，而是施行在算符上的。

我们定义算符 A 的变换 \tilde{A} 是这样一个算符：它在基 $\{|\tilde{v}_i\rangle\}$ 中的矩阵元等于算符 A 在基 $\{|v_i\rangle\}$ 中的对应矩阵元，即

$$\langle\tilde{v}_i|\tilde{A}|\tilde{v}_j\rangle = \langle v_i|A|v_j\rangle \quad (27)$$

将(27)式代入此式，得到：

$$\langle v_i|U^\dagger \tilde{A}U|v_j\rangle = \langle v_i|A|v_j\rangle \quad (28)$$

因为 i 和 j 是任意的，于是得到

$$U^\dagger \tilde{A}U = A \quad (29)$$

用 U 左乘，同时用 U^\dagger 右乘此式，可将它写作

$$\tilde{A} = UAU^\dagger \quad (30)$$

等式(30)式可以看作经过么正变换 U 而得到的算符 A 的变换 \tilde{A} 的定义。在量子力学中，我们经常要用到这样的变换，第一个例子请参看本章的补充材料 F_{II}(§ 2-a)。

那么，怎样从 A 的本征矢求出 \tilde{A} 的本征矢呢？我们来考虑 A 的一个本征矢 $|\varphi_a\rangle$ ，它属于本征值 a :

$$A|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \quad (31)$$

假设经过算符 U 的作用， $|\varphi_a\rangle$ 变换为 $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ ，即 $|\tilde{\varphi}_a\rangle = U|\varphi_a\rangle$ ，于是有：

$$\begin{aligned} \tilde{A}|\tilde{\varphi}_a\rangle &= (UAU^\dagger)U|\varphi_a\rangle = UA(U^\dagger U)|\varphi_a\rangle \\ &= UA|\varphi_a\rangle = aU|\varphi_a\rangle \\ &= a|\tilde{\varphi}_a\rangle \end{aligned} \quad (32)$$

由此可见， $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ 是 \tilde{A} 的本征矢，属于本征值 a 。一般地说，我们得到下述规则： A 的变换 \tilde{A} 的本征矢就是 A 的本征矢 $|\varphi_a\rangle$ 的变换 $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ ；本征值不变。

附注:

(i) 在 U 的作用下 A 的变换 \tilde{A} 的伴随算符就是在 U 的作用下 \tilde{A}^\dagger 的变换:

$$\tilde{A}^\dagger = (U^\dagger \tilde{A} U)^\dagger = U \tilde{A}^\dagger U^\dagger \quad (33)$$

特别地,由此可以推知,若 A 是厄密算符,则 \tilde{A} 也是厄密算符

(ii) 类似地,我们有:

$$(U^\dagger)^2 = U^\dagger A U^\dagger U A U = U^\dagger A^2 U = \tilde{A}^2$$

一般地,我们有

$$(\tilde{A})^n = \tilde{A}^n \quad (34)$$

引补充材料 B. 中的定义式(23),很容易证明:

$$\tilde{F}(A) = F(\tilde{A}) \quad (35)$$

其中 $F(A)$ 是算符 A 的函数.

无限小幺正算符

假设 $U(\epsilon)$ 是依赖于无限小实变量 ϵ 的一个幺正算符,而且当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, $U(\epsilon) \rightarrow I$, 我们将 $U(\epsilon)$ 展成 ϵ 的幂级数:

$$U(\epsilon) = I + \epsilon G + \cdots \quad (36)$$

从而有

$$U^\dagger(\epsilon) = I - \epsilon G^\dagger + \cdots \quad (37)$$

于是

$$U(\epsilon)U^\dagger(\epsilon) = U^\dagger(\epsilon)U(\epsilon) = I + \epsilon(G + G^\dagger) + \cdots \quad (38)$$

由于 $I(\epsilon)$ 是幺正的, (38) 式右端 ϵ 的一次幂的系数应为零,于是便有

$$G + G^\dagger = 0 \quad (39)$$

这个等式表明, G 是一个反厄密算符. 为方便起见,令

$$F = iG \quad (40)$$

上式便得到一个方程式:

$$F - F^\dagger = 0 \quad (41)$$

此式表示 F 是一个厄密算符. 于是一个无限小幺正算符可以写成下列形式:

$$U(\epsilon) = I - i\epsilon F \quad (42)$$

其中 F 是一个厄密算符.

将(42)式代回(30)式,我们得到:

$$\tilde{A} = (I - i\epsilon F)A(I + i\epsilon F) = (I - i\epsilon F)A(I + i\epsilon F) \quad (43)$$

或写作

$$\tilde{A} - A = -i\epsilon [F, A] \quad (44)$$

这就是说, 经过 U 的变换, 算符 A 的改变量(精确到 ϵ 的一次幂)正比于对易子 $[F, A]$.

补充材料 D_{II}

对 $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象和 $\langle \mathbf{p} | \cdot | \mathbf{p}' \rangle$ 表象的详细研究

i. $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象

- a. R 算符和 R 的函数
- b. P 算符和 P 的函数
- c. $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象中的薛定谔方程

ii. $\langle \mathbf{p} | \cdot | \mathbf{p}' \rangle$ 表象

- a. P 算符和 P 的函数
- b. R 算符和 R 的函数
- c. $\langle \mathbf{p} | \cdot | \mathbf{p}' \rangle$ 表象中的薛定谔方程

i. $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象

a. R 算符和 R 的函数

首先我们来计算算符 X, Y, Z 在 $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象中的矩阵元，利用第二章的公式(E--36)与诸矢量 \mathbf{r} 的正交归一关系式，立即可以得到：

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | X | \mathbf{r}' \rangle &= x\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ \langle \mathbf{r} | Y | \mathbf{r}' \rangle &= y\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ \langle \mathbf{r} | Z | \mathbf{r}' \rangle &= z\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\end{aligned}\quad (1)$$

这三个方程可以缩并为一个：

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R} | \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{r}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (2)$$

函数 F(R) 在 $\langle \mathbf{r} | \cdot | \mathbf{r}' \rangle$ 表象中的矩阵元也很简单[参看补充材料 B_{II} 的公式(27)]：

$$\langle \mathbf{r} | F(\mathbf{R}) | \mathbf{r}' \rangle = F(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (3)$$

b. P 算符和 P 的函数

我们来计算矩阵元 $\langle \mathbf{r} | P_z | \mathbf{r}' \rangle$ ：

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | P_z | \mathbf{r}' \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | P_z | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \int d^3 p p_z \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3 p p_x e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x p_x e^{\frac{i}{\hbar} p_x (z-z')} \right] \times \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y e^{\frac{i}{\hbar} p_y (y-y')} \right] \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{\frac{i}{\hbar} p_z (z-z')} \right]\end{aligned}\quad (4)$$

利用“δ 函数”的积分形式和它的导数[参看附录 II, 方程(34)与(53)]便可将上式写作：

$$\langle \mathbf{r} | P_z | \mathbf{r}' \rangle = \frac{\hbar}{4} \delta'(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z') \quad (5)$$

P 的其他分量的矩阵元可以用类似的方法得到。

下面我们来证明，从公式(5)出发确实可以推知 P_x 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的作用。为此，我们来计算

$$\langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | P_x | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \quad (6)$$

根据(5)式

$$\langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \int \delta'(x - x') dx' \int \delta(y - y') dy' \int \delta(z - z') \psi(x', y', z') dz' \quad (7)$$

利用关系式

$$\int \delta'(-u) f(u) du = - \int \delta'(u) f(u) du = f'(0) \quad (8)$$

并令此式中的 $u = x - x'$ ，便得到：

$$\langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y, z) \quad (9)$$

于是我们又得到了第二章的公式(E-26)。

那么，**P** 算符的函数 $G(\mathbf{P})$ 的矩阵元 $\langle \mathbf{r} | G(\mathbf{P}) | \mathbf{r}' \rangle$ 又等于什么呢？类似的计算给出：

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | G(\mathbf{P}) | \mathbf{r}' \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | G(\mathbf{P}) | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3 p G(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \tilde{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (10)$$

式中的 $\tilde{G}(\mathbf{r})$ 是函数 $G(\mathbf{p})$ 的傅里叶逆变换：

$$\tilde{G}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 p e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{p}) \quad (11)$$

c. $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的薛定谔方程

在第三章中我们将引入量子力学的一个基本方程，即薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (12)$$

式中 H 是哈密顿算符，到那时我们再给它下定义。对于处在标量势场 $V(\mathbf{r})$ 中的一个无自旋粒子 [参看第三章方程(B-42)]：

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{P}^2 + V(\mathbf{R}) \quad (13)$$

我们试图找到这个方程在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的形式，也就是说，要使定义为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle \quad (14)$$

的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 出现在方程中。将方程(12)投影到 $|\mathbf{r}\rangle$ 上，当 H 由公式(13)给出时，我们得到：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2m} \langle \mathbf{r} | \mathbf{P}^2 | \psi(t) \rangle + \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{R}) | \psi(t) \rangle \quad (15)$$

这个等式中的各个量可以用 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的函数来表示：

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (16)$$

$$\langle \mathbf{r} | V(\mathbf{R}) | \psi(t) \rangle = V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (17)$$

注意到在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, \mathbf{P} 的作用相当于 $\frac{\hbar}{i}\nabla$, 就可以算出矩阵元 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{P}^2 | \psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{P}^2 | \psi(t) \rangle &= \langle \mathbf{r} | (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) | \psi(t) \rangle \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z, t) \\ &= -\hbar^2 \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (18)$$

于是薛定谔方程成为:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (19)$$

这正是我们在第一章(§ B-2)中引入的波动方程。

2. $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象

a. \mathbf{P} 算符和 \mathbf{P} 的函数

我们不难得到类似于(2)式和(3)式的公式:

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{P} | \mathbf{p}' \rangle = \mathbf{p} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (20)$$

$$\langle \mathbf{p} | G(\mathbf{P}) | \mathbf{p}' \rangle = G(\mathbf{p}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (21)$$

b. \mathbf{R} 算符和 \mathbf{R} 的函数

仿照§1中的推证, 我们可以得到相当于(5)式和(10)式的公式:

$$\langle \mathbf{p} | X | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar \delta'(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z) \quad (22)$$

和

$$\langle \mathbf{p} | F(\mathbf{R}) | \mathbf{p}' \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \bar{F}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (23)$$

其中

$$\bar{F}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 r e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} F(\mathbf{r}) \quad (24)$$

c. $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中的薛定谔方程

我们用下面的式子来引入“ $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中的波函数”

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}, t) = \langle \mathbf{p} | \psi(t) \rangle \quad (25)$$

现在利用(12)式来找表示 $\bar{\psi}(\mathbf{p}, t)$ 随时间演变的方程式。将(12)式投影到右矢 $|\mathbf{p}\rangle$ 上, 我们得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p} | \mathbf{P}^2 | \psi(t) \rangle + \langle \mathbf{p} | V(\mathbf{R}) | \psi(t) \rangle \quad (26)$$

现在, 我们有:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p} | \psi(t) \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) \quad (27)$$

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{P}^2 | \psi(t) \rangle = \mathbf{p}^2 \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) \quad (28)$$

于是还有待计算的是

$$\langle \mathbf{p} | V(\mathbf{R}) | \psi(t) \rangle = \int d^3 p' \langle \mathbf{p} | V(\mathbf{R}) | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \psi(t) \rangle \quad (29)$$

利用(23)式,此式变为:

$$\langle \mathbf{p} | V(\mathbf{R}) | \psi(t) \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 p' V(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}', t) \quad (30)$$

其中 $V(\mathbf{p})$ 是 $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换:

$$V(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 r e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (31)$$

于是 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象中的薛定谔方程是:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) + (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3 p' V(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \bar{\psi}(\mathbf{p}', t) \quad (32)$$

附注:

由于 $\bar{\psi}(\mathbf{p}, t)$ 就是 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的傅里叶变换[参看第 1 章的公式(E-18)],因此,在方程(19)中,取两端的傅里叶变换也可以得到方程(32).

补充材料 E₁₁

对易子等于 0 的两个观察算符 Q 和 P 的一些普遍性质

1. 算符 $S(\lambda)$: 定义, 性质
2. Q 的本征值及本征矢
 - a. Q 的谱
 - b. 简并度
 - c. 本征矢
3. $\{|\mathbf{q}\rangle\}$ 表象
 - a. Q 在 $\{|\mathbf{q}\rangle\}$ 表象中的作用
 - b. $S(\lambda)$ 在 $\{|\mathbf{q}\rangle\}$ 表象中的作用, 位移算符
 - c. P 在 $\{|\mathbf{q}\rangle\}$ 表象中的作用
4. $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象, 观察算符 P 和 Q 之间的对称性

在量子力学中,我们常常遇到对易子等于 0 的一些算符.例如,对应于两个经典正则共轭量 q_i 和 p_i 的算符,就属于这种情况(q_i 是正交的一坐标系中的坐标, $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$ 是正则共轭动量).

在量子力学中与 q_i, p_i 相联系的算符是 Q_i, P_i ,它们满足关系

$$[Q_i, P_j] = i\hbar \quad (1)$$

在第二章的 § E 中,我们已经遇到过这类算符: X 和 P_x .在这篇补充材料里,我们将采取更普遍的观点,并且证明,关于对易子等于 0 的两个观察算符 P 和 Q ,我们可以建立起一整套重要性质.所有这些性质都是唯一的一个对易关系式(1)的结果.

1. 算符 $S(\lambda)$: 定义, 性质

我们考虑观察算符 P 和 Q , 它们满足关系

$$[Q, P] = i\hbar \quad (2)$$

我们定义依赖于实参数 λ 的算符 $S(\lambda)$ 为:

$$S(\lambda) = e^{-i\lambda P/\hbar} \quad (3)$$

这个算符是么正的. 事实上, 很容易证明下列关系式:

$$S^*(\lambda) = S^{-1}(\lambda) = S(-\lambda) \quad (4)$$

现在来计算对易子 $[Q, S(\lambda)]$. 由于 $[Q, P] = i\hbar$ 可以和 Q 及 P 对易, 我们可以引用补充材料 B₁₁ 中的公式(51):

$$[Q, S(\lambda)] = i\hbar \left(-\frac{i\lambda}{\hbar} \right) e^{-i\lambda P/\hbar} = \lambda S(\lambda) \quad (5)$$

此式又可写作:

$$QS(\lambda) = S(\lambda)[Q + \lambda] \quad (6)$$

最后, 我们注意:

$$S(\lambda)S(\mu) = S(\lambda + \mu) \quad (7)$$

2. Q 的本征值及本征矢

a. Q 的谱

假设 Q 有一个非零本征矢 $|q\rangle$, 属于本征值 q :

$$Q|q\rangle = q|q\rangle \quad (8)$$

将等式(6)应用于矢量 $|q\rangle$, 便有

$$\begin{aligned} QS(\lambda)|q\rangle &= S(\lambda)(Q + \lambda)|q\rangle \\ &= S(\lambda)(q + \lambda)|q\rangle = (q + \lambda)S(\lambda)|q\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

这个等式表明, $S(\lambda)|q\rangle$ 是 Q 的另一个非零本征矢 ($S(\lambda)$ 是么正的, 故 $S(\lambda)|q\rangle$ 不为零), 属于本征值 $(q + \lambda)$. 因此, 从 Q 的一个本征矢出发, 应用算符 $S(\lambda)$, 便可以构成 Q 的另一个本征矢, 属于任意的实本征值 (因为 λ 可以取一切实数值). 可见 Q 的谱是一个连续谱, 包含实轴上的的一切可能值①.

b. 简并度

为简单起见, 从现在起我们假设 Q 的本征值 q 是非简并的 (下面我们将要证明的那些结果可以推广到 q 有简并的情况). 现在来证明, 若 q 是非简并的, 则 Q 的所有其他本征值也是非简并的. 例如, 如果本征值 $(q + \lambda)$ 是二度简并的, 那么由此就会产生矛盾. 因为这时有两个互相正交的本征矢 $|q + \lambda, \alpha\rangle$ 和 $|q + \lambda, \beta\rangle$ 对应于本征值 $q + \lambda$:

$$\langle q + \lambda, \beta | q + \lambda, \alpha \rangle = 0 \quad (10)$$

① 由此可以看出, 在有限的 N 维空间 \mathcal{S} 中, 不存在对易子等于 0 的观察算符 Q 和 P ; 这是因为 Q 的本征值的个数不可能在小于或等于 N 的同时又是无穷大.

此外, 取(2)式的迹也可直接证明这个结果: $\text{Tr } QP = \text{Tr } PQ = \text{Tr } i\hbar$. 若 N 是有限的, 则此式左端的两个迹是存在的; 两项都是有限大的数, 而且相等. [参看补充材料 B₁₁ 公式(7-a)]. 于是该等式变为 0 = Tr $i\hbar$ = $Ni\hbar$, 这是不可能的.

我们再考虑两个矢量 $S(-\lambda)|q+\lambda, \alpha\rangle$ 和 $S(-\lambda)|q+\lambda, \beta\rangle$ 。根据(9)式，它们是 Q 的两个本征矢，属于本征值 $q+\lambda-\lambda=q$ 。由于两者是正交的，因而不会是共线的；事实上，注意到 $S(\lambda)$ 是么正的，便可将两者的标量积写作：

$$\langle q+\lambda, \beta | S(-\lambda) S(-\lambda) | q+\lambda, \alpha \rangle = \langle q+\lambda, \beta | q-\lambda, \alpha \rangle = 0 \quad (11)$$

于是我们得到这样的结论， q 至少是二度简并的，这和我们最初的假设矛盾；所以 Q 的全体本征值具有相同的简并度。

c. 本征矢

我们令

$$|q\rangle = S(q)|0\rangle \quad (12)$$

这样就固定了 Q 的各本征矢对于本征矢 $|0\rangle$ (属于本征值 0) 的相对相位。

将 $S(\lambda)$ 作用于(12)式的两端，并利用(7)式，便得到：

$$S(\lambda)|q\rangle = S(\lambda)S(q)|0\rangle = S(\lambda+q)|0\rangle = |q+\lambda\rangle \quad (13)$$

此式的伴式为

$$\langle q|S^*(\lambda) = \langle q+\lambda| \quad (14)$$

利用(4)式，并将 λ 换成 $-\lambda$ ，又可将此式改写为：

$$\langle q|S(\lambda) = \langle q-\lambda| \quad (15)$$

3. $\{|q\rangle\}$ 表象

既然 Q 是一个观察算符，它的本征矢的集合 $\{|q\rangle\}$ 便构成 \mathcal{E} 空间的一个基。于是，每一个右矢都可以用它在“ $\{|q\rangle\}$ 表象中的波函数”来描述：

$$\psi(q) = \langle q|\psi\rangle \quad (16)$$

a. Q 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用

在 $\{|q\rangle\}$ 表象中，与右矢 $Q|\psi\rangle$ 相联系的波函数是

$$\langle q|Q|\psi\rangle = q\langle q|\psi\rangle = q\psi(q) \quad (17)$$

[这里应用了(8)式，并已注意到 Q 是厄密算符]。因此， Q 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用只是用 q 去倍乘。

b. $S(\lambda)$ 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用；位移算符

在 $\{|q\rangle\}$ 表象中，与右矢 $S(\lambda)|\psi\rangle$ 相联系的波函数[由公式(15)]是：

$$\langle q|S(\lambda)|\psi\rangle = \langle q-\lambda|\psi\rangle = \psi(q-\lambda) \quad (18)$$

因此，算符 $S(\lambda)$ 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用就是将波函数平行于 q 轴移动一个量 λ ^①。由于这个原因，我们称 $S(\lambda)$ 为位移算符。

c. P 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用

用 ε 表示无穷小量，我们有：

$$S(-\varepsilon) = e^{i\varepsilon P/\hbar} = 1 + i\frac{\varepsilon}{\hbar}P + O(\varepsilon^2) \quad (19)$$

① 函数 $f(x-a)$ 在 $x=x_0+a$ 处的值为 $f(x_0)$ ，因此将 $f(x)$ 平移一个量 $-a$ ，便得到该函数。

从而有

$$\langle q | S(-\epsilon) | \psi \rangle = \psi(q) + i \frac{\epsilon}{\hbar} \langle q | P | \psi \rangle + O(\epsilon^2) \quad (20)$$

另一方面, 由公式(18)又有:

$$\langle q | S(-\epsilon) | \psi \rangle = \psi(q + \epsilon) \quad (21)$$

比较(20)和(21)式便知

$$\psi(q + \epsilon) = \psi(q) + i \frac{\epsilon}{\hbar} \langle q | P | \psi \rangle + O(\epsilon^2) \quad (22)$$

由此得到:

$$\begin{aligned} \langle q | P | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\psi(q + \epsilon) - \psi(q)}{\epsilon} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \psi(q) \end{aligned} \quad (23)$$

因此, P 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的作用和 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$ 一样。于是, 我们就推广了第二章的公式(E-26)。

4. $\{|p\rangle\}$ 表象. 观察算符 P 和 Q 之间的对称性

有了关系式(23), 我们就很容易求得在 $\{|q\rangle\}$ 表象中与 P 的属于本征值 p 的本征矢 $|p\rangle$ 相联系的波函数 $v_p(q)$

$$v_p(q) = \langle q | p \rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar} pq} \quad (24)$$

因而可以写

$$|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{\frac{i}{\hbar} pq} |q\rangle \quad (25)$$

我们可以用一个右矢 $|\psi\rangle$ “在 $\{|p\rangle\}$ 表象中的波函数”来确定这个右矢:

$$\bar{\psi}(p) = \langle p | \psi \rangle \quad (26)$$

利用(25)式的伴式, 我们得到:

$$\bar{\psi}(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-\frac{i}{\hbar} pq} \psi(q) \quad (27)$$

因而 $\bar{\psi}(p)$ 就是 $\psi(q)$ 的傅里叶变换。

算符 P 在 $\{|p\rangle\}$ 表象中的作用相当于用 p 去倍乘; 而算符 Q 的作用则相当于算符 $i\hbar \frac{d}{dp}$, 用(27)式便很容易证明这一点。

于是, 在 $\{|q\rangle\}$ 表象中和在 $\{|p\rangle\}$ 表象中, 我们得到的结果是对称的。这一点并不奇怪: 在我们提出的假设中, 只要将(2)式的对易子的符号一变, 就可以对调算符 P 和 Q 。因此, 相当于前面引入的 $S(\lambda)$, 这时可引入由下式定义的 $T(\lambda')$

$$T(\lambda') = e^{i\lambda' Q/\hbar} \quad (28)$$

这样, 我们就可以进行同样的推理, 只是处处将 P 换成 Q , 将 i 换成 $-i$ 。

参考文献

Messiah(1,17)第I卷§VIII-6; Dirac(1,13), §26; Metzger(1,16), 第14章, §7.

补充材料 P_{II}

宇称算符

1. 对宇称算符的讨论
 - a. 定义
 - b. Π 的简单性质
 - c. Π 的本征子空间
2. 偶算符和奇算符
 - a. 定义
 - b. 选择定则
 - c. 例子
 - d. 算符的函数
3. 偶性观察算符 B_+ 的本征态
4. 在一种重要特殊情况中的应用

1. 对宇称算符的讨论

1. 定义

我们来考虑一个物理体系, 它的态空间是 \mathcal{E}_r , 宇称算符 Π 是由它对 \mathcal{E}_r 中基矢 $|r\rangle$ 的作用来定义的⁽¹⁾:

$$\Pi|r\rangle = |-r\rangle \quad (1)$$

由此可知 Π 在 $\{|r\rangle\}$ 表象中的矩阵元为:

$$\langle r|\Pi|r'\rangle = \langle r| -r' \rangle = \delta(r+r') \quad (2)$$

如果 $|\psi\rangle$ 是 \mathcal{E}_r 空间中的任意一个矢量, 则有

$$|\psi\rangle = \int d^3r \psi(r) |r\rangle \quad (3)$$

若进行变量变换 $r' = -r$, 则 $|\psi\rangle$ 还可写作:

$$|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(-r') |-r'\rangle \quad (4)$$

再计算 $\Pi|\psi\rangle$, 便得到:

$$\Pi|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(-r') |r'\rangle \quad (5)$$

比较(3),(5)两式就可以看出: Π 在 $\{|r\rangle\}$ 表象中的作用就是将 r 换成 $-r$:

$$\langle r|\Pi|\psi\rangle = \psi(-r) \quad (6)$$

我们考虑一个物理体系 \mathcal{S} , 它的态矢量是 $|\psi\rangle$; 于是 $\Pi|\psi\rangle$ 所描述的物理体系就是关于坐标

(1) 注意不要混淆 $|-r_0\rangle$ 和 $|-r_0\rangle$, 前者是 \mathbb{R} 的本征矢, 属于本征值 $-r_0$, 对应于波函数 $\xi_{-r_0}(r) = \delta(r+r_0)$; 后者虽然也是 \mathbb{R} 的本征矢, 但属于本征值 r_0 , 对应的波函数是 $\xi_{r_0}(r) = -\delta(r-r_0)$.

原点与 \mathcal{S} 对称的体系。

b. Π 的简单性质

算符 Π^2 是一个恒等算符。事实上，根据(1)式，我们有：

$$\Pi^2|\mathbf{r}\rangle = \Pi(\Pi|\mathbf{r}\rangle) = \Pi|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \quad (7)$$

由于诸右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 构成 \mathcal{E} 空间的一个基，故(7)式表明

$$\Pi^2 = 1 \quad (8-a)$$

或写作

$$\Pi = \Pi^{-1} \quad (8-b)$$

递推下去，很容易证明，算符 Π^n

- $\begin{cases} \text{等于 } 1, & (\text{当 } n \text{ 为偶数时}) \\ \text{等于 } \Pi, & (\text{当 } n \text{ 为奇数时}) \end{cases}$

我们可以将(6)式改写为下列形式：

$$\langle \mathbf{r} | \Pi | \psi \rangle = \langle -\mathbf{r} | \psi \rangle \quad (9)$$

由此式对任意的 $|\psi\rangle$ 都成立，于是得到

$$\langle \mathbf{r} | \Pi = \langle -\mathbf{r} | \quad (10)$$

此外，(1)式的厄密共轭式可以写作

$$\langle \mathbf{r} | \Pi^\dagger = \langle -\mathbf{r} | \quad (11)$$

由于诸右矢 $|\mathbf{r}\rangle$ 构成一个基，根据(10)式和(11)式，可以推知 Π 也是厄密算符：

$$\Pi^\dagger = \Pi \quad (12)$$

将这个等式和(8-b)式结合起来，我们得到

$$\Pi^{-1} = \Pi^\dagger \quad (13)$$

这就是说， Π 也是么正算符。

c. Π 的本征子空间

设 $|\varphi_s\rangle$ 是 Π 的本征矢，属于本征值 p_s 。应用(8-a)式，我们得到：

$$|\varphi_s\rangle = \Pi^2|\varphi_s\rangle = p_s^2|\varphi_s\rangle \quad (14)$$

由此可知 $p_s^2 = 1$ ，这就是说， Π 的本征值只能为1或-1。由于 \mathcal{E} 空间是无限多维的，我们立即可以看到这两个本征值是简并的。我们说 Π 的属于本征值1的本征矢是偶性本征矢，属于本征值-1的是奇性本征矢。

我们考虑两个算符 P_+ 和 P_- ，它们的定义是：

$$\begin{aligned} P_+ &= \frac{1}{2}(1 + \Pi) \\ P_- &= \frac{1}{2}(1 - \Pi) \end{aligned} \quad (15)$$

两者都是厄密算符；利用(8-a)式，很容易证明下列等式：

$$P_+^2 = P_+$$

$$P_+^2 = P_+ \quad (16)$$

因此, P_+ 和 P_- 是 \mathcal{E}_r 的两个子空间上的投影算符, 我们将这两个子空间记作 \mathcal{E}_+ 和 \mathcal{E}_- . 现在来计算乘积 P_+P_- 和 P_-P_+ ; 我们得到:

$$P_+P_- = \frac{1}{4}(1 + \Pi - \Pi - \Pi^2) = 0$$

$$P_-P_+ = \frac{1}{4}(1 - \Pi + \Pi - \Pi^2) = 0 \quad (17)$$

由此可知, 两子空间 \mathcal{E}_+ 和 \mathcal{E}_- 是正交的. 我们再证明这两个子空间又是互补的. 事实上, 从定义(15)立即看出:

$$P_+ + P_- = 1 \quad (18)$$

因此, 对任意的 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_r$, 我们有

$$|\psi\rangle = (P_+ + P_-)|\psi\rangle = |\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle \quad (19)$$

式中

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \Pi_+|\psi\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \Pi_-|\psi\rangle \end{aligned} \quad (20)$$

现在计算乘积 ΠP_+ 和 ΠP_- , 我们得到:

$$\begin{aligned} \Pi P_+ &= \frac{1}{2}\Pi(1 + \Pi) = \frac{1}{2}(\Pi + 1) = P_+ \\ \Pi P_- &= \frac{1}{2}\Pi(1 - \Pi) = \frac{1}{2}(\Pi - 1) = -P_- \end{aligned} \quad (21)$$

具备了这些关系式, 我们便可证明在(20)式中引入的矢量 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 分别为偶性的及奇性的. 事实上,

$$\begin{aligned} \Pi|\psi_+\rangle &= \Pi P_+|\psi\rangle = P_+|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \\ \Pi|\psi_-\rangle &= \Pi P_-|\psi\rangle = -P_-|\psi\rangle = -|\psi_-\rangle \end{aligned} \quad (22)$$

因此, \mathcal{E}_+ 和 \mathcal{E}_- 是 Π 的本征子空间, 分别属于本征值 $+1$ 和 -1 . 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, (22) 式可以写作:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi_+ \rangle &= \psi_+(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \Pi | \psi_+ \rangle = \psi_+(-\mathbf{r}) \\ \langle \mathbf{r} | \psi_- \rangle &= \psi_-(\mathbf{r}) = -\langle \mathbf{r} | \Pi | \psi_- \rangle = -\psi_-(-\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (23)$$

因此, 波函数 $\psi_+(\mathbf{r})$ 和 $\psi_-(\mathbf{r})$ 分别为偶函数及奇函数.

(19) 式表明, \mathcal{E}_r 中的一个任意右矢 $|\psi\rangle$ 可以分解为 Π 的两个本征矢 $|\psi_+\rangle$ 与 $|\psi_-\rangle$ 之和, 这两个本征矢分别属于偶性子空间 \mathcal{E}_+ 及 奇性子空间 \mathcal{E}_- . 因此 Π 是一个观察算符.

2. 偶算符和奇算符

a. 定义

在补充材料 C_{II} 的 § 2 中, 我们介绍过关于算符的幺正变换的概念. 在算符 Π 的情况下 [Π 也是幺正的, 见(13)式], 任意算符 B 经变换之后而得的算符可以写作:

$$\tilde{B} = \Pi B \Pi \quad (24)$$

而且满足下列关系[参看补充材料 C₁₁ 的方程(27)]:

$$\langle \mathbf{r} | \tilde{B} | \mathbf{r}' \rangle = \langle -\mathbf{r} | B | -\mathbf{r}' \rangle \quad (25)$$

算符 \tilde{B} 叫做 B 的字称变换算符。

特别地, 若 $\tilde{B} = +B$, 则我们称 B 为偶算符;

若 $\tilde{B} = -B$, 则我们称 B 为奇算符。

因此, 一个偶算符 B_+ 应该满足:

$$B_+ \circ \Pi B_+ + \Pi \quad (26)$$

用 Π 左乘此式, 并利用(8-a)式, 得到

$$\Pi B_+ = B_+ \Pi \quad (27)$$

$$[\Pi, B_+] = 0 \quad (28)$$

因此, 偶算符是可以和 Π 对易的算符。同样可以看出, 奇算符 B_- 是和 Π 反对易的算符:

$$\Pi B_- + B_- \Pi = 0 \quad (29)$$

b. 选择定则

假设 B_+ 是一个偶算符; 我们来计算矩阵元 $\langle \varphi | B_+ | \psi \rangle$ 。根据假设, 有:

$$\langle \varphi | B_+ | \psi \rangle = \langle \varphi | \Pi B_+ \Pi | \psi \rangle = \langle \varphi' | B_+ | \psi' \rangle \quad (30)$$

其中

$$|\varphi'\rangle = \Pi |\varphi\rangle$$

$$|\psi'\rangle = \Pi |\psi\rangle \quad (31)$$

如果两个右矢 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 中有一个是偶性的, 另一个是奇性的(即 $|\varphi'\rangle = \pm |\varphi\rangle$, $|\psi'\rangle = \mp |\psi\rangle$), 则(30)式给出:

$$\langle \varphi | B_+ | \psi \rangle = -\langle \varphi | B_+ | \psi \rangle = 0 \quad (32)$$

由此便得到一个规则: 一个偶算符在字称相反的矢量之间的矩阵元为零。

现设 B_- 是奇算符, 则(30)式变为:

$$\langle \varphi | B_- | \psi \rangle = -\langle \varphi' | B_- | \psi' \rangle \quad (33)$$

若 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 都是偶性的, 或都是奇性的, 则上式为零。由此又得到一个规则: 一个奇算符在字称相同的矢量之间的矩阵元为零。特别地, 矩阵的对角元 $\langle \psi | B_- | \psi \rangle$ (算符 B_- 在态 $|\psi\rangle$ 中的平均值; 参看第三章 § C-4)在 $|\psi\rangle$ 具有确定的字称时应为零。

c. 例子

a. 算符 X, Y, Z

在这种情况下, 我们有

$$\begin{aligned} \Pi X |\mathbf{r}\rangle &= \Pi X(x, y, z) = x \Pi |x, y, z\rangle \\ &= x | -x, -y, -z \rangle = x | -\mathbf{r}\rangle \end{aligned} \quad (34)$$

以及

$$\begin{aligned} X \Pi |\mathbf{r}\rangle &= X(-\mathbf{r}) = X(-x, -y, -z) \\ &= -x | -x, -y, -z \rangle = -x | -\mathbf{r}\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

将上面两式相加, 得到

$$(H X + X H) |\mathbf{r}\rangle = 0 \quad (36)$$

因为诸矢量 $|\mathbf{r}\rangle$ 构成一个基, 故得

$$H X + X H = 0 \quad (37)$$

因而 X 是奇算符.

对于 Y 和 Z 可进行同样的推证, 从而可知 \mathbf{R} 是一个奇算符.

$\beta.$ 算符 P_x, P_y, P_z

我们来计算右矢 $H |\mathbf{p}\rangle$; 可以得到:

$$\begin{aligned} H |\mathbf{p}\rangle &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} H |\mathbf{r}\rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} + h} |\mathbf{r}\rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3r' e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}' - h} |\mathbf{r}'\rangle \\ &= |-\mathbf{p}\rangle \end{aligned} \quad (38)$$

仿照 § α 中的推证, 我们得到:

$$\begin{aligned} HP_x |\mathbf{p}\rangle &= p_x |-\mathbf{p}\rangle \\ P_x H |\mathbf{p}\rangle &= -p_x |-\mathbf{p}\rangle \end{aligned} \quad (39)$$

以及

$$HP_z + P_z H = 0 \quad (40)$$

因而 \mathbf{P} 也是一个奇算符.

$\gamma.$ 宇称算符

H 显然和它本身对易, 因而它是一个偶算符.

$d.$ 算符的函数

假设 B_+ 是一个偶算符, 利用(8-a)式可以得到:

$$HB_+^n H = (\underbrace{HB_+ H}_{n \text{ 个因子}})(\underbrace{HB_+ H}_{n \text{ 个因子}}) \cdots (\underbrace{HB_+ H}_{n \text{ 个因子}}) = B_+^n \quad (41)$$

这就是说, 一个偶算符的任意幂还是偶算符. 推而广之, 算符 $F(B_+)$ 也是偶算符.

设 B_- 是一个奇算符, 我们来计算算符 $HB_-^n H$:

$$HB_-^n H = (\underbrace{HB_- H}_{n \text{ 个因子}})(\underbrace{HB_- H}_{n \text{ 个因子}}) \cdots (\underbrace{HB_- H}_{n \text{ 个因子}}) = (-1)^n (B_-)^n \quad (42)$$

这就是说, 一个奇算符的偶次幂是一个偶算符, 奇次幂是一个奇算符. 再考虑算符 $F(B_-)$; 当对应的函数 $F(z)$ 是偶函数时, 它是一个偶算符, 当 $F(z)$ 是奇函数时, 它是一个奇算符. 一般地说, $F(B_-)$ 没有确定的宇称.

3. 偶性观察算符 B_+ 的本征态

我们考虑一个任意的偶性观察算符 B_+ , $|\varphi_b\rangle$ 是它的一个本征矢, 属于本征值 b . 既然 B_+ 是

偶性的, 它就可以和 H 对易。应用第二章 § D-3-a 的定理, 我们得到下述结果:

a. 若 b 是非简并的本征值, 则 $|\varphi_b\rangle$ 一定是 H 的本征矢; 因此, 这个矢量或是偶性的, 或是奇性的, 从而一切奇性观察算符 B_{\pm} (诸如 \mathbf{R}, \mathbf{P} 等) 的平均值 $\langle\varphi_b|B_{\pm}|\varphi_b\rangle$ 都等于零。

b. 若 b 是简并的本征值, 对应本征子空间是 \mathcal{E}_b , 则空间 \mathcal{E}_b 中的矢量不一定都有确定的宇称。矢量 $H|\varphi_b\rangle$ 和 $|\varphi_b\rangle$ 可能是不共线的; 但这个矢量仍属于同一本征值 b 。此外, 在每一个子空间 \mathcal{E}_b 中都可以找到由 H 和 B_{\pm} 的共同本征矢构成的一个基。

4. 在一种重要特殊情况中的应用

以后, 我们经常要求在 \mathcal{E}_r 空间中起作用的形式如下的哈密顿算符 H 的本征态:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (43)$$

算符 \mathbf{P} 是奇性的, 故 \mathbf{P}^2 是偶性的, 因而, 若函数 $V(\mathbf{r})$ 也是偶性的 [$V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$], 则算符 H 便是偶性的。根据刚才说过的道理, 我们可以找到 H 在偶性态中或奇性态中的本征态, 这往往使计算大为简化。

我们已经遇到过哈密顿算符为偶算符的几种情况, 如方势阱, 无限深势阱 (参看补充材料 H₁); 我们还将研究属于这类情况的一些其他例子: 谐振子, 氢原子等。在这些特例中, 前面举出的各种性质都很容易得到证实。

附注:

假设 H 是偶算符, 并设我们已经找到了它的一个没有确定宇称的本征态 $|\varphi_A\rangle$ (即矢量 $H|\varphi_A\rangle$ 并不与 $|\varphi_A\rangle$ 共线), 那么, 我们就可以断言, 对应的本征值是简并的。事实上, 由于 H 可以和 H 对易, 因此, $H|\varphi_A\rangle$ 是 H 的本征矢, 与 $|\varphi_A\rangle$ 同属一个本征值。

参考文献和阅读建议

Schiff(1.18), § 29; Roman(2.3), § 5-3d; Feynman I(6.3), 第 52 章; Sakurai(2.7) 第 3 章; Morrison(2.28), Feinberg 和 Goldhaber(2.29) 及 Wigner(2.30) 等人的文章。

补充材料 G_{II}

张量积的性质的应用: 二维无限深势阱

1. 定义: 本征态
2. 能级的研究
 - a. 量子能级
 - b. 第一激发态的能量
 - c. 系统的简并与偶然的简并

在补充材料 H₁(§ 2-c) 中, 我们曾经研究过处于一维无限深势阱中的粒子的定态, 利用张量积的概念 (参看第二章 § F), 可以将这种对一维问题的讨论推广到二维无限深势阱 (即使再引入第三维, 也不至于在原则上增加什么困难)。

1. 定义: 本征态

设想有一个质量为 m 的粒子被限制在 xOy 平面上的边长为 a 的一个“方盒”内部, 只要粒子

的一个坐标(x 或 y)越出区间 $[0, a]$, 它的势能 $V(x, y)$ 就变成无穷大:

$$V(x, y) = V_\infty(x) + V_\infty(y) \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} V_\infty(u) &= 0 && (\text{当 } 0 \leq u \leq a \text{ 时}) \\ &= \infty && (\text{当 } u < 0 \text{ 或 } u > a \text{ 时}) \end{aligned} \quad (2)$$

因而这个量子粒子的哈密顿算符为(参看第三章 § B-5):

$$H = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + V_\infty(x) + V_\infty(y) \quad (3)$$

我们可以将它写作:

$$H = H_x + H_y \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{1}{2m}P_x^2 + V_\infty(x) \\ H_y &= \frac{1}{2m}P_y^2 + V_\infty(y) \end{aligned} \quad (5)$$

于是, 现在的情况正是第二章(§ F-4-a-β)中所说的重要特例, 我们可以去找 H 的形式如下的本征态:

$$|\Phi\rangle = |\varphi\rangle_x |\varphi\rangle_y \quad (6)$$

其中的 $|\varphi\rangle_x, |\varphi\rangle_y$ 满足关系

$$\begin{aligned} H_x |\varphi\rangle_x &= E_x |\varphi\rangle_x; & |\varphi\rangle_x \in \mathcal{E}_x \\ H_y |\varphi\rangle_y &= E_y |\varphi\rangle_y; & |\varphi\rangle_y \in \mathcal{E}_y \end{aligned} \quad (7)$$

于是便有:

$$H |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle$$

其中

$$E = E_x + E_y \quad (8)$$

由此可见, 我们从一个二维问题出发, 又回到了一个一维的问题; 而且这个一维问题是前面已经解过的(参看补充材料H₁). 利用这篇补充材料中的结果以及(7)、(8)两式, 我们可以看出:

$-H$ 的本征值具有如下形式:

$$E_{n,p} = \frac{1}{2ma^2} (n^2 + p^2) \pi^2 \hbar^2 \quad (9)$$

式中 n 和 p 都是正整数.

和这些能量对应的态是本征态 $|\Phi_{n,p}\rangle$, 我们可以将它写成张量积的形式:

$$|\Phi_{n,p}\rangle = |\varphi_n\rangle_x |\varphi_p\rangle_y \quad (10)$$

这个态的归一化波函数是:

$$\begin{aligned} \Phi_{n,p}(x, y) &= \varphi_n(x) \varphi_p(y) \\ &= \frac{2}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{p\pi y}{a} \end{aligned} \quad (11)$$

很容易证明，在势能为无穷大的“方盒”边缘(x 或 y 等于0或 a)处，这些波函数都等于零。

2. 能级的研究

a. 基态能级

现在 n 和 p 都是正整数^①。当 $n=1, p=1$ 时，便得到基态能级，能量的数值为：

$$E_{1,1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \quad (12)$$

这个数值只能在 $n=p=1$ 时出现，故基态能级是非简并的。

b. 第一激发态的能量

$n=1, p=2$ 时或 $n=2, p=1$ 时，便得到第一激发态的能量

$$E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \quad (13)$$

由于 $|\Phi_{1,2}\rangle$ 和 $|\Phi_{2,1}\rangle$ 是独立的，故这个能级是二度简并的。

第二激发能级对应于 $n=p=2$ ；这是一个非简并能级，其能量为：

$$E_{2,2} = 4 \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \quad (14)$$

第三激发能级对应于 $n=1, p=3$ 和 $n=3, p=1$ ；等等。

c. 系统的简并与偶然的简并

一般地说，可以肯定凡对应于 $n \neq p$ 的能级都是简并的，这是因为：

$$E_{n,p} = E_{p,n} \quad (15)$$

这种简并性是和问题中的对称性相关的。事实上，我们所研究的方势阱关于 xOy 平面的第一象限的平分线是对称的。这一点可以从下述事实看出，对于

$$\begin{aligned} X &\longleftrightarrow Y \\ P_x &\longleftrightarrow P_y \end{aligned} \quad (16)$$

这样的对换，哈密顿算符 H 是不变的。（我们可以在态空间中定义一个算符，它反映相对于第一象限平分线的对称性；但可以证明，在现在的问题中，这个算符是可以和 H 对易的）。如果知道了 H 的一个本征态，它的波函数是 $\Phi(x, y)$ ，那么，对应于 $\Phi'(x, y) = \Phi(y, x)$ 的态也是 H 的属于同一本征值的本征态。因而，如果函数 $\Phi(x, y)$ 关于 x 和 y 并不对称，那么，相关的本征值一定是简并的。这就是(15)式所表示的简并性的原因：当 $n \neq p$ 时， $\Phi_{n,p}(x, y)$ 关于 x 和 y 是不对称的[公式(11)]。这种解释可用下述事实来证实：如果破坏对称性，考虑这样一个势阱，它在 Ox 轴上和 Oy 轴上的宽度不相等(分别为 a 与 b)，那么简并就消失了；这是因为，这时公式(9)变为：

$$E_{n,p} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} \right) \quad (17)$$

由此可知

$$E_{p,n} \neq E_{n,p} \quad (18)$$

^① $n=0$ 或 $p=0$ 将使波函数为零(因而不可能归一化)，故须将它们舍弃。

起源于问题中的对称性的简并，叫做系统的简并。

附注：

二维方势阱的其他对称因素并不引起系统的简并，这是因为 H 的各本征态对于其他对称因素来说都是不变的。例如，对于任意的 n 和 p ，若将 x 换成 $(a-x)$ ，将 y 换成 $(a-y)$ （相对于势阱中心的对称性），只不過相当于用一个相位因子去乘 $\phi_{n,p}(x,y)$ 。

还可能出现一种简并，它和问题的对称性没有直接联系，我们称它为偶然的简并。例如，在上面所研究的问题中， $E_{3,3}=E_{7,1}$ 以及 $E_{7,4}=E_{8,1}$ 等等，就是这种简并。

补充材料H_{II}

练习

狄拉克符号，对易子，本征矢与本征值。

1. 我们用 $|\varphi_n\rangle$ 表示厄密算符 H 的本征态（譬如， H 可以是任何物理体系的哈密顿算符），假设全体 $|\varphi_n\rangle$ 构成一个分立的正交归一基。算符 $U(m,n)$ 的定义是

$$U(m,n) = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|$$

- a. 计算 $U(m,n)$ 的伴随算符 $U^\dagger(m,n)$
- b. 计算对易子 $[H, U(m,n)]$
- c. 证明：

$$U(m,n)U^\dagger(p,q) = \delta_{n,q}U(m,p)$$

- d. 计算算符 $U(m,n)$ 的迹 $\text{Tr}\{U(m,n)\}$
- e. 设 A 是一个算符，它的矩阵元是 $A_{mn}=\langle\varphi_m|A|\varphi_n\rangle$ ；试证：

$$A = \sum_{m,n} A_{mn} U(m,n)$$

- f. 试证： $A_{pq} = \text{Tr}\{AU^\dagger(p,q)\}$

2. 在一个二维矢量空间中，考虑这样一个算符，它在正交归一基 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ 中的矩阵为：

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

- a. σ_y 是厄密算符吗？试计算它的本征值和本征矢（要给出它们在基 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ 中的已归一化的展开式）。
- b. 计算在这些本征矢上的投影算符的矩阵，然后证明它们满足正交归一关系式和封闭性关系式。
- c. 同样是上面这些问题，但矩阵为

$$M = \begin{bmatrix} 2 & i\sqrt{2} \\ -i\sqrt{2} & 3 \end{bmatrix}$$

及三维空间的矩阵

$$L_y = \frac{\hbar}{2i} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$$

3. 某一物理体系的态空间是三维的, 设 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle$ 是这个空间中的一个正交归一基。 $|\psi_0\rangle$ 和 $|\psi_1\rangle$ 是按下列关系定义的两个矢量:

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{i}{2}|u_2\rangle + \frac{1}{2}|u_3\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|u_1\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}}|u_2\rangle$$

- a. 这两个矢量是归一化的吗?
- b. 计算矩阵 ρ_0 和 ρ_1 (它们分别表示在基 $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ 中在态 $|\psi_0\rangle$ 上及在态 $|\psi_1\rangle$ 上的投影算符); 并验证这些矩阵是厄密矩阵.
- 4. 设有算符 $K = |\varphi\rangle\langle\psi|$, 其中的 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 是态空间中的两个矢量.
 - a. 在什么条件下 K 是厄密算符?
 - b. 计算 K^2 . 在什么条件下 K 是投影算符?
 - c. 试证 K 总可以写成 $K = \lambda P_1 P_2$ 的形式, 其中的 λ 是待定常数, P_1 和 P_2 是投影算符.
- 5. 设 P_1 是子空间 \mathcal{E}_1 上的正投影算符, P_2 是子空间 \mathcal{E}_2 上的正投影算符. 试证: 为使乘积 $P_1 P_2$ 仍为一正投影算符, 必须而且只需 P_1 和 P_2 是可对易的; 这时 $P_1 P_2$ 是在哪个子空间上进行投影?
- 6. 矩阵 σ_z 的定义为:

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

试证:

$$e^{i\alpha\sigma_z} = I \cos\alpha + i\sigma_z \sin\alpha$$

其中 I 是 2×2 单位矩阵.

7. 试就练习 2 中的矩阵 σ_y 建立类似于上题中关于 σ_z 已经证明过的关系式; 并将结果推广到下列形式的一切矩阵:

$$\sigma_y = \lambda\sigma_x + \mu\sigma_z$$

其中的 λ 和 μ 满足:

$$\lambda^2 + \mu^2 = 1$$

试求表示 $e^{i\alpha\sigma_z}$, $(e^{i\alpha\sigma_z})^2$ 及 $e^{i(\alpha_x+\alpha_z)}$ 的矩阵; 并判断 $e^{2i\alpha\sigma_z}$ 是否等于 $(e^{i\alpha\sigma_z})^2$; $e^{i(\alpha_x+\alpha_z)}$ 是否等于 $e^{i\alpha_x} e^{i\alpha_z}$.

8. 在一个一维的问题中, 一个粒子的哈密顿算符为

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + V(x)$$

这里的 X 和 P 是在第二章 §E 中定义过的算符，而且两者满足关系式 $[X, P] = i\hbar$ 。 H 的本征矢用 $|\varphi_n\rangle$ 表示，即有： $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ ，其中的 n 是分立指标。

a. 试证

$$\langle \varphi_n | P | \varphi_{n'} \rangle = \alpha \langle \varphi_n | X | \varphi_{n'} \rangle$$

式中的 α 是一个只依赖于 E_n 与 $E_{n'}$ 之差的系数。试求 α （提示：考虑对易子 $[X, H]$ ）。

b. 利用封闭性关系式，从上面的结果导出：

$$\sum_{n'} (E_n - E_{n'})^2 |\langle \varphi_n | X | \varphi_{n'} \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \langle \varphi_n | P^2 | \varphi_n \rangle$$

9. 设 H 是一个物理体系的哈密顿算符； $|\varphi_n\rangle$ 表示 H 的属于本征值 E_n 的本征矢：

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

a. 设 A 为一任意算符，试证

$$\langle \varphi_n | [A, H] | \varphi_n \rangle = 0$$

b. 考虑一个一维的问题，其中的物理体系是一个质量为 m 的粒子，其势能为 $V(X)$ 。在这种情况下， H 可以写作

$$H = \frac{1}{2m} P^2 + V(X)$$

a. 试将对易子 $[H, P]$, $[H, X]$, 及 $[H, XP]$ 表示为 P , X 和 $V(X)$ 的函数。

β . 试证矩阵元 $\langle \varphi_n | P | \varphi_n \rangle$ 等于零（在第三章中，我们将把这种矩阵元解释为动量在 $|\varphi_n\rangle$ 态中的平均值）。

γ . 试建立 $E_k = \langle \varphi_n | \frac{P^2}{2m} | \varphi_n \rangle$ （动能在 $|\varphi_n\rangle$ 态中的平均值）和 $\langle \varphi_n | X \frac{dV}{dx} | \varphi_n \rangle$ 之间的关系。

在 $|\varphi_n\rangle$ 态中，势能的平均值为 $\langle \varphi_n | V(X) | \varphi_n \rangle$ ，如果

$$V(X) = V_0 X^k \quad (k=2, 4, 6, \dots; V_0 > 0)$$

它的平均值与动能平均值的关系如何？

10. 利用关系式 $\langle x | p \rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar}$ ，试将 $\langle x | XP | \psi \rangle$ 和 $\langle x | PX | \psi \rangle$ 表为 $\psi(x)$ 的函数；在 $\{|x\rangle\}$ 表象中， P 的作用相当于 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ ，据此，能不能直接求得这些结果？

对易观察算符的集合；ECOC

11. 考虑这样一个物理体系，它的态空间是三维的，三个正交归一的基矢是 $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$, $|u_3\rangle$ 。在此顺序所取的这三个矢量所构成的基中， H 与 B 这两个算符由下面的矩阵表示：

$$H = \hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad B = b \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

其中 ω_0 和 b 都是实常数。

a. H 和 B 是厄密矩阵吗？

b. 试证 H 和 B 可以对易。试用 H 和 B 的共同本征矢构成一个基。

- c. 在算符集合 $\{H\}, \{B\}, \{H, B\}, \{H^2, B\}$ 中, 哪些可以构成 ECOC?
12. 态空间和上题的相同. 现在考虑另外两个算符 L_z 和 S , 它们的定义是:
- $$L_z |u_1\rangle = |u_1\rangle \quad L_z |u_2\rangle = 0 \quad L_z |u_3\rangle = -|u_3\rangle$$
- $$S |u_1\rangle = |u_3\rangle \quad S |u_2\rangle = |u_2\rangle \quad S |u_3\rangle = -|u_1\rangle$$
- a. 试求在基 $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ 中表示 L_z, L_z^2, S 及 S^2 的矩阵. 这些算符是观察算符吗?
- b. 试求表示与 L_z 对易的算符的最一般的矩阵. 对于与 L_z^2 对易的算符、与 S^2 对易的算符, 解同样的问题.
- c. L_z^2 与 S 是否构成 ECOC? 试给出一个由共同本征矢构成的基.

练习 11 的解

- a. H 和 B 都是厄密算符, 因为表示它们的矩阵是实的对称矩阵.
- b. $|u_1\rangle$ 是 H 和 B 的一个共同本征矢, 因而显然有 $HB|u_1\rangle = BH|u_1\rangle$. 于是可以看出, 若要使 H 和 B 可以对易, 只要它们在 $|u_2\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 所张成的子空间 \mathcal{E}_2 中的限制算符可以对易就行了. 但是在这个子空间中, 表示 H 的矩阵为 $-\hbar\omega_0 I$ (这里的 I 是 2×2 单位矩阵), 它可以和所有的 2×2 矩阵对易, 因此, H 和 B 可以对易(当然, 直接计算矩阵 HB 和 BH 并证明两者相等, 也可得到这个结果)算符 B 在 \mathcal{E}_2 中的限制算符可以写作:

$$P_{\mathcal{E}_2} B P_{\mathcal{E}_2} = b \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

这个 2×2 矩阵的已归一化的本征矢很容易求出, 结果是

$$|p_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_2\rangle + |u_3\rangle] \quad (\text{对应于本征值 } b)$$

$$|p_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_2\rangle - |u_3\rangle] \quad (\text{对应于本征值 } -b).$$

这些矢量其实就是 H 的本征矢, 因为 \mathcal{E}_2 是算符 H 的对应于本征值 $-\hbar\omega_0$ 的本征子空间. 归结一下, H 和 B 的共同本征矢为

矢量	H 的本征值	B 的本征值
$ P_1\rangle = u_1\rangle$	$\hbar\omega_0$	b
$ P_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_2\rangle + u_3\rangle]$	$-\hbar\omega_0$	b
$ P_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_2\rangle - u_3\rangle]$	$-\hbar\omega_0$	$-b$

H 和 B 的已归一化的共同本征矢总共就是这三个矢量(当然, 相差一个相位因子的情况除外).

- c. 从上面的表可以看出, H 有一个二度简并的本征值, 因此它不是一个 ECOC. 同样 B 也有一个二度简并的本征值, 它也不是一个 ECOC. 例如, 算符 B 的属于本征值 b 的本征矢可以是 $|p_1\rangle$ 或 $|p_2\rangle$ 或 $\frac{1}{\sqrt{3}}|u_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_3\rangle$. 可是, 两个算符 H 和 B 的集合却构成一个 ECOC.

事实上，在上面的表中，同时对于 H 和 B 来说，没有哪两个矢量 $|p_i\rangle$ 是属于同一本征值的。如前所述，这说明了为什么 H 和 B 的已归一化的共同本征矢系是唯一的（除相位因子外）。我们注意到，在 H 的对应于本征值 $\hbar\omega_0$ 的本征子空间 \mathcal{E}_2 中，算符 B 的本征值是不同的（一个是 b ，一个是一个是 $-b$ ）；同样，在由 $|p_1\rangle$ 和 $|p_2\rangle$ 所张成的 B 的本征子空间中， H 的本征值也是不同的（一个是 $\hbar\omega_0$ ，一个是一个是 $-\hbar\omega_0$ ）。

H^2 的属于本征值 $\hbar^2\omega_0^2$ 的本征矢有 $|p_1\rangle$, $|p_2\rangle$ 和 $|p_3\rangle$ 。很容易看出， H^2 和 B 并不构成一个 ECOC。这是因为，有两个线性无关的本征矢 $|p_1\rangle$ 和 $|p_2\rangle$ 对应于本征值组 $\{\hbar^2\omega_0^2, b\}$ 。

练习 12 的解

a. 利用构成算符的矩阵的规则：“在矩阵的第 n 列中，写下第 n 个基矢经算符变换后所得的诸分量”，很容易得到：

$$L_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad S = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$L_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad S^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

这些都是实的对称矩阵，因而是厄密矩阵。因为态空间是有限多维的，故这些矩阵可以对角化，它们表示观察算符。

b. 假设 M 是可以和 L_z 对易的一个算符。在 $|u_1\rangle$ 和 $|u_2\rangle$ 之间，在 $|u_2\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 之间，以及在 $|u_1\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 之间（这些都是 L_z 的属于互异本征值的本征矢），都没有 M 的矩阵元（参看第二章 § D-3-a）。因而，表示 M 的矩阵必定是对角的，即应具有下列形式：

$$[M, L_z] = 0 \iff M = \begin{bmatrix} m_{11} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22} & 0 \\ 0 & 0 & m_{33} \end{bmatrix}$$

如果 N 是可以和 L_z^2 对易的算符，那么在 $|u_1\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 之间（两者是 L_z^2 的属于同一本征值的本征矢）有 N 的矩阵元；但在 $|u_2\rangle$ 和 $|u_1\rangle$ 之间，在 $|u_2\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 之间都没有 N 的矩阵元。因此，应将 N 写作

$$[N, L_z^2] = 0 \iff N = \begin{bmatrix} n_{11} & 0 & n_{13} \\ 0 & n_{22} & 0 \\ n_{31} & 0 & n_{33} \end{bmatrix}$$

因此，使一个算符和 L_z^2 对易比使它和 L_z 对易要少受一些限制，这就是说 N 不一定是对角矩阵。在这种情况下，我们只能说，在 N 的矩阵中，由 $|u_1\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 所张成的子空间 \mathcal{E}_2 中的矢量不会和由 $|u_2\rangle$ 所张成的一维子空间中的矢量混杂起来。如果在基 $\{|u_1\rangle, |u_3\rangle, |u_2\rangle\}$ 中（即交换了基矢的顺序），写出表示算符 N 的矩阵 N' ：

$$N' = \begin{bmatrix} n_{11} & n_{13} & 0 \\ n_{31} & n_{33} & 0 \\ 0 & 0 & n_{22} \end{bmatrix}$$

上述性质就很明显了。最后，由于 S^2 是一个单位矩阵，因而，任何 3×3 矩阵都可以和 S^2 对易，这种矩阵的最一般的形式为：

$$[P, S^2] = 0 \iff P = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{bmatrix}$$

c. $|u_2\rangle$ 是 L_z^2 和 S 的一个共同本征矢，在 $|u_1\rangle$ 和 $|u_3\rangle$ 所张成的子空间 \mathcal{F}_2 中， L_z^2 和 S 可以写作：

$$P_{\mathcal{F}_2} L_z^2 P_{\mathcal{F}_2} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P_{\mathcal{F}_2} S P_{\mathcal{F}_2} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

第二个矩阵的本征矢为：

$$|q_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1\rangle + |u_3\rangle]$$

$$|q_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1\rangle - |u_3\rangle]$$

L_z^2 和 S 的共同本征矢所构成的基为：

矢量	L_z^2 的本征值	S 的本征值
$ q_1\rangle = u_2\rangle$	0	1
$ q_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_1\rangle + u_3\rangle]$	1	1
$ q_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_1\rangle - u_3\rangle]$	1	-1

在这个表中，在 L_z^2 和 S 的本征值中，没有哪两行是相同的，因此这两个算符构成一个 ECOC（但是，单独取两者中的任何一个，都不是 ECOC）。

第三章

量子力学的假定

第三章提纲

§ A. 引言

§ B. 假定的陈述

1. 体系的态的描述

2. 物理量的描述

3. 物理量的测量

a. 可能的结果

b. 谱分解原理

c. 波包的收缩

4. 体系随时间的演变

5. 量子化规则

a. 规则的陈述

b. 重要例子

§ C. 关于可观察量及其测量的假定的物理解释

1. 量子化规则与波函数的几率解释是一致的

2. 某些物理量的量子化

3. 测量的机制

4. 可观察量在指定态中的平均值

5. 方均根偏差

6. 可观察量的相容性

a. 相容性与对易性

b. 态的制备

§ D.薛定谔方程的物理意义

1. 薛定谔方程的普遍性质

a. 物理体系的演变的确定性

b. 叠加原理

c. 几率守恒

d. 可观察量的平均值的演变; 与经典力学的联系

2. 保守体系的情况

a. 薛定谔方程的解

b. 定态

c. 运动常量

d. 体系的玻尔频率; 选择定则

e. 时间-能量测不准关系式

§ E. 叠加原理和物理上的预言

1. 几率幅与干涉效应
 - a. 态的线性叠加的物理意义
 - b. 对中间态求和
 - c. 结论: 几率幅概念的重要性
2. 若干个态与同一测量结果相联系的情况
 - a. 简并的本征值
 - b. 选择性能不佳的测量仪器
 - c. 概要: 应该取几率幅之和还是取几率之和?
 - d. 应用于对连续谱的处理

§ A. 引 言

在经典力学中, 如果某一物质体系中各点的位置 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 及速度 $\mathbf{v}(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ 都是时间的已知函数, 则该体系的运动便是确定的。在一般情况下(参看附录 III), 为了描述这样一个体系, 我们引入广义坐标 $q_i(t)(i=1, 2, \dots, N)$, 它们对时间的导数 $\dot{q}_i(t)$ 是广义速度。给出了全体 $q_i(t)$ 和 $\dot{q}_i(t)$, 就可算出体系中任一点在每一时刻的位置和速度。我们通过拉格朗日函数 $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t)$ 来定义和每一个广义坐标 q_i 对应的共轭动量 p_i :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (\text{A-1})$$

全体 $q_i(t)$ 和 $p_i(t)(i=1, 2, \dots, N)$ 叫做基本的动力学变量。一个体系的一切物理量(诸如能量、角动量等等)都可以表示为这些基本动力学变量的函数。例如, 体系的总能量可由哈密顿函数 $\mathcal{H}(q_i, p_i, t)$ 给出。我们研究一个体系的运动, 或者使用拉格朗日方程组, 或者使用哈密顿-雅科毕正则方程组, 此方程组为:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (\text{A-2-a})$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (\text{A-2-b})$$

在体系只包含一个质量为 m 的质点这一特殊情况下, 全体 q_i 其实就是该质点的三个坐标; 而全体 \dot{q}_i 则是它的速度 \mathbf{v} 的三个分量。如果作用于该质点上的力可以从一个标量势 $V(\mathbf{r}, t)$ 导出, 那么, 对应于其位置 \mathbf{r} 的三个共轭动量(即线动量 \mathbf{p} 的三个分量)等于机械动量 $m\mathbf{v}$ 的三个分量。于是可将总能量写作:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A-3})$$

而对原点的角动量为:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (\text{A-4})$$

在这种特殊情况下, 由于 $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$, 因此, 哈密顿-雅科毕方程组(A-2)取熟知的形式

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (\text{A-5-a})$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V \quad (\text{A-5-b})$$

综上所述, 对一个物理体系的经典描述可以归结如下:

- (i) 体系在确定时刻 t_0 的态, 决定于 N 个广义坐标 $q_i(t_0)$ 和 N 个共轭动量 $p_i(t_0)$ 的数值。
- (ii) 如果知道了体系在指定时刻的态, 那么, 各物理量在该时刻的值便完全确定了。这就是说, 知道了体系在 t_0 时刻的态, 我们就可以确切地预言在该时刻进行的任何一种测量的结果。
- (iii) 体系的态随时间演变的规律由哈密顿-雅科毕方程组来表达。由于它是一个一阶微分

方程组，所以，只要给定在指定时刻 t_0 的函数值 $\{q_i(t_0), p_i(t_0)\}$ ，此方程组的解 $\{q_i(t), p_i(t)\}$ 就是唯一的。这就是说，只要知道了体系的初态，便可以确定它在任意时刻的态。

对物理体系的量子描述是建立在一些假定的基础之上的，在这一章中，我们将研究这些假定。在第一章，我们曾以定性的、不全面的方式引入过这些假定；现在，我们要利用第二章所建立的数学体系来更准确地表述它们。这些假定可以回答下列问题（对应于上面关于经典描述所列举的那三点）：

- (i) 怎样从数学上描述一个量子体系在指定时刻的态？
- (ii) 知道了体系的态，怎样预言各种物理量的测量结果？
- (iii) 知道了体系在 t_0 时刻的态，怎样去找出它在任意时刻 t 的态？

一开始，我们先陈述量子力学中的这些假定（§ B），然后再分析它们的物理内容，讨论它们的后果（§ § C, D, E）。

§ B. 假定的陈述

1. 体系的态的描述

在第一章中，已经引入一个粒子的量子态的概念。首先，我们用一个平方可积波函数来描述粒子在指定时刻的态；然后（在第二章中），我们用态空间 \mathcal{E} 中的一个右矢和每一个波函数联系起来：给出 \mathcal{E} 空间中的右矢 $|\psi\rangle$ 等价于给出对应的波函数 $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ 。因此，一个粒子在确定时刻的量子态可由 \mathcal{E} 空间中的一个右矢来描述。现在，我们就以这种形式将态的概念推广到一个任意的物理体系。

第一个假定：在确定的时刻 t_0 ，一个物理体系的态由态空间 \mathcal{E} 中一个特定的右矢 $|\psi(t_0)\rangle$ 来确定。

从现在起就必须注意，由于 \mathcal{E} 是一个矢量空间，因此第一个假定就隐含着叠加原理：若干态矢量的线性组合也是一个态矢量。到 § E 中，我们还要讨论这个基本观点以及它与其他假定的关系。

2. 物理量的描述

在第一章的 § D-1 中，我们曾使用一个微分算符 H ，它和处在标量势场中的一个粒子的总能量相联系。这只不过是下述的第二个假定的一个特例。

第二个假定：每一个可以测量的物理量 \mathcal{A} 都可以用在 \mathcal{E} 空间中起作用的一个算符 A 来描述；这个算符是一个观察算符。

附注：

- (i) 到后面（§ 3）就可以看出， A 应当是观察算符（参看第二章 § D-2）这一点是十分重要的。
- (ii) 与经典力学（参看 § A）对比，量子力学是以本质上不同的方式来描述体系的态及有关物理量的：态用矢量来表示，物理量用算符来表示。

3. 物理量的测量

a. 可能的结果

在第一章 § D-1 中, 算符 H 和粒子的总能量之间的关系是这样的; 只有算符 H 的本征值才是能量的可能值。现将这个关系推广到一切物理量。

第三个假定: 每次测量物理量 \mathcal{A} , 可能得到的结果, 只能是对应的观察算符 A 的本征值之一。

附注:

- (i) 按定义, A 是厄密算符, 所以测量 \mathcal{A} 所得的结果总是实数。
- (ii) 如果 A 的谱是分立的, 那么, 测量 \mathcal{A} 可能得到的结果就是量子化的(§ C-2)。

b. 谱分解原理

在第一章 § A-3 中, 我们曾分析过关于偏振光子的一个简单实验, 现在要把在那里得到的结论精确化并加以推广。

考虑一个体系, 它在指定时刻的态由右矢 $|\psi\rangle$ 描述, 假设这个右矢已归一化为 1:

$$\langle\psi|\psi\rangle=1 \quad (\text{B-1})$$

我们想要预言在该时刻测量体系的物理量 \mathcal{A} (它与观察算符 A 相联系) 所得的结果。我们已经知道, 这种预言将是几率型的。我们将给出一些规则, 用它们就可以算出得到 A 的任一个本征值的几率。

a. 分立谱的情况

首先假设 A 的谱纯粹是分立谱。如果 A 的全体本征值 a_n 都是非简并的, 那么, 与一个本征值相联系的本征矢只有一个(除相位因子以外), 即 $|u_n\rangle$:

$$A|u_n\rangle=a_n|u_n\rangle \quad (\text{B-2})$$

由于 A 是观察算符, 故已归一化的 $|u_n\rangle$ 的集合构成 \mathbb{E} 中的一个正交归一基, 于是态矢量 $|\psi\rangle$ 可以写作:

$$|\psi\rangle=\sum_n c_n |u_n\rangle \quad (\text{B-3})$$

我们假定: 测量 \mathcal{A} 时得到结果 a_n 的几率 $\mathcal{P}(a_n)$ 是

$$\mathcal{P}(a_n)=|c_n|^2=|\langle u_n|\psi\rangle|^2 \quad (\text{B-4})$$

第四个假定(非简并的分立谱的情况): 若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中, 则测量物理量 \mathcal{A} 得到的结果为对应观察算符 A 的非简并本征值 a_n 的几率 $\mathcal{P}(a_n)$ 是:

$$\mathcal{P}(a_n)=|\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

式中 $|u_n\rangle$ 是 A 的已归一化的本征矢, 属于本征值 a_n 。

如果某些本征值 a_n 是简并的, 那么与之对应的正交归一本征矢 $|u_n^i\rangle$ 就有若干个:

$$A|u_n^i\rangle=a_n|u_n^i\rangle, i=1, 2, \dots, g_n \quad (\text{B-5})$$

这时 $|\psi\rangle$ 仍然可以按正交归一基 $\{|u_n^i\rangle\}$ 展开, 而有:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad (\text{B-6})$$

在这种情况下，几率 $\mathcal{D}(a_n)$ 变为：

$$\mathcal{D}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{B-7})$$

于是，可以把(B-7)式作为一个普遍公式，而把(B-4)式看作它的一个特例。

第四个假定(分立谱的情况)：若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中，则测量物理量 A 得到的结果为对应观察算符 A 的本征值 a_n 的几率 $\mathcal{D}(a_n)$ 是：

$$\mathcal{D}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

式中 g_n 是 a_n 的简并度，而 $\{|u_n^i\rangle\}$ ($i=1, 2, \dots, g_n$) 是一组正交归一矢量，它们在对应于 A 的本征值 a_n 的本征子空间 \mathcal{E}_n 中构成一个基。

这个假定要有意义，在 a_n 有简并时，几率 $\mathcal{D}(a_n)$ 就必须与 \mathcal{E}_n 中基 $\{|u_n^i\rangle\}$ 的选择无关。为了证实情况确实是这样的，我们来考虑下列矢量：

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad (\text{B-8})$$

这里的系数 c_n^i 就是 $|\psi\rangle$ 的展开式(B-6)中的那些系数，

$$c_n^i = \langle u_n^i | \psi \rangle \quad (\text{B-9})$$

而 $|\psi_n\rangle$ 则是 $|\psi\rangle$ 在子空间 \mathcal{E}_n 中的那一部分，也就是 $|\psi\rangle$ 在 \mathcal{E}_n 上的投影。将(B-9)式代入(B-8)式，也可以看出这一点：

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i | \psi \rangle \\ &= P_n |\psi\rangle \end{aligned} \quad (\text{B-10})$$

式中

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \quad (\text{B-11})$$

是 \mathcal{E}_n 上的投影算符(参看第二章§ B-3-b)。我们再来计算 $|\psi_n\rangle$ 的模平方：由方程(B-8)式有：

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 \quad (\text{B-12})$$

由此可见， $\mathcal{D}(a_n)$ 就是 $|\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$ (即 $|\psi\rangle$ 在 \mathcal{E}_n 上的投影)的模平方。从这个公式看来， \mathcal{E}_n 中基的改变显然不会影响 $\mathcal{D}(a_n)$ 的值。这个几率可以写作：

$$\mathcal{D}(a_n) = \langle \psi | P_n^* P_n | \psi \rangle \quad (\text{B-13})$$

或者利用 P_n 的厄密性($P_n^* = P_n$)，并注意到它是投影算符($P_n^2 = P_n$)，而将上式变为：

$$\mathcal{D}(a_n) = \langle \psi | P_n | \psi \rangle \quad (\text{B-14})$$

β. 连续谱的情况

现在假设 A 的谱是连续的, 为简单起见, 再假设没有简并。这时 A 的广义上已正交归一化的本征矢集 $|v_\alpha\rangle$

$$A|v_\alpha\rangle = \alpha|v_\alpha\rangle \quad (\text{B-15})$$

构成 \mathcal{H} 空间中的一个连续基。在这个基中可将任意右矢 $|\psi\rangle$ 分解为:

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha)|v_\alpha\rangle \quad (\text{B-16})$$

由于测量 A 的可能结果构成一个连续集合, 我们应该象在解释一个粒子的波函数时(第一章 § B-2)那样, 定义一个几率密度: 我们测得 A 的值介于 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之间的几率是:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = \rho(\alpha)d\alpha$$

其中

$$\rho(\alpha) = |c(\alpha)|^2 = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 \quad (\text{B-17})$$

第四个假定(非简并连续谱的情况): 测量处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 的体系的物理量 A 时, 得到介于 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之间的结果的几率 $d\mathcal{P}(\alpha)$ 是:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

其中 $|v_\alpha\rangle$ 是与 A 相联系的观察算符 A 的本征矢, 属于本征值 α 。

附注:

(i) 我们可以直接验证, 在上面考虑过的每一种情况下, 总几率都等于 1。例如, 从(B-7)式出发, 可以得到:

$$\sum_n \mathcal{P}(a_n) = \sum_n \sum_{i=1}^{r_n} |c_n^i|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{B-18})$$

这是因为 $|\psi\rangle$ 是归一化的。因此, 为了保持以上各假定的陈述协调一致, 归一化这个条件是必不可少的, 但它并不具有实质性的意义; 如果这个条件得不到满足, 那么, 只需将(B-7)式和(B-17)式分别改为:

$$\mathcal{P}(a_n) = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left(\sum_{i=1}^{r_n} |c_n^i|^2 \right) \quad (\text{B-19})$$

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} |c(\alpha)|^2 \quad (\text{B-20})$$

(ii) 为了保证第四个假定的严密性, 与任一物理量相联系的算符 A 都必须是一个观察算符; 这是因为任何一个态都应该能够按 A 的本征矢集展开。

(iii) 我们并没有按第四个假定的最普遍的形式来陈述它; 这是因为, 根据对已经考虑过的几种情况的讨论, 不难将谱分解原理推广到任意情况(简并的连续谱, 部分连续部分分立的谱, …)。在 § E 中, 然后在第四章中, 我们将应用第四个假定去处理几个例子, 特别是, 要探讨在 § B-1 中提到过的叠加原理的一些含意。

γ. 重要后果

考虑如下的两个右矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\psi'\rangle$:

$$|\psi'\rangle = e^{i\theta}|\psi\rangle \quad (\text{B-21})$$

这里 θ 为实数。如果 $|\psi\rangle$ 是归一化的, 则 $|\psi'\rangle$ 也是归一化的;

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | e^{-i\theta} e^{i\theta} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{B-22})$$

对于任意一次测量，我们从 $|\psi\rangle$ 或 $|\psi'\rangle$ 得出的几率性预言是一样的；这是因为，对于任意的 $|u_n\rangle$ ，我们有

$$|\langle u_n^i | \psi' \rangle|^2 = |e^{i\theta} \langle u_n^i | \psi \rangle|^2 = |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{B-23})$$

同样，我们可以将 $|\psi\rangle$ 换成

$$|\psi''\rangle = \alpha e^{i\theta} |\psi\rangle \quad (\text{B-24})$$

而不会改变任何物理结果：这时在 (B-19) 式和 (B-20) 式的分子、分母中都含有一个因子 $|\alpha|^2$ ，从而消去。因此，互成比例的两个态矢量表示同一个物理状态。

必须留意正确地解释这个结果。例如，假设

$$|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad (\text{B-25})$$

这里的 λ_1 和 λ_2 都是复数。不论 θ_1 是任何实数， $e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_1\rangle$ 确实表示同一个物理状态， $e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 也确实表示同一个态。但是，一般地说：

$$|\varphi\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle \quad (\text{B-26})$$

并不描述与 $|\psi\rangle$ 相同的态（在 § E-1 中，我们将会看到，在态矢量的展开式中，诸系数的相对相位起着重要的作用）；只有在 $\theta_1 - \theta_2 = 2n\pi$ 这个特殊情况下 $|\varphi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 才表示同一个态，这时

$$|\varphi\rangle = e^{i\theta_1} [\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle] = e^{i\theta_1} |\psi\rangle \quad (\text{B-27})$$

换句话说，总的相位因子对于物理预言没有影响，但展开式中各系数的相对相位则是有影响的。

c. 波包的收缩

在第一章 § A-3 所描述的实验中，讨论到关于光子偏振的测量时，我们已经引入这个概念。现在要将它推广，不过我们只考虑分立谱的情况（到 § E 再考虑连续谱的情况）。

假设我们希望在指定的时刻测量物理量 \mathcal{A} 。如果我们已知刚要测量时描述体系状态的右矢 $|\psi\rangle$ ，那么，就可以按第四个假定来预言得到各种可能结果的几率。但是在实际进行一次测量时，我们所得到的结果显然只是这些可能结果中的一个。刚测量之后，就不能说“得到这个结果或得到那个结果的几率”了，这是因为我们已经知道实际上得到的是哪一个结果了。于是我们便具备了附加的信息，而且很容易理解，刚测量之后体系所处的状态（这个态应当包含这种信息）与 $|\psi\rangle$ 态是不同的。

我们首先考虑测量 \mathcal{A} 得到的结果是观察算符 A 的一个非简并本征值 a_n 的情况。这时，我们假定在刚刚测量之后体系的态矢量是与 a_n 相联系的本征矢 $|u_n\rangle$ ：

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} |u_n\rangle \quad (\text{B-28})$$

附注：

- (i) 上面我们提到“刚要测量时”的态 $|\psi\rangle$ 和“刚测量之后”的态 $|u_n\rangle$ 。这些说法的精确含意如下：假设测量的动作发生在时刻 $t_0 > 0$ ，我们已经知道体系在 $t=0$ 时的态 $|\psi(0)\rangle$ ，那么，第六个假定（参看 § 4）告诉我们体系的态如何随时间演变，也就是说，按照这个假定，我们可以由 $|\psi(0)\rangle$ 算出“刚要测量时”的态 $|\psi(t_0)\rangle$ 。如果测量结果是非简并的本征值 a_n ，那么，我们就应该由“刚测量之后”的态 $|\psi'(t_0)\rangle = |u_n\rangle$ 去计算在 $t > t_0$ 这个时刻的态 $|\psi'(t)\rangle$ ，而且利用第六个假定来确定态矢量在时刻 t_0 和 t_1 之间的演变（图 3-1）。

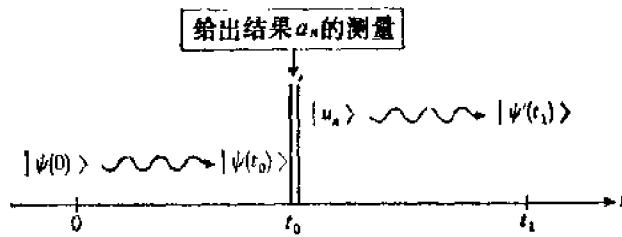


图 3-1

如果在 t_0 时刻测量物理量 \mathcal{A} 得到结果 a_n , 则体系的态矢量经历一次跃变而成 $|u_n\rangle$; 然后态矢量从这个新的初态开始继续演变。

- (ii) 如果紧接着第一次测量(即在体系的态还来不及演变时)再对 \mathcal{A} 进行第二次测量, 那么, 一定得到同样的结果 a_n , 这是因为刚要进行第二次测量时, 体系的态不是 $|\psi\rangle$ 而是 $|u_n\rangle$ 。

如果测得的本征值 a_n 是简并的, 那么, 前面假定的(B-28)式可按下述方式推广: 如果刚要测量时的态 $|\psi\rangle$ 的展开式(仍用 b 段的符号)可以写作

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad (\text{B-29})$$

那么, 测量所引起的态矢量的变化可写作:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad (\text{B-30})$$

$\sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$ 是前面[公式(B-8)]定义过的矢量 $|\psi_n\rangle$, 也就是 $|\psi\rangle$ 在属于 a_n 的本征子空间上的投影。在(B-30)式中, 我们已将该矢量归一化, 这是因为始终采用模方为 1 的态矢量比较方便[见前面 §b 中的附注(i)]。于是采用(B-10)式和(B-11)式中的符号, 可将(B-30)式写为:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} \frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}} \quad (\text{B-31})$$

第五个假定: 如果对处于 $|\psi\rangle$ 态的体系测量物理量 \mathcal{A} 得到的结果是 a_n , 则刚测量之后体系的态是 $|\psi\rangle$ 在属于 a_n 的本征子空间上的归一化的投影 $\frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}}$ 。

因此, 在刚测量之后, 体系的态矢量一定是 A 的属于本征值 a_n 的本征矢。但是我们要强调这样一个事实: 这个本征矢决不是子空间 \mathcal{E}_n 中的任意右矢, 而是 $|\psi\rangle$ 的属于 \mathcal{E}_n 的那一部分(为方便起见, 已适当地归一化)。按照前面的 §3-b-γ, (B-28)式实际上成了(B-30)式的一个特例; 因为当 $g_n=1$ 时, 在(B-30)式中, 不必再对 i 求和, 该式变为:

$$\frac{1}{|c_n|} c_n |u_n\rangle = e^{i \arg c_n} |u_n\rangle \quad (\text{B-32})$$

这个右矢和 $|u_n\rangle$ 都描述同一个物理状态。

4. 体系随时间的演变

在第一章 §B-2 中, 我们已提出一个粒子的薛定谔方程, 现在我们要在普遍情况下写出这个方程。

第六个假定: 态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演变遵从薛定谔方程:

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

式中 $H(t)$ 是与体系的总能量相联系的观察算符。

H 叫做体系的哈密顿算符, 因为它是从经典的哈密顿函数 (参看附录 III 和下面的 §5) 得来的。

5. 量子化规则

最后, 我们来说明, 对于经典力学中已定义的物理量 \mathcal{A} , 怎样构成在量子力学中描述该物理量的算符 A .

a. 规则的陈述

首先考虑由处在标量势场中的一个无自旋粒子构成的体系。这时, 我们有下述规则:

与粒子的位置 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 相联系的是观察算符 $\mathbf{R}(X, Y, Z)$ 。

与粒子的动量 $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ 相联系的是观察算符 $\mathbf{P}(P_x, P_y, P_z)$ 。

提醒一下, \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 的诸分量满足正则对易关系 [第二章 (E-30) 式]:

$$\begin{aligned} [R_i, R_j] &= [P_i, P_j] = 0 \\ [R_i, P_j] &= i\hbar\delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{B-33})$$

粒子的任何一个物理量 \mathcal{A} 都可以表示为基本力学变量 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的函数: $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 。要得到对应的观察算符 A , 可以简单地在 $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 的表示式中, 将变量 \mathbf{r} 与 \mathbf{p} 换成观察算符 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} ①:

$$A(t) := \mathcal{A}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) \quad (\text{B-34})$$

但是, 在一般情况下, 这种做法可能引起混乱。例如, 假设表达式 $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 含有如下形式的一项:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = x p_x + y p_y + z p_z \quad (\text{B-35})$$

在经典力学中标量积 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 是可以对易的, 我们完全可以将此式写作:

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z \quad (\text{B-36})$$

但是如果将 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 换成对应的观察算符 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} , 则从 (B-35) 式得到的算符与从 (B-36) 式得到的算符是不相同的 [参看 (B-33) 式]:

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} \neq \mathbf{P} \cdot \mathbf{R} \quad (\text{B-37})$$

此外, $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ 和 $\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}$ 都不是厄密算符:

$$(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P})^\dagger = (X P_x + Y P_y + Z P_z)^\dagger = \mathbf{P} \cdot \mathbf{R} \quad (\text{B-38})$$

① 参看补充材料 B-II 中关于算符的函数的定义。

有鉴于此, 我们再给上述的做法加上一条对称化规则。例如, 和 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 相联系的观察算符将是

$$\frac{1}{2}(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) \quad (\text{B-39})$$

这样的算符自然是厄密的。遇到比 $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ 更复杂的观察算符也要类似地使它对称化。

要得到描述一个已有经典定义的物理量 \mathcal{A} 的观察算符 A , 只需在 \mathcal{A} 的经过适当对称化的表达式中, 将 \mathbf{r} 与 \mathbf{p} 分别换成观察算符 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} 。

但是, 我们将会看到, 还存在着一些量子的物理量, 它们并没有对应的经典物理量; 这些量将由对应的观察算符直接定义(例如, 粒子的自旋便属于这种情况)。

附注:

上述这些规则, 特别是对易规则(B-33), 只在直角坐标系中才成立。我们可以将它们推广到其他坐标系, 但这样一来, 它们就不再具有上面的简单形式。

b. 重要例子

a. 行量势场中的粒子的哈密顿算符

考虑一个电荷为 q 、质量为 m 的无自旋的粒子, 它处在可由标量势 $U(\mathbf{r})$ 导出的电场中。这个粒子的势能为 $V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r})$, 对应的哈密顿函数可以写作[附录 III, 公式(29)]:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{B-40})$$

其中

$$\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} = m\mathbf{v} \quad (\text{B-41})$$

式中的 \mathbf{v} 是粒子的速度。

对应于 \mathcal{H} 的量子算符 H 是不难构成的。不需要任何对称化, 因为 $P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ 和 $V(\mathbf{R})$ 都不包含不可对易的算符之积。于是便有

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \quad (\text{B-42})$$

式中 $V(\mathbf{R})$ 是在函数 $V(\mathbf{r})$ 中将 \mathbf{r} 换成 \mathbf{R} 而得的算符(参看补充材料 B_{II}, §4)。

在这种特殊情况下, 第六个假定提出的薛定谔方程成为:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \right] |\psi(t)\rangle \quad (\text{B-43})$$

b. 在矢量势场中的粒子的哈密顿算符

现在假设粒子处在任意的电磁场中, 则经典的哈密顿函数为[附录 III, (66)式]:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + qU(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B-44})$$

式中 $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 是描述电磁场的标势及矢势, 而 \mathbf{p} 由下式给出:

$$\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B-45})$$

在这里, 由于 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 只依赖于 \mathbf{r} 和参变量 t (而不依赖于 \mathbf{p}), 不难构成对应的量子算符 $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$; 于是哈密顿算符 H 由下式给出:

$$H(t) = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(\mathbf{R}, t) \quad (\text{B-46})$$

式中

$$V(\mathbf{R}, t) = qU(\mathbf{R}, t) \quad (\text{B-47})$$

从而薛定谔方程可以写作:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left\{ \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(\mathbf{R}, t) \right\} |\psi(t)\rangle \quad (\text{B-48})$$

附注:

必须注意, 不要将 \mathbf{p} (粒子的动量或称 \mathbf{r} 的共轭动量) 与 $m\mathbf{v}$ (粒子的机械动量) 混淆起来。在(B-45)式中, 两者的差异是很明显的。在量子力学中当然也有和粒子速度相联系的算符, 在这里, 我们将它写作:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \quad (\text{B-49})$$

于是 H 便成为:

$$H(t) = \frac{1}{2} m \mathcal{M}^2 + V(\mathbf{R}, t) \quad (\text{B-50})$$

这是两项之和, 一项对应于粒子的动能, 一项对应于它的势能。

但是, 与量子力学中满足正则对易关系式 (B-33) 的算符 \mathbf{P} 相对应的是共轭动量 \mathbf{P} 而不是机械动量 $m\mathbf{v}$ 。

§ C. 关于可观察量及其测量的假定的物理解释

1. 量子化规则与波函数的几率解释是一致的

将观察算符 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} (它们的作用已在第 II 章 § E 中定义过) 分别和粒子的位置与动量联系起来是很自然的。首先, 观察算符 X, Y, Z 和 P_x, P_y, P_z 中的每一个都具有连续谱, 而经验又确已证明位置和动量这六个变量可以取一切实数值。特别地, 若将第四个假定应用于这些观察算符, 我们便会重新得到关于波函数及其傅里叶变换的几率解释(参看第一章 § B-2 和 § C-3)。

为简单起见, 我们考虑一维问题。假设粒子处在归一化的态 $|\psi\rangle$, 则测量粒子位置所得结果介于 x 和 $x+dx$ 之间的几率是[公式(B-17)]:

$$d\mathcal{P}(x) = |\langle x | \psi \rangle|^2 dx \quad (\text{C-1})$$

式中 $|x\rangle$ 是 X 的本征右矢, 属于本征值 x 。我们再次见到, 波函数 $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ 的模平方就是粒子出现的几率密度。另一方面, 观察算符 P 的本征矢 $|p\rangle$ 对应于一个平面波:

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (\text{C-2})$$

而且, 我们已经看到(第一章的 § C-3), 根据德布罗意关系式, 有一个与此平面波相联系的完全确定的动量, 这个动量正是 p 。此外, 对于处在 $|\psi\rangle$ 态的粒子, 发现其动量介于 p 和 $p+dp$ 之间的几率是:

$$d\mathcal{P}(p) = |p|\psi\rangle|^2 dp = |\bar{\psi}(p)|^2 dp \quad (\text{C-3})$$

这正是我们在第一章 § C-3 中已经得到的结果。

2. 某些物理量的量子化

我们曾经指出，根据第三个假定，便可以解释某些物理量（例如原子的能量）的量子化。但这并不是说所有的物理量都是量子化的，因为还有一些观察算符的谱是连续的。可见，以第三个假定为依据的那些物理预言，绝不是事先就是明显的。例如，以后（第七章）研究氢原子时，我们将从电子在质子的库仑势场中的总能量出发导出哈密顿算符，解出它的本征值方程后，才会发现体系的束缚态只和要计算的某些分立能量值对应。于是，我们不但解释了氢原子能级的量子化，而且预言了能量的可能值，这些值就是实验中可能测得的结果。不过，我们要强调指出，根据经典力学在宏观领域内使用的相互作用基本规律，也可以得到这些结果。

3. 测量的机制

第四个和第五个假定提出了一些根本性的、我们不打算在这里进行讨论的问题。尤其是怎样理解对量子体系的观察所引起的“基本”干扰的起源这样一个问题（参看第一章 § A-2 与 § A-3）。这些问题的起因在于：我们总是离开测量仪器去孤立地研究所观察的体系，然而在观察过程中十分重要的正是体系和仪器之间的相互作用。本来，我们应该考虑体系和测量仪器的集合，但是，这样将会引起关于测量的详细机制的一些微妙的问题。

在这里，我们只需指出这样一点就行了：第四个和第五个假定的非决定性表述是和上面提到的那些问题有关的。例如，进行测量时一个态矢量跃变为另一个态矢量，这就是前面提到的基本干扰的反映。但是，我们不能预言这种干扰究竟是怎样的，因为它依赖于测量的结果，而这个结果又是无法事先可知的^①。

还应该指出，在这里我们只考虑理想的测量。为了理解这个概念的含意，作为例子，我们可以再次举出第一章 § A-3 中关于偏振光子的实验。当我们说沿某一方向偏振的全体光子通过检偏器时，我们显然假定这是一个理想的检偏器，而实际的检偏器总会吸收一些它应容许通过的光子。因此，在一般情况下，我们总是假设所用的测量仪器是理想的，这就等于假设仪器引起的干扰完全来源于测量的量子机制。当然，我们实际使用的仪器总是不完善的，它们对于测量和体系总是有影响的；但是，从原则上说，我们总可以不断改善测量仪器，从而不断逼近由前面那些假定所规定的理想极限。

4. 可观察量在指定态中的平均值

第四个假定所提供的预言是用几率来表示的。为了证实这些预言，必须实现在全同条件下进行的次数极多的测量。也就是说，必须对处在同样量子态的为数极多的体系测量同一个物理量。如果这些预言是正确的，我们应能证实：在全同实验的总次数 N 中，得到某一指定结果的次数所占的比例，在 $N \rightarrow \infty$ 时，非常逼近于理论上预言的该结果出现的几率 \mathcal{P} 。这种验证只能在 $N \rightarrow \infty$ 的极限情况下实现；实际上， N 当然总是有限的，为了解释所得的结果，必须应用统计的

^① 我们能确切测量结果的那些情况显然是例外（几率等于 1，测量对体系的态没有影响）。

方法。

在 $|\psi\rangle$ 这个态中, 可观察量^① A 的平均值 [记作 $\langle A \rangle_s$, 或简记作 $\langle A \rangle$], 可以定义为在处于 $|\psi\rangle$ 这个态的诸体系中对这个可观察量进行很多次 (N 次) 测量所得结果的平均值。如果 $|\psi\rangle$ 已经给定, 我们就知道了得到每个可能结果的几率, 从而也就可以预言平均值 $\langle A \rangle_s$ 。我们将证明, 若 $|\psi\rangle$ 是已归一化的, 则 $\langle A \rangle_s$ 由下列公式给出:

$$\langle A \rangle_s = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (C-4)$$

我们首先考虑 A 的谱纯粹是分立谱的情况。在对于 A 的 N 次测量中 (假设每次测量时, 体系都处在 $|\psi\rangle$ 这个态), 得到本征值 a_n 的次数为 $\mathcal{N}(a_n)$, 而

$$\frac{\mathcal{N}(a_n)}{N} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \mathcal{P}(a_n) \quad (C-5)$$

并且

$$\sum_n \mathcal{N}(a_n) = N \quad (C-6)$$

这 N 次实验结果的平均值就是测得的一切值之和除以 N (当然, 如果有 \mathcal{N} 次测量都给出同一结果, 则这个值在总和中就应该出现 \mathcal{N} 次), 因而平均值等于:

$$\frac{1}{N} \sum_n a_n \mathcal{N}(a_n) \quad (C-7)$$

利用 (C-5) 式可以看出, $N \rightarrow \infty$ 时, 这个平均值趋近于:

$$\langle A \rangle_s = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) \quad (C-8)$$

再将 $\mathcal{P}(a_n)$ 的表达式 (B-7) 代入此式, 便得到:

$$\langle A \rangle_s = \sum_n a_n \sum_{i=1}^{s_n} \langle \psi | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \psi \rangle \quad (C-9)$$

由于

$$A | u_n^i \rangle = a_n | u_n^i \rangle \quad (C-10)$$

还可将 (C-9) 写成:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_s &= \sum_n \sum_{i=1}^{s_n} \langle \psi | A | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A \left[\sum_n \sum_{i=1}^{s_n} | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \right] | \psi \rangle \end{aligned} \quad (C-11)$$

因为集合 $\{|u_n^i\rangle\}$ 构成 \mathcal{E} 空间的一个正交归一基, 故括号中的式子就是恒等算符 (封闭性关系式), 于是我们就得到 (C-4) 式。

在 A 的谱为连续谱的情况下 (为简单起见, 仍设它是非简并的), 推证完全相似。我们考虑 N 次全同的实验, 将测得的结果介于 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之间的实验次数记为 $d\mathcal{N}(\alpha)$, 则我们同样有:

^① 以后, 我们将使用“可观察量”这个词, 它既表示一物理量, 也表示与之相联系的观察算符。

$$\frac{d\mathcal{A}(\alpha)}{N} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} d\mathcal{P}(\alpha) \quad (C-12)$$

所测得的诸结果的平均值将为 $\frac{1}{N} \int \alpha d\mathcal{A}(\alpha)$, 它在 $N \rightarrow \infty$ 时趋近于

$$\langle A \rangle_{\psi} = \int \alpha d\mathcal{P}(\alpha) \quad (C-13)$$

将 $d\mathcal{P}(\alpha)$ 的表达式 (B-17) 代入此式, 便有:

$$\langle A \rangle_{\psi} = \int \alpha \langle \psi | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} | \psi \rangle d\alpha \quad (C-14)$$

在这里, 仍然可以利用方程

$$A | v_{\alpha} \rangle = \alpha | v_{\alpha} \rangle \quad (C-15)$$

从而将 (C-14) 变换为:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{\psi} &= \int \langle \psi | A | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} | \psi \rangle d\alpha \\ &= \langle \psi | A [\int d\alpha | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} |] | \psi \rangle \end{aligned} \quad (C-16)$$

再注意到诸 $|v_{\alpha}\rangle$ 所满足的封闭性关系式, 我们便又得到 (C-4) 式.

附注:

- (i) $\langle A \rangle$ 是多次全同测量的全部结果的平均值, 在涉及与时间有关的现象时, 我们有时还要计算对时间的平均值, 切勿混淆这两类平均值.
- (ii) 如果表示体系状态的右矢 $|\psi\rangle$ 未归一化, 则公式 (C-4) 应为 [参看 § B-3-b 的附注 (i)]:

$$\langle A \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (C-17)$$

- (iii) 实际上, 为了具体算出 $\langle A \rangle_{\psi}$, 我们通常要在一确定的表象中作计算. 例如

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{\psi} &= \langle \psi | X | \psi \rangle \\ &= \int d^3r \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (C-18)$$

在这里引用了算符 X 的定义 [参看第二章的 (E-22) 式]. 类似地

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle_{\psi} &= \langle \psi | P_x | \psi \rangle \\ &= \int d^3p \bar{\psi}^*(\mathbf{p}) p_x \bar{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (C-19)$$

或者采用 $\langle \mathbf{r} \rangle_{\psi}$ 表象, 则有:

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle_{\psi} &= \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle \\ &= \left[\int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) \right] \right] \end{aligned} \quad (C-20)$$

这是因为 P 可以用 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 来表示 [第二章公式 (E-26)].

5. 方均根偏差

1. 指出了体系处于 $|\psi\rangle$ 态时可观察量 A 的大小的数量级. 但是这个平均值丝毫也不能告

告诉我们测量 A 时我们可以指望得到的诸结果的离散程度。例如，假设 A 的谱是连续的，而且在确定的态 $|\psi\rangle$ 中，表示几率密度 $\rho(\alpha) = |\langle \alpha | \psi \rangle|^2$ 随 α 而变的曲线具有图 3·2 所示的形状。对于处在 $|\psi\rangle$ 态的一个体系，测量 A 时可能得到的那些数值实际上都在包含着 $\langle A \rangle$ 的宽度为 δA 的区间内。这里的 δA 是曲线宽度的标志： δA 越小，诸测量结果就越集中在 $\langle A \rangle$ 的周围。

在一般情况下，怎样确定表示测量结果在 $\langle A \rangle$ 附近的离散程度的那个量呢？我们可能臆想出来的一种办法是：对于每一次测量，都求出所得结果与 $\langle A \rangle$ 的差，然后计算这些差的平均值，也就是用测量次数 N 去除这些差的总和。但是很容易看出，这样得到的结果为零。事实上，显然有：

$$\langle A - \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 \quad (\text{C-21})$$

按照 $\langle A \rangle$ 的定义本身，平均说来，负偏差刚好抵消正偏差。

为避免这种抵消作用，只需定义 ΔA ，使 $(\Delta A)^2$ 等于偏差平方的平均值：

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \quad (\text{C-22})$$

现在引入方均根偏差 ΔA ，它的定义是

$$\boxed{\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}} \quad (\text{C-23})$$

根据(C-4)式中平均值的表达式，我们有：

$$\Delta A = \sqrt{\langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle} \quad (\text{C-24})$$

这个关系式还可写成略微不同的形式。由于

$$\begin{aligned} \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle &= \langle (A^2 - 2\langle A \rangle A + \langle A \rangle^2) \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{C-25})$$

因此，方均根偏差 ΔA 又可由下式给出：

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (\text{C-26})$$

例如，在上面考虑过的可观察量 A 具有连续谱的情况下， ΔA 由下式给出：

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} [a - \langle A \rangle]^2 \rho(a) da \\ &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} a^2 \rho(a) da - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} a \rho(a) da \right]^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{C-27})$$

如果将定义式(C-23)应用于可观察量 R 和 P ，再利用它们之间的对易关系，可以证明(补充材料 C_{III})：对于任意的态 $|\psi\rangle$ ，有

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta Y \cdot \Delta P_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

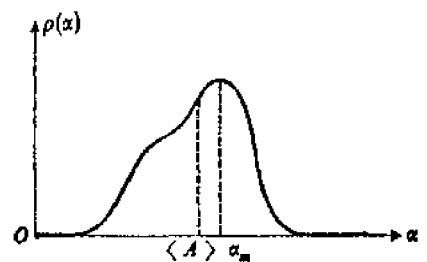


图 3-2
几率密度 $\rho(\alpha)$ 随 α 变化的情况。平均值 $\langle A \rangle$ 是曲线下的面积的重心的横坐标(它不一定与函数的极大值的横坐标 α_m 一致)。

$$\Delta Z \cdot \Delta P_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{C-28})$$

这就是说，我们又得到海森伯的测不准关系式，不过下限是精确的，这是由于不确定度已有精确定义。

6. 可观察量的相容性

a. 相容性与对易性

考虑两个对易的观察算符 A 和 B :

$$[A, B] = 0 \quad (\text{C-29})$$

为简单起见，假设两者的谱都是分立的。根据在第二章 §D.3-a 中证明的定理，在态空间中存在一个由 A 和 B 的共同本征右矢构成的基，可将它记作 $|a_n, b_p, i\rangle$:

$$\begin{aligned} A|a_n, b_p, i\rangle &= a_n |a_n, b_p, i\rangle \\ B|a_n, b_p, i\rangle &= b_p |a_n, b_p, i\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-30})$$

(指标 i 的作用在于，必要时可用它来区分对应于同一对本征值的不同的本征矢)。因此，对于任意的 a_n 和 b_p (这两个数分别选自 A 的谱和 B 的谱)，至少存在这样一个态 $|a_n, b_p, i\rangle$ ，在这个态中测量 A 一定得到 a_n 而测量 B 一定得到 b_p 。像 A 、 B 这样可以同时完全确定的可观察量，叫做相容的可观察量。

反之，若 A 与 B 是不可对易的，那么一般说来^①，一个态矢量不可能同时成为这两个观察算符的本征矢，于是我们就说 A 、 B 这两个可观察量是不相容的。

现在我们更细致地研究一下，对于处在任意(归一化的)初态 $|\psi\rangle$ 的体系，测量两个相容可观察量的问题。这个态总可以写作:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,p,i} c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \quad (\text{C-31})$$

首先假设，我们刚测量 A 之后(在体系的状态还来不及演变时)就测量 B 。现在我们来计算在第一次测量中得到 a_n 在第二次测量中得到 b_p 的几率 $\mathcal{P}(a_n, b_p)$ 。一开始，我们在 $|\psi\rangle$ 态中测量 A ，得到 a_n 的几率是:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{p,i} |c_{n,p,i}|^2 \quad (\text{C-32})$$

接着测量 B 时，体系已不再处于 $|\psi\rangle$ 态，由于我们已经得到 a_n ，故体系应处于 $|\psi'_n\rangle$ 态:

$$|\psi'_n\rangle = \left[\sum_{p,i} c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \right] \frac{1}{\sqrt{\sum_{p,i} |c_{n,p,i}|^2}} \quad (\text{C-33})$$

所以，在已知第一次测量得到的结果是 a_n 之后，再得到 b_p 的几率是:

^① 也许有一些右矢同时是 A 和 B 的本征矢，但是这些矢量的个数不足以构成一个基，这与 A 、 B 可以对易时的情况完全不同。

$$\mathcal{D}_{a_p}(b_p) = \frac{1}{\sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2} \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \quad (C-34)$$

我们要计算的几率 $\mathcal{D}(a_n, b_p)$ 是一个“复合事件”的几率，即首先要得到 a_n ，而在一个愿望实现之后再得到 b_p 的几率。于是

$$\mathcal{D}(a_n, b_p) = \mathcal{D}(a_n) \times \mathcal{D}_{a_n}(b_p) \quad (C-35)$$

将(C-32)及(C-34)式代入此式，我们得到：

$$\mathcal{D}(a_n, b_p) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \quad (C-36)$$

此外，在刚刚完成第二次测量之后，体系的态变为：

$$|\psi''_{n,p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i} |\alpha_n, b_p, i\rangle \quad (C-37)$$

由此可以推知，如果我们希望重新测量 A (或 B)，那么，结果必为 a_n (或 b_p)；这是因为 $|\psi''_{n,p}\rangle$ 是 A 和 B 的共同本征矢，属于 A 的本征值 a_n 和 B 的本征值 b_p 。

下面仍然假设体系处于 $|\psi\rangle$ 态。现在我们按相反的顺序(先 B 后 A)来测量这两个可观察量，试问得到和前面相同的结果的几率 $\mathcal{D}(b_p, a_n)$ 是什么？推证是一样的。现在我们有：

$$\mathcal{D}(b_p, a_n) = \mathcal{D}(b_p) \times \mathcal{D}_{b_p}(a_n) \quad (C-38)$$

从(C-31)式，我们看到：

$$\mathcal{D}(b_p) = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2 \quad (C-39)$$

在测量 B 得到 b_p 之后，体系的态变为

$$|\varphi'_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2}} \sum_{n,i} c_{n,p,i} |\alpha_n, b_p, i\rangle \quad (C-40)$$

于是

$$\mathcal{D}_{b_p}(a_n) = \frac{1}{\sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2} \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \quad (C-41)$$

最后：

$$\mathcal{D}(b_p, a_n) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \quad (C-42)$$

如果测得 b_p 之后又实现了得到 a_n 的测量，则体系过渡到这样一个态：

$$|\varphi''_{p,n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i} |\alpha_n, b_p, i\rangle \quad (C-43)$$

如果两个可观察量是相容的，那么，不论测量这两个量的先后顺序如何，物理上的预言都一样(假设两次测量之间的时间间隔充分小)。先测得 a_n ，后测得 b_p ，或先测得 b_p ，后测得 a_n 的几

率完全相同:

$$\mathcal{D}(a_n, b_p) = \mathcal{D}(b_p, a_n) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 = \sum_i |\langle a_n, b_p, i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{C-44})$$

此外,在这两种情况下(假设测量 A 和 B 的结果已分别是 a_n 和 b_p),在两次测量刚刚实现之后,体系的态是:

$$|\psi''_{n,p}\rangle = |\varphi''_{p,n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \quad (\text{C-45})$$

以后再测量 A 或 B 将必然得到和刚才相同的结果。

前面的讨论使我们得到下述结论:如果两个可观察量 A 和 B 是相容的,那么,测量 A 所得到的信息不但不会因为对 B 的测量而遭受损失,而且会因此得到补充;反之亦然。此外,测量这两个可观察量 A 和 B 的顺序是无关紧要的。最后这一点又使我们联想到同时测量 A 与 B 的问题。由(C-44)式和(C-45)式可以看出,第四个假定和第五个假定是可以推广到这样的同时测量的:和测量结果 $\{a_n, b_p\}$ 对应的,是正交归一本征矢 $|a_n, b_p, i\rangle$;根据这一点,(C-44)式和(C-45)式就可以看作是应用(B-7)式和(B-30)式这两个假定的结果。

反之,如果 A 与 B 是不可对易的。则前面的推理就不再成立了。为了简单地说明这一点,我们举一个例子,假设态空间是二维的实矢量空间。图 3-3 中的 $|u_1\rangle$ 与 $|u_2\rangle$ 都是 A 的本征矢,分别属于本征值 a_1 和 a_2 ; $|v_1\rangle$ 与 $|v_2\rangle$ 都是 B 的本征矢,分别属于本征值 b_1 和 b_2 。两个集合 $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$ 与 $\{|v_1\rangle, |v_2\rangle\}$ 中的每一个都构成 \mathbb{R}^2 空间中的一个正交归一基。因此,在图 3-3 中,我们用两对正交单位矢来表示这两个基。 A 与 B 不可对易这一事实在意味着这两对矢量不会重合。我们所研究的物理体系处于归一化的初态 $|\psi\rangle$,在图中这个态可以用一个任意的单位矢表示。我们测量 A ,假设得到 a_1 ,则体系过渡到态 $|u_1\rangle$,我们再测量 B ,假如得到 b_2 ,则体系的态变为 $|v_2\rangle$;

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_1)} |u_1\rangle \xrightarrow{(b_2)} |v_2\rangle \quad (\text{C-46})$$

反之,如果按相反的顺序进行测量而得到和上面一样的结果,则

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(b_2)} |v_2\rangle \xrightarrow{(a_1)} |u_1\rangle \quad (\text{C-47})$$

在这两种情况下,体系的终态并不相同。从图 3-3 又可以看出:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(a_1, b_2) &= |OH_1|^2 \times |OK_2|^2 \\ \mathcal{D}(b_2, a_1) &= |OH_2|^2 \times |OK_1|^2 \end{aligned} \quad (\text{C-48})$$

虽然 $|OK_1| = |OK_2|$,但一般说来 $|OH_1| \neq |OH_2|$,于是:

$$\mathcal{D}(b_2, a_1) \neq \mathcal{D}(a_1, b_2) \quad (\text{C-49})$$

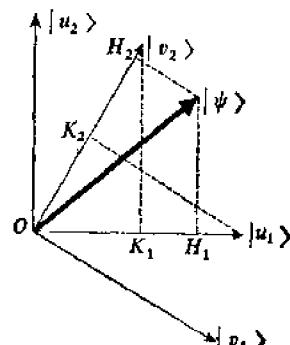


图 3-3

相继测量两个不相容可观察量 A 与 B 的示意图。体系的态矢量为 $|\psi\rangle$, A 的本征矢为 $|u_1\rangle$ 及 $|u_2\rangle$ (对应的本征值为 a_1 与 a_2),它们不同于 B 的本征矢 $|v_1\rangle$ 及 $|v_2\rangle$ (对应的本征值为 b_1 与 b_2)。

由此可见，不相容的两个可观察量是不能同时测量的。从(C-46)和(C-47)式可以看出，第二次测量会使第一次测量所得信息失去。例如，在实现了(C-46)式所示的程序后，我们重新测量A，结果将是不确定的，因为 $|v_2\rangle$ 并不是A的本征矢。可见第一次测量A所得的一切都消失了。

b. 态的制备

考虑处在 $|\psi\rangle$ 态的一个物理体系以及对可观察量A的测量(假设这个量的谱是分立的)。

假设测量所得的是一个非简并的本征值 a_n ，那么，刚测量之后体系的态是对应的本征矢 $|u_n\rangle$ 。在这种情况下，知道了测量结果就足以毫不含糊地确定体系在这次测量之后的态；不论初态 $|\psi\rangle$ 如何，结局都是这样的。正如在§B-3 c的末尾所说的那样，这是因为 $\frac{c_n}{|c_n|}|u_n\rangle$ 和 $|u_n\rangle$ 本身在物理上表示完全相同的态。

如果测量所得的本征值 a_n 是简并的，情况就不一样了。在

$$|\psi'_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{r_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad (\text{C-50})$$

中，诸系数 c_n^i 的模及它们的相对相位是有影响的(§B-3-b-γ)。因为全体 c_n^i 决定于特指的初态 $|\psi\rangle$ ，因而测量之后的态 $|\psi'_n\rangle$ 是依赖于 $|\psi\rangle$ 的。

但是，在前面的§a中我们已经看到，两个相容的可观察量A和B是可以同时测量的。如果在这样的复合测量中得到这样的结果 (a_n, b_p) ，与之对应的只是A和B的一个共同本征矢 $|a_n, b_p\rangle$ ，那么，公式(C-37)中就不存在对i的累加，该式变为：

$$|\psi''_{n,p}\rangle = \frac{c_{n,p}}{|c_{n,p}|} |a_n, b_p\rangle \quad (\text{C-51})$$

这个态在物理上与 $|a_n, b_p\rangle$ 等同。于是又出现了这种情况：知道了测量结果就唯一地确定了体系的终态，它与初态矢 $|\psi\rangle$ 没有关系。

如果对应于 (a_n, b_p) ，存在着A和B的若干个本征矢 $|a_n, b_p, i\rangle$ ，那么，我们可以重新推理，并在测量A和B的同时，测量与此两者都相容的第三个可观察量C。这样，我们可以得到下述结论：为使体系在测量之后的态毫无例外地由测量结果唯一地确定，所测量的那些量必须是对易可观察量的完全集合(第二章§D-3-b)。正是这个性质从物理上证实了引入ECOC这个概念的必要性。

因此，制备一个处在完全确定的量子态的体系的方法，从原则上说，与得到偏振光的方法相似：如果在一束光的途径中插入一个起偏器，那么，由此出来的光便是沿某一方向偏振的光，这个方向决定于起偏器的特征，因而所得偏振光与入射光的偏振状态没有关系。同样地，为了制备一个量子体系，我们可以构成这样一种仪器，它只允许一个态通过，这个态对应于已经选定的完全集合中的每一个可观察量的一个特定本征值。在第四章(§B-1)中，我们要讨论制备量子体系的一个具体例子。

附注：

对一个ECOC的测量只能制备与这个ECOC相联系的基本态中的任意一个态。然而，要得到体系的

其他的态，只需改换可观察量的集合。到第四章 §B-1 中，通过一个具体的例子，我们将会明显地看到，象这样做就可以制备 \mathbb{R}^3 空间中的任意一个态。

§D. 薛定谔方程的物理意义

薛定谔方程在量子力学中占有十分重要的地位，因为根据前面陈述的第六个假定，正是这个方程表达了物理体系随时间演变的规律。在这一节(§D)中，我们将详细研究这个方程的一些最重要的性质。

1. 薛定谔方程的普遍性质

a. 物理体系的演变的确定性

薛定谔方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{D-1})$$

是关于 t 的一阶微分方程。由此可知，只要给出了初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 就足以决定此后任意时刻 t 的态 $|\psi(t)\rangle$ 。因此，在物理体系随时间演变的过程中，没有任何不确定性。不确定性只出现在测量某个物理量的时候。这时态矢量发生不可预料的跃变(参看第五个假定)，但是，在两次测量之间，态矢量是按完全确定的方式，即按方程(D-1)演变的。

b. 叠加原理

方程(D-1)是线性齐次的，因而它的解是可以线性叠加的。

设 $|\psi_1(t)\rangle$ 和 $|\psi_2(t)\rangle$ 是方程(D-1)的两个解。如果体系的初态是 $|\psi(t_0)\rangle = \lambda_1 |\psi_1(t_0)\rangle + \lambda_2 |\psi_2(t_0)\rangle$ (λ_1, λ_2 都是复常数)，与此对应的 t 时刻的态为： $|\psi(t)\rangle = \lambda_1 |\psi_1(t)\rangle + \lambda_2 |\psi_2(t)\rangle$ 。因此， $|\psi(t_0)\rangle$ 和 $|\psi(t)\rangle$ 之间的对应关系是线性的。以后(补充材料 F III)，我们再研究线性算符 $U(t, t_0)$ 的性质，这种算符将 $|\psi(t_0)\rangle$ 变为 $|\psi(t)\rangle$ ：

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (\text{D-2})$$

c. 角率守恒

a. 态矢量的模方保持为常数

由方程(D-1)中的哈密顿算符 $H(t)$ 的厄密性可以推知，态矢量的模方 $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$ 与时间无关；因为我们可以证明， $\frac{d}{dt} \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 0$ ：

$$\frac{d}{dt} \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle\psi(t)| \right] |\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)| \left[\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right] \quad (\text{D-3})$$

但根据方程(D-1)，我们可以写出

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{D-4})$$

取此方程两端的厄密共轭式，便有

$$\frac{d}{dt} \langle\psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi(t)| H(t) = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi(t)| H(t) \quad (\text{D-5})$$

最后一步利用了 $H(t)$ 的厄密性(它是一个观察算符). 将(D-4)式和(D-5)式代入(D-3)式, 便得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D-6})$$

模方的守恒性在量子力学中是很有用的. 例如, 为了将一个无自旋粒子的波函数的模平方 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为粒子出现的几率密度, 就必须使用这个性质. 事实上, 粒子的态 $|\psi(t_0)\rangle$ 在时刻 t_0 是归一化的这一点可表示如下:

$$\langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 = 1 \quad (\text{D-7})$$

式中 $\psi(\mathbf{r}, t_0) = \langle \mathbf{r} | \psi(t_0) \rangle$ 是与 $|\psi(t_0)\rangle$ 相联系的波函数. 等式(D-7)意味着在整个空间找到粒子的总几率等于 1. 刚才证明过的模方的守恒性可以用下列关系来表示:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \cdot \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = 1 \quad (\text{D-8})$$

式中 $|\psi(t)\rangle$ 是方程(D-1)的对应于初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 的解. 换句话说, 态随时间的演变并不会改变在整个空间找到粒子的总几率, 其值永远等于 1. 因此, 实际上就可以把 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 解释为几率密度.

B. 几率的局域守恒; 几率密度和几率流

在这一段里, 我们只考虑由无自旋的单个粒子构成的物理体系.

在这种情况下, 如果 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是归一化的, 则

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (\text{D-9})$$

表示几率密度, 就是说, 在时刻 t , 在点 \mathbf{r} 周围的体积元 d^3r 中找到粒子的几率 $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ 为:

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (\text{D-10})$$

刚才证明过, $\rho(\mathbf{r}, t)$ 在整个空间的积分对时间来说是不变的(在 ψ 归一化时, 其值为 1). 但不能因此就认为 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 在每一点 \mathbf{r} 都应该与 t 无关. 这里的情况和电磁现象中的情况相似: 假设在一个孤立的物理体系中存在着电荷的空间分布, 其体密度是 $\rho(\mathbf{r}, t)$, 总电荷[即 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 在整个空间的积分]对时间而言是守恒的, 但是电荷的空间分布是可能改变的, 这种变化将产生电流.

其实, 我们还可以继续类比下去. 电荷在整个空间中的守恒是以局域性的守恒为基础的. 如果固定的体积 V 所含有的电荷 Q 随时间改变, 则必有电流穿过限定 V 的闭曲面 S . 更精确地说, 在 dt 时间内, V 中电荷的改变量 dQ 等于 $-Idt$, 这里 I 是穿过 S 的电流强度, 也就是穿出 S 的电流密度矢量 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 的通量. 根据经典的矢量分析, 电荷的局域守恒可以表示为如下的形式:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{D-11})$$

现在我们来证明, 可以找到一个矢量 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, 称为几率流, 它满足全同于(D-11)式的方程. 这样一来, 就有几率的局域守恒. 所发生的情况犹如所涉及的是一种“几率流体”, 它的密度和运动

分别由 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 来描述。如果在点 \mathbf{r} 附近的固定的体积元 d^3r 中找到粒子的几率随时间变化，那么，穿过限定该体积元的曲面的几率流便有不等于零的通量。

首先，假设待研究的粒子只受标量势场 $V(\mathbf{r}, t)$ 的作用，则它的哈密顿算符为：

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D-12})$$

而且，若采用 $\langle |\mathbf{r}\rangle$ 表象（参看补充材料 D_{II}），则薛定谔方程应写作：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D-13})$$

为保证 H 是厄密算符， $V(\mathbf{r}, t)$ 应该是实函数。于是 (D-13) 式的共轭复数式为：

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^*(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi^*(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D-14})$$

用 $\psi^*(\mathbf{r}, t)$ 乘 (D-13) 式的两端，用 $-\psi(\mathbf{r}, t)$ 乘 (D-14) 式的两端，然后将所得的两式相加，便有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)] = -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*] \quad (\text{D-15})$$

或写成下列形式：

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \Delta \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \Delta \psi^*(\mathbf{r}, t)] = 0 \quad (\text{D-16})$$

如果我们令

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[\psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \psi \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{D-17})$$

那么，等式 (D-16) 便可以写成 (D-11) 的形式；因为

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \cdot \mathbf{J} \\ &= \frac{\hbar}{2mi} [(\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \psi) + \psi^* (\nabla^2 \psi) - (\nabla \psi) \cdot (\nabla \psi^*) - \psi (\nabla^2 \psi^*)] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*] \end{aligned} \quad (\text{D-18})$$

于是我们证明了几率的局域守恒关系式，并找到用归一化波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 表示的几率流的表达式。

附注：

几率流公式 (D-17) 在物理上也是合理的。事实上，我们可以将 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 看作由下式定义的算符 $\mathbf{K}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} [\langle \mathbf{r} | \langle \mathbf{r} | \mathbf{P} + \mathbf{P} | \mathbf{r} \rangle | \mathbf{r} \rangle] \quad (\text{D-19})$$

在 $|\psi(t)\rangle$ 这个态中的平均值，但是算符 $|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$ 的平均值为 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ，也就是几率密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ ，而 \mathbf{P}/m 为速度算符 \mathbf{v} ，因此， \mathbf{K} 是一个量子算符，它是由几率密度和粒子速度之积经过适当的对称化手续而构成的。它正好和经典流体中的流密度矢量对应（例如，众所周知，带电粒子流体的电流密度等于电荷的体密度和粒子的迁移速度的乘积）。

如果粒子处在由势 $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 所描述的电磁场中，我们可以从 (B-46) 式的哈密顿算

符入手从头推证,于是便可以得到,在这种情况下

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \{ \psi^* [\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}] \psi \} \quad (\text{D-20})$$

可以看出,从(D-17)式出发,采用处理哈密顿算符的规则:将 \mathbf{P} 换成 $\mathbf{P}-q\mathbf{A}$,也可以得到这个结果。

平面波的例子: 我们考虑下列形式的波函数:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{D-21})$$

其中 \mathbf{k} 与 ω 之间的关系为 $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$, 对应的几率密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A|^2 \quad (\text{D-22})$$

在空间各处都一样,而且与时间无关。 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 不难由(D-17)算出,结果为:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = |A|^2 \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_c \quad (\text{D-23})$$

这里的 $\mathbf{v}_c = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$ 是与动量 $\hbar \mathbf{k}$ 相联系的群速度(第一章 §C 4),于是我们再次看到,几率流等于几率密度与粒子的群速度之积。在这个例子中, ρ 和 \mathbf{J} 都不依赖于时间,这就是说,与平面波相联系的几率流体的流动方式是稳定的(又因 ρ 与 \mathbf{J} 都与 \mathbf{r} 无关,故这种流动又是均匀的)。

d. 可观察量的平均值的演变;与经典力学的联系

用 A 表示一个可观察量,假设体系的状态 $|\psi(t)\rangle$ 是归一化的(上面我们已看到,在任何时刻 t 这个性质都保持不变),在 t 时刻可观察量 A 的平均值^①为:

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \quad (\text{D-24})$$

我们看到, $\langle A \rangle(t)$ 是通过 $|\psi(t)\rangle$ [和 $\langle \psi(t) |$] 而依赖于 t 的,而态矢量又是按薛定谔方程 (D-4) 和 (D-5) 随时间演变的。此外,可观察量 A 也可能明显地依赖于时间,这是 $\langle A \rangle(t)$ 随 t 而变的另一个原因。

在这一段里,我们打算研究 $\langle A \rangle(t)$ 的演变规律,并且阐明对这个问题的研究怎样将经典力学和量子力学联系起来。

a. 普遍公式

将(D-24)式对 t 求导,我们得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle &= \\ &= \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] A(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A(t) \left[\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right] + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{D-25})$$

分别用(D-4)式和(D-5)式来代替 $\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle$ 和 $\frac{d}{dt} \langle \psi(t) |$,便得到

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle =$$

^① 符号 $\langle A \rangle(t)$ 表示 A 的平均值, A 是一个依赖于 t 的值。

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [A(t) H(t) - H(t) A(t)] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle \quad (\text{D-26})$$

此式又可写作:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle} \quad (\text{D-27})$$

附注

平均值 $\langle A \rangle$ 是一个数, 它只依赖于 t . 重要的是我们必须弄清楚这种依赖关系是怎样产生的. 为了解释得更具体, 我们讨论一个无自旋的粒子. 设 $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 是一个经典物理量; 在经典力学中 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 都依赖于时间(它们按哈密顿方程随时间演变), 因此, $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 既明显地又通过 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 隐含地依赖于 t . 与经典量 $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 对应的, 是厄密算符 $A = \alpha(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$, 为了得到它, 只需在 $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 中将 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 换成算符 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 即可(量子化规则, 参看 § B-5). \mathbf{R} 与 \mathbf{P} 的本征态和本征值都与时间无关, 从而这些可观察量本身也并不依赖于时间. \mathbf{r} 与 \mathbf{p} 对时间的依赖性(本来是经典的状态随时间演变的特征), 现在不是转移到 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 中, 而是转移到量子态的态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 中去了, 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中, 与这个态对应的是波函数 $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$. 在这种表象中, A 的平均值可以写作:

$$\langle A \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \alpha\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla, t\right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D-28})$$

很显然, 对 \mathbf{r} 积分之后得到一个数, 它只依赖于 t . 至于它和经典力学量的联系则是: 正是这个数「而不是算符 $\alpha\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla, t\right)$ 」应该和经典量 $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 在 t 时刻的数值相比较(参看下面的 § γ).

B. 应用到可观察量 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 上(厄任费斯脱定理)

现在我们将普遍公式(D-27)应用于可观察量 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} . 为简单起见, 我们考虑处在稳定标量势场 $V(\mathbf{r})$ 中的一个无自旋粒子. 在这种情况下, 有:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \quad (\text{D-29})$$

从而, 可以写出

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{R} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{R}, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{R}, \frac{\mathbf{P}^2}{2m}] \rangle \quad (\text{D-30})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{P}, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{P}, V(\mathbf{R})] \rangle \quad (\text{D-31})$$

利用正则对易关系, 很容易算出(D-30)式中的对易子; 我们得到:

$$\left[\mathbf{R}, \frac{\mathbf{P}^2}{2m} \right] = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{P} \quad (\text{D-32})$$

为了计算(D-31)式中的对易子, 必须使用公式(B-33)的推广了的结果〔参看补充材料 B_{II} 的公式(48)〕:

$$[\mathbf{P}, V(\mathbf{R})] = -i\hbar \nabla V(\mathbf{R}) \quad (\text{D-33})$$

此处的 $\nabla V(\mathbf{R})$ 表示在函数 $V(\mathbf{r})$ 的梯度的三个分量中将 \mathbf{r} 换成 \mathbf{R} 之后所得的三个算符的集合. 于是, 我们得到:

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{R} \rangle = \frac{1}{m}\langle \mathbf{P} \rangle \quad (D-34)$$

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{P} \rangle = -\langle \nabla V(\mathbf{R}) \rangle \quad (D-35)$$

这两个方程就是厄任费斯脱定理的表达式。它们所具有的这种形式使我们回想起关于一个粒子的哈密顿-雅科华的经典方程(附录 III, §3):

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \frac{1}{m}\mathbf{P} \quad (D-36-a)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (D-36-b)$$

在这里的简单情况下,这两个方程退化为熟知的牛顿方程:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (D-37)$$

v. 对于厄任费斯脱定理的讨论; 经典极限

现在我们来分析厄任费斯脱定理[即(D-34)和(D-35)式]的物理意义。假设描述粒子的态的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是一个波包, 和第一章中研究过的相似。于是 $\langle \mathbf{R} \rangle$ 表示依赖于时间的三类数值的集合 $\{\langle X \rangle, \langle Y \rangle, \langle Z \rangle\}$ 。我们称坐标为 $\langle \mathbf{R} \rangle(t)$ 的点为 t 时刻波包的中心^①。对于相继各时刻 t 的这些点的集合便构成了波包中心所走过的轨道。但是, 我们要提醒一下, 严格说来, 粒子本身是永远没有什么轨道可言的; 事实上, 粒子的态是由波包的整体来描述的, 而波包当然在空间占有一定的范围。然而, 可以想见, 如果这个宽度和问题所涉及的其他长度相比是很小的, 我们就可以将波包近似地用其中心来代替, 在这种极限情况下, 对粒子的量子描述与经典描述就不应该有显著的差异了。

因而, 重要的是, 我们必须知道下述问题的答案: 波包中心的运动是否遵从经典规律? 厄任费斯脱定理就提供了这个问题的答案。方程式(D-34)表明, 波包中心的速度等于波包的平均动量除以 m 。于是, (D-35) 式的左端可以写作 $m \frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{R} \rangle$, 现在可以想见, 如果(D-35)式的右端等于作用在波包中心的经典力 \mathbf{F}_{cl} :

$$\mathbf{F}_{cl} = [-\nabla V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{R} \rangle} \quad (D-38)$$

那么, 上述问题的答案便是肯定的。事实上, (D-35) 式的右端等于作用在整个波包上的力的平均值。一般说来

$$\langle \nabla V(\mathbf{R}) \rangle \neq [\nabla V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{R} \rangle} \quad (D-39)$$

(换句话说, 一个函数的平均值并不等于其自变量取平均值时的函数值), 因而, 严格说来, 上述问题的答案是否定的。

附注:

只要举一个具体的例子, 我们就很容易相信(D-39)式的正确性。为简单起见, 我们考虑一维问题, 并

^① 波包的中心和波包的极大值一般是不相同的, 但若波包具有对称的形状, 则两者是重合的(参看 §C-5, 图 3-2)。

假设

$$V(x) = \lambda x^n \quad (D-40)$$

这里的 λ 是一个实数, n 是正整数。由这个式子可以得到与 $V(x)$ 相联系的算符:

$$V(X) = \lambda X^n. \quad (D-41)$$

(D-39) 式的左端现在应该写作(将 ∇ 换成 $\frac{d}{dx}$) $\lambda n \langle X^{n-1} \rangle$, 而其右端则应写作:

$$\left[\frac{dV}{dx} \right]_{x=\langle X \rangle} = [\lambda n x^{n-1}]_{x=\langle X \rangle} = \lambda n \langle X \rangle^{n-1} \quad (D-42)$$

但是我们知道, 一般说来, $\langle X^{n-1} \rangle \neq \langle X \rangle^{n-1}$ 。例如 $n=3$ 时, $\langle X^2 \rangle \neq \langle X \rangle^2$ (这是因为, 在方均根偏差 ΔX 的计算中要用到此两数之差)。

但是必须注意, $n=1$ 或 2 时, $\langle X^{n-1} \rangle = \langle X \rangle^{n-1}$ 。这时(D-39)式的两端便相等了。此外, $n=0$ 时也是这样的, 这时两端都等于零。对于自由粒子($n=0$), 对于处在均匀力场中的粒子($n=1$), 对于处在抛物形势阱中的粒子($n=2$, 即谐振子的情况), 波包中心的运动是严格遵从经典力学规律的。对于自由粒子($n=0$), 我们已经在第一章(参看 § C-4) 得到过这个结论。

虽然(D-39)式的两端一般并不相等, 但存在着一些情况(我们称之为准经典的情况), 在这些情况下两数之差可以忽略; 这就是波包足够狭窄(充分定域)的情况。为了看出这一点, 我们在 $\langle |\mathbf{r}| \rangle$ 表象中将该式的左端明显地写出来:

$$\begin{aligned} \langle \nabla V(\mathbf{R}) \rangle &= \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) [\nabla V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \nabla V(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (D-43)$$

假设波包非常狭窄, 更精确地说, 就是 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 具有显著值的区域的线度甚小于 $V(\mathbf{r})$ 有明显变化的距离。于是在 $\langle \mathbf{R} \rangle$ 附近的区域内 $\nabla V(\mathbf{r})$ 实际上没有变化。因此, 在(D-43)式中, 我们可以将 $\nabla V(\mathbf{r})$ 用它在 $\mathbf{r} = \langle \mathbf{R} \rangle$ 处的值来代替, 并将这个函数值提到积分号外, 而剩下的积分等于 1 [因为 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是归一化的]。这样一来, 对于充分狭窄的波包, 我们得到:

$$\langle \nabla V(\mathbf{R}) \rangle \approx [\nabla V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{R} \rangle} \quad (D-44)$$

在宏观极限下(与势函数在其上有显著变化的距离相比, 德布罗意波长甚小①), 我们可以构成充分狭窄以致满足(D-44)式的波包, 而同时又将动量的不确定度保持在合理的限度之内, 于是波包的运动实际上就是处在势场 $V(\mathbf{r})$ 中的质量为 m 的经典粒子的运动。我们在这里得到的结果是非常重要的, 因为这个结果可以用来证明, 在大多数宏观体系可以满足的某些极限条件下, 从薛定谔方程可以得到经典力学方程。

2. 保守体系的情况

如果一个物理体系的哈密顿函数不明显地依赖于时间, 我们就称该体系是保守的。在经典力学中, 这种情况的最重要的后果就是(对时间而言的)能量守恒, 或者说体系的总能量是一个运动常量。在这一节里, 我们将会看到, 在量子力学中情况也一样, 保守体系除了具备上一节所说的普遍性质外, 还具有一些特别重要的性质。

① 关于与宏观体系相联系的德布罗意波长的数量级, 参看补充材料 A1。

a. 薛定谔方程的解

我们首先考虑 H 的本征值方程

$$H|\varphi_{n,r}\rangle = E_n |\varphi_{n,r}\rangle \quad (\text{D-45})$$

为简单起见, 假设 H 的谱是分立的。 r 是除 n 以外用来标示唯一的一个矢量 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 所必须的各种指标的集合(通常, 要用这些指标来标记与 H 一起构成一个 ECOC 的那些算符的本征值)。根据假设, H 不明显地依赖于时间, 故 t 既不出现在本征值 E_n 中, 也不出现在本征矢 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 中。

首先, 我们来证明: 知道了诸 E_n 和相应的 $|\varphi_{n,r}\rangle$, 就可以很简单地解出薛定谔方程, 也就是说, 可以确定任意一个态随时间的演变。事实上, 全体 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 构成一个基(因为 H 是一个观察算符), 所以对于 t 的每一个值, 我们都可以将体系的任意态 $|\psi(t)\rangle$ 按全体 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 展开:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,r} c_{n,r}(t) |\varphi_{n,r}\rangle \quad (\text{D-46})$$

式中

$$c_{n,r}(t) = \langle \varphi_{n,r} | \psi(t) \rangle \quad (\text{D-47})$$

由于全体 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 都与 t 无关, 故 $|\psi(t)\rangle$ 对时间的依赖性便包含在全体系数 $c_{n,r}(t)$ 中。要计算全体 $c_{n,r}(t)$, 可以将薛定谔方程投影到每一个态 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 上, 这样便有:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_{n,r} | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_{n,r} | H | \psi(t) \rangle \quad (\text{D-48})$$

由于 H 是厄密算符, 从(D-45)式可以导出:

$$\langle \varphi_{n,r} | H = E_n \langle \varphi_{n,r} | \quad (\text{D-49})$$

从而可将(D-48)式写成下列形式:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{n,r}(t) = E_n c_{n,r}(t) \quad (\text{D-50})$$

直接积分这个方程, 得到

$$c_{n,r}(t) = c_{n,r}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \quad (\text{D-51})$$

因此, 知道了 $|\psi(t_0)\rangle$, 要求 $|\psi(t)\rangle$, 可按下列步骤进行:

(i) 在由 H 的本征态构成的基中, 展开 $|\psi(t_0)\rangle$:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \sum_r c_{n,r}(t_0) |\varphi_{n,r}\rangle \quad (\text{D-52})$$

$c_{n,r}(t_0)$ 由通常的公式给出:

$$c_{n,r}(t_0) = \langle \varphi_{n,r} | \psi(t_0) \rangle \quad (\text{D-53})$$

(ii) 对于任意的 t , 用 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ 去乘展开式(D-52)中的每一个系数 $c_{n,r}(t_0)$, 便得到 $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_r c_{n,r}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,r}\rangle \quad (\text{D-54})$$

式中的 E_n 是 H 的本征值, 与 $|\varphi_{n,r}\rangle$ 这个态对应。

① 在(D-48)式中, 已经将 $\langle \varphi_{n,r} |$ 置于 $\frac{d}{dt}$ 的右侧, 这是因为 $\langle \varphi_{n,r} |$ 与 t 无关。

以上的证明很容易推广到 H 具有连续谱的情况, 这时公式(D-54) 变为(各个符号的意义都是明显的):

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i \int dE c_i(E, t_0) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{i,i}\rangle \quad (\text{D-55})$$

b. 定态

有一个特别重要的情况, 即 $|\psi(t_0)\rangle$ 本身就是 H 的本征态。这时, $|\psi(t_0)\rangle$ 的展开式 (D-52) 只包含 H 的属于同一本征值(例如 E_n)的本征态:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_{n,n}(t_0) |\varphi_{n,n}\rangle \quad (\text{D-56})$$

在这个公式中没有对于 n 的累加号, 要从 $|\psi(t_0)\rangle$ 得到 $|\psi(t)\rangle$, 只需要乘一个因子 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$, 我们可将它提到对 n 的累加号外:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n c_{n,n}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,n}\rangle \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_n c_{n,n}(t_0) |\varphi_{n,n}\rangle \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle \end{aligned} \quad (\text{D-57})$$

因此, $|\psi(t)\rangle$ 和 $|\psi(t_0)\rangle$ 的差别只在于一个总的相位因子 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ 。这两个态在物理上是不可区分的(参看 §B-3-b-γ 的讨论)。由此, 我们得到一个结论: 处在 H 的本征态中的体系的一切物理性质, 都不随时间而变; 由于这个原因, 我们称 H 的本征态为定态。

同样有意义的是, 分析一下在量子力学中保守体系的能量守恒是怎样出现的。假设在时刻 t_0 , 我们测量这个体系的能量, 譬如得到的结果是 E_k 。刚测量之后, 体系处于 H 的属于本征值 E_k 的一个本征态(关于波包收缩的假定)。刚才我们看到, H 的本征态都是定态, 因此, 在第一次测量之后, 体系的态不再演变而总是保持在 H 的属于本征值 E_k 的本征态。由此可以推知, 在以后的任一时刻 t , 第二次测量体系的能量, 必将总是得到和第一次相同的结果 E_k 。

附注:

从 (D-52) 式过渡到 (D-54) 式, 要用 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ 去乘 (D-52) 式中的每一个系数 $c_{n,n}(t_0)$ 。虽然 $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ 是一个相位因子, 我们不能因此就认为 $|\psi(t)\rangle$ 和 $|\psi(t_0)\rangle$ 在物理上永远都是不可区分的。实际上, 在一般情况下, 展开式 (D-52) 包含着 H 的若干个属于互异本征值的本征态, 和 E_n 的可能的互异值对应的, 是互不相同的相位因子, 它们修正了态矢量的展开式中诸系数的相对相位, 以致如此构成的态 $|\psi(t)\rangle$ 在物理上不同于 $|\psi(t_0)\rangle$ 态。

只有在下述情况下, 即在 (D-52) 式只含有 n 的一个值的情况下[也就是 $|\psi(t_0)\rangle$ 为 H 的一个本征态时], 态随时间的演变是由一个单独的相位因子来表示的, 因而这个因子就是总的相位因子。它在物理上是没有影响的。换句话说, 只有在初态能量不能确定的情况下, 才会出现物理上的随时间的演变。以后(参看 § D-2-e), 我们还要回到态随时间的演变与能量不确定度的关系上来。

c. 运动常量

按定义, 运动常量是这样一个可观察量 A , 它不明显地依赖于时间, 并且可以和 H 对易:

$$\begin{cases} \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \\ [A, H] = 0 \end{cases} \quad (D-58)$$

由此可见, 对于保守体系来说, H 本身就是一个运动常量.

现在我们来证明运动常量的一些重要性质.

(i) 若将(D-58)式代入普遍公式(D-27), 便得到:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{d}{dt}\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = 0 \quad (D-59)$$

不论物理体系处于什么态 $|\psi(t)\rangle$, 在这个态中 A 的平均值不随时间而变(“运动常量”的名称便由此而来).

(ii) 由于 A 与 H 是两个对易的观察算符, 我们总可以找到它们的一个共同本征矢的集合 $\{|\varphi_{n,p,r}\rangle\}$:

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n,p,r}\rangle &= E_n |\varphi_{n,p,r}\rangle \\ A|\varphi_{n,p,r}\rangle &= a_p |\varphi_{n,p,r}\rangle \end{aligned} \quad (D-60)$$

为简单起见, 假设 H 与 A 的谱都是分立的; 指标 r 用来标记与 H 和 A 一起构成一个 ECOC 的那些观察算符的本征值. $|\varphi_{n,p,r}\rangle$ 态既然是 H 的本征态, 当然都是定态. 如果在初时刻, 体系处于 $|\varphi_{n,p,r}\rangle$ 态, 那么它将一直处于这个态(除一个总的相位因子以外). 但是态 $|\varphi_{n,p,r}\rangle$ 也是 A 的本征态, 当 A 为运动常量时, 物理体系便有这样一些定态(即态 $|\varphi_{n,p,r}\rangle$), 在任何时刻 t , 这些态都保持为 A 的属于同一本征值(a_p)的本征态. 由于这个原因, 我们称 A 的本征值为好量子数.

(iii) 最后来证明, 在任意态 $|\psi(t)\rangle$ 中测量运动常量 A , 得到本征值 a_p 的几率是不随时间而变的. 事实上, 我们总可以在上面引入的基 $\{|\varphi_{n,p,r}\rangle\}$ 中展开 $|\psi(t_0)\rangle$:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \sum_p \sum_r c_{n,p,r}(t_0) |\varphi_{n,p,r}\rangle \quad (D-61)$$

由此立刻得到:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_p \sum_r c_{n,p,r}(t) |\varphi_{n,p,r}\rangle \quad (D-62)$$

式中

$$c_{n,p,r}(t) = c_{n,p,r}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \quad (D-63)$$

根据谱分解假定, 对于处在态 $|\psi(t_0)\rangle$ 的体系, 若在 t_0 时刻去测量 A , 则得到 a_p 的几率是:

$$\mathcal{P}(a_p, t_0) = \sum_n \sum_r |c_{n,p,r}(t_0)|^2 \quad (D-64)$$

同样地, 有:

$$\mathcal{P}(a_p, t) = \sum_n \sum_r |c_{n,p,r}(t)|^2 \quad (D-65)$$

但由(D-63)式可以看出, $c_{n,p,r}(t)$ 和 $c_{n,p,r}(t_0)$ 具有相同的模, 故 $\mathcal{P}(a_p, t) = \mathcal{P}(a_p, t_0)$, 这就证明了我们所说的性质.

附注:

如果除了 $\varphi(a_k, t_0)$ 以外, 其他的几率 $\varphi(a_p, t_0)$ 都等于零 (自然, $\varphi(a_k, t_0)$ 等于 1), 那么该物理体系在 t_0 时刻处于 A 的属于本征值 a_k 的本征态。由于那些几率 $\varphi(a_p, t)$ 都与 t 无关, 故体系在 t 时刻的状态仍然是 A 的属于本征值 a_k 的本征态。

d. 体系的玻尔频率; 选择定则

假设 B 是所研究的体系的任意一个观察算符 (它不一定可以和 H 对易), 我们可以用公式 (D-27) 来计算 B 的平均值的导数 $\frac{d}{dt}\langle B \rangle$:

$$\frac{d}{dt}\langle B \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [B, H] \rangle + \langle \frac{\partial B}{\partial t} \rangle \quad (\text{D-66})$$

对于保守体系来说, 我们已经知道 $|\psi(t)\rangle$ 的一般形式, 即 (D-54) 式。因此, 在这种情况下, 我们可以明显地计算 $\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle$ (而不仅是计算 $\frac{d}{dt}\langle B \rangle$)。

(D-54) 式的厄密共轭式 (将求和指标改变一下) 可以写作:

$$\langle\psi(t)| = \sum_{n'} \sum_{\tau'} c_{n',\tau'}^*(t_0) e^{i(E_{n'} - E_n)t/\hbar} \langle\varphi_{n',\tau'}| \quad (\text{D-67})$$

于是在 $\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle$ 中, 可用展开式 (D-54) 和 (D-67) 分别代替 $|\psi(t)\rangle$ 和 $\langle\psi(t)|$, 这样便得到:

$$\begin{aligned} \langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle &= \langle B \rangle(t) \\ &= \sum_n \sum_{n'} \sum_{\tau'} c_{n',\tau'}^*(t_0) c_{n,\tau}(t_0) \langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle e^{i(E_{n'} - E_n)(t-t_0)/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{D-68})$$

从现在起, 我们假设 B 并不明显地依赖于时间, 于是全体矩阵元 $\langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$ 都是常数。从而, 公式 (D-68) 式表明, $\langle B \rangle(t)$ 随时间演变的规律是由一个级数来描述的, 级数中的各项都是振荡型的, 振荡频率为 $\frac{1}{2\pi} \frac{|E_{n'} - E_n|}{\hbar} = \left| \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} \right| = \nu_{n'n}$, 其值决定于体系的特征, 与 B 及体系的初态无关。这些频率 $\nu_{n'n}$ 叫做该体系的 玻尔频率。因此, 就一个原子而言, 所有物理量 (电偶极矩、磁偶极矩等等) 的平均值都以该原子的各种玻尔频率进行振荡。我们不妨设想, 原子只可能发射或吸收这些频率的辐射。这一点说明, 有助于我们直观地理解吸收或发射光谱的频率与原子的各能级差之间的玻尔关系。

从 (D-68) 式还可以看出, 虽然在 $\langle B \rangle(t)$ 的演变过程中, 各频率与 B 无关, 但在 $\langle B \rangle$ 发生变化时, 各频率的权重却并不如此。实际上, 各频率 $\nu_{n'n}$ 的权重依赖于矩阵元 $\langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$ 。特别地, 如果对于 n 和 n' 的某些值这些矩阵元等于零, 那么, 不妨令

$\langle B \rangle(t)$ 的展开式中消失, 由此可得

“ $\langle B \rangle$ 以被零”

时才不等于零。在这种情况下， $\langle B \rangle$ 与时间无关。

附注：

利用(D-68)式可以直接证明，一个运动常量的平均值永远与时间无关。事实上，如果 B 可以和 H 对易，那么， B 在 H 的属于互异本征值的两个本征态之间的矩阵元等于零(参看第二章 § D-3-a)。就是说，若 $n' \neq n$ 则 $\langle \varphi_{n'} | B | \varphi_n \rangle$ 等于零。于是 $\langle B \rangle$ 的非零项都是常数。

e. 时间-能量测不准关系式

我们即将看到，就一个保守系而言，如果关于其能量我们知道得越不准确，那就说明体系的状态随时间演变得越快。更精确地说，设 Δt 是一段时间间隔，在这段时间的末尾，体系的状态已有明显的变化，并用 ΔE 表示能量的不确定度，则 Δt 和 ΔE 满足下列关系式：

$$\boxed{\Delta t \cdot \Delta E \geq h} \quad (\text{D-69})$$

首先假设体系处于 H 的一个本征态，则其能量是完全确定的，即 $\Delta E = 0$ 。但是我们已经知道这样的态是定态，也就是说，它是不会演变的。于是我们可以说，在这种情况下，演变所需的时间为无穷大[实际上，(D-69)式表明，当 $\Delta E = 0$ 时， Δt 应为无穷大]。

现在假设 $|\psi(t_0)\rangle$ 是 H 的两个本征态的线性叠加，这两个本征态是 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ ，属于不同的本征值 E_1 和 E_2 ：

$$|\psi(t_0)\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle \quad (\text{D-70})$$

于是

$$|\psi(t)\rangle = c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar} |\varphi_1\rangle + c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar} |\varphi_2\rangle \quad (\text{D-71})$$

如果测量能量，则得到的结果或是 E_1 ，或是 E_2 。因而 E 的不确定度的数量级为①：

$$\Delta E \approx |E_2 - E_1| \quad (\text{D-72})$$

假设 B 是一个任意的可观察量，它与 H 不可对易。在 t 时刻测量 B ，得到与本征矢 $|u_m\rangle$ 对应的本征值 b_m (为简单起见，假设 b_m 是非简并的)的几率由下式给出：

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(b_m, t) &= |\langle u_m | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= |c_1|^2 |\langle u_m | \varphi_1 \rangle|^2 + |c_2|^2 |\langle u_m | \varphi_2 \rangle|^2 + 2 \operatorname{Re}[c_2^* c_1 e^{i(E_2 - E_1)(t - t_0)/\hbar} \langle u_m | \varphi_2 \rangle^* \langle u_m | \varphi_1 \rangle] \end{aligned} \quad (\text{D-73})$$

这个等式表明， $\mathcal{P}(b_m, t)$ 以玻尔频率 $\nu_{21} = \frac{|E_2 - E_1|}{\hbar}$ 在两个极值之间振荡。因而这体系的特征演变时间是：

$$\Delta t \approx \frac{\hbar}{|E_2 - E_1|} \quad (\text{D-74})$$

D-72)式加以比较，便得到 $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ 。

续的(但是没有简并)。最普遍的态可以写作：

$$e^{-iE_0 t/\hbar} |\varphi_E\rangle$$

密度为“”

$|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\varphi_E\rangle \quad (\text{D-76})$$

上面引入的量 $\mathcal{D}(b_m, t)$, 它表示在体系处于态 $|\psi(t)\rangle$ 时测量可观察量 B , 得到本征值 b_m 的几率, 现在其值为:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(b_m, t) &= |\langle u_m | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \langle u_m | \varphi_E \rangle \right|^2 \quad (\text{D-77}) \end{aligned}$$

在一般情况下, 当 E 在 E_0 附近变化时, $\langle u_m | \varphi_E \rangle$ 不会随 E 迅速变化。如果 ΔE 充分小, 那么, 在 (D-77) 式的积分中, 和 $c(E)$ 的变化相比较, 可以略去 $\langle u_m | \varphi_E \rangle$ 的变化, 于是便有理由将 $\langle u_m | \varphi_E \rangle$ 换成 $\langle u_m | \varphi_{E_0} \rangle$, 并将它提到 (D-77) 式中的积分号外:

$$\mathcal{D}(b_m, t) \approx |\langle u_m | \varphi_{E_0} \rangle|^2 \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |^2 \quad (\text{D-78})$$

如果这个近似是有效的, 那么我们可以看出, 除一个系数以外, $\mathcal{D}(b_m, t)$ 就是 $c(E)$ 的傅里叶变换的模平方。因而, 根据傅里叶变换的性质(参看附录 I, §2-b), 函数 $\mathcal{D}(b_m, t)$ 在 t 轴上的宽度, 或者说 Δt , 与 $|c(E)|^2$ 的宽度 ΔE 是通过 (D-78) 式联系起来的。

附注

对于一维的自由波包, 我们可以直接建立 (D-78) 式。对于该波包的动量不确定度 Δp , 我们可以用能量不确定度 $\Delta E = \frac{dE}{dp} \Delta p$ 和它相联系。由于 $E = \hbar\omega$ 和 $p = \hbar k$, 便有 $\frac{dE}{dp} = \frac{d\omega}{dk} = v_\omega$, 这个 v_ω 就是波包的群速度(第一章, § C-1), 因而

$$\Delta E = v_\omega \Delta p \quad (\text{D-79})$$

此外, 波包的特征演变时间 Δt 也就是波包以速度 v_ω “通过”空间某点所耗费的时间。如果波包展布在空间的宽度是 Δx , 则

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_\omega} \quad (\text{D-80})$$

将 (D-79) 和 (D-80) 两式结合起来, 便得到

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (\text{D-81})$$

(D-81) 式通常叫做第四海森伯测不准关系式。它和关于 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} 的三个分量的那三个测不准关系式显然不同[参看补充材料 F₁ 的公式 (14)]。事实上, 在 (D-81) 式中, 只有能量才和 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} 一样是物理量, 而 t 则是一个参变量, 在量子力学中没有任何算符和它相联系。

§ E. 叠加原理和物理上的预言

现在还有待考察的就是第一个假定的物理意义。按照这个假定, 一个物理体系的状态

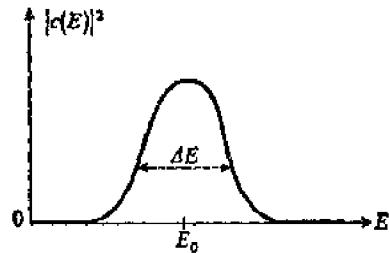


图 3-4

将各个乘有系数 $c(E)$ 的定态 $|\varphi_E\rangle$ 叠加起来, 便得到体系的这样一个态 $|\psi\rangle$, 在这个态, 能量不是完全确定的。对应的不确定度 ΔE 由曲线 $|c(E)|^2$ 的宽度给出。根据第四个测不准关系式, 态 $|\psi(t)\rangle$ 将在满足 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ 的这段时间 Δt 的末尾发生显著的变化。

一个矢量空间,因而是可以线性叠加的。

第一个假定(和其他假定结合起来时)的重要后果之一,就是出现了导致波粒二象性的那一类干涉现象(第一章)。对这些现象的理解,是以几率幅的概念为基础的,在这里我们将通过一些简单的例子,力求使这个概念精确化。

1. 几率幅与干涉效应

a. 态的线性叠加的物理意义

a. 线性叠加与统计混合的区别

假设 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 是两个正交归一的态:

$$\begin{aligned}\langle\psi_1|\psi_1\rangle &= \langle\psi_2|\psi_2\rangle = 1 \\ \langle\psi_1|\psi_2\rangle &= 0\end{aligned}\quad (\text{E-1})$$

(例如, $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 可以是同一可观察量 B 的两个本征态,属于不同的本征值 b_1 和 b_2)。

如果物理体系处于态 $|\psi_1\rangle$,那么,测量指定的可观察量 A 所得各种结果的几率都可以计算出来。例如,若 $|u_n\rangle$ 是 A 的归一化的本征矢,属于非简并本征值 a_n ,则在体系处于态 $|\psi_1\rangle$ 时,测量 A 得到 a_n 的几率 $\mathcal{D}_1(a_n)$ 为:

$$\mathcal{D}_1(a_n) = |\langle u_n | \psi_1 \rangle|^2 \quad (\text{E-2})$$

对于态 $|\psi_2\rangle$,我们也可以定义一个类似的量 $\mathcal{D}_2(a_n)$:

$$\mathcal{D}_2(a_n) = |\langle u_n | \psi_2 \rangle|^2 \quad (\text{E-3})$$

现在考虑一个归一化的态 $|\psi\rangle$,它是 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 的线性叠加:

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \\ |\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 &= 1\end{aligned}\quad (\text{E-4})$$

人们常说,如果体系处于态 $|\psi\rangle$,那么,我们发现它处在态 $|\psi_1\rangle$ 的几率是 $|\lambda_1|^2$,发现它处在态 $|\psi_2\rangle$ 的几率是 $|\lambda_2|^2$ 。这种说法的精确含意如下:由于 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 是可观察量 B 的属于互异本征值 b_1 和 b_2 的归一化的本征矢,故测量 B 得到 b_1 的几率是 $|\lambda_1|^2$,得到 b_2 的几率是 $|\lambda_2|^2$ 。

这种说法可能使我们认为(下面即将指出,这是错误的)象(E-4)式中那样的态是两个态($|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$)各自以权重 $|\lambda_1|^2$ 及 $|\lambda_2|^2$ 参与构成的统计混合态。换句话说,就是认为:由 N 个(N 甚大)处于(E-4)式表示的态的全同体系构成的集合完全等价于由 $N|\lambda_1|^2$ 个处于态 $|\psi_1\rangle$ 、 $N|\lambda_2|^2$ 个处于态 $|\psi_2\rangle$ 的 N 个全同体系构成的集合。事实上,关于态 $|\psi\rangle$ 的这种解释是错误的,它将导致不正确的物理预言。

对于处在(E-4)式中的态 $|\psi\rangle$ 中的体系,假设我们要计算测量可观察量 A 得到本征值 a_n 的几率 $\mathcal{D}(a_n)$ 。如果把态 $|\psi\rangle$ 看作态 $|\psi_1\rangle$ 和态 $|\psi_2\rangle$ 各以权重 $|\lambda_1|^2$ 和 $|\lambda_2|^2$ 参与构成的统计混合态,那么, $\mathcal{D}(a_n)$ 就应该等于上面已经得到的 $\mathcal{D}_1(a_n)$ 和 $\mathcal{D}_2(a_n)$ [即公式(E-2)和(E-3)]的加权总和:

$$\mathcal{D}(a_n) = |\lambda_1|^2 \mathcal{D}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{D}_2(a_n) \quad (\text{E-5})$$

事实上,量子力学的假定已经明确指出应该怎样计算 $\mathcal{D}(a_n)$ 。这个几率的正确公式为:

$$\mathcal{D}(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \quad (\text{E-6})$$

因此, $\mathcal{D}(a_n)$ 就是几率幅 $\langle u_n | \psi \rangle$ 的模平方。根据(E-4)式, 这个幅度是两项之和:

$$\langle u_n | \psi \rangle = \lambda_1 \langle u_n | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle u_n | \psi_2 \rangle \quad (\text{E-7})$$

于是我们得到

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(a_n) &= |\lambda_1 \langle u_n | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle u_n | \psi_2 \rangle|^2 \\ &= |\lambda_1|^2 |\langle u_n | \psi_1 \rangle|^2 + |\lambda_2|^2 |\langle u_n | \psi_2 \rangle|^2 \\ &\quad + 2\operatorname{Re}\{\lambda_1 \lambda_2^* \langle u_n | \psi_1 \rangle \langle u_n | \psi_2 \rangle^*\} \end{aligned} \quad (\text{E-8})$$

考虑到(E-2)和(E-3)两式, 便可将 $\mathcal{D}(a_n)$ 的正确公式写作:

$$\mathcal{D}(a_n) = |\lambda_1|^2 \mathcal{D}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{D}_2(a_n) + 2\operatorname{Re}\{\lambda_1 \lambda_2^* \langle u_n | \psi_1 \rangle \langle u_n | \psi_2 \rangle^*\} \quad (\text{E-9})$$

这个结果和(E-5)式不同。

因此, 将 $|\psi\rangle$ 看作态的统计混合是错误的, 因为这种解释去掉了公式(E-9)中双重标量积所包含的全部干涉效应。此外, 我们还看到, 起重要作用的不仅是 λ_1 和 λ_2 的模, λ_1 和 λ_2 的相对相位也有重要的作用, 因为相对相位通过 $\lambda_1 \lambda_2^*$ 而明显地出现在物理预言中①。

B. 一个具体例子

考虑沿 Oz 轴传播的偏振光, 光子的偏振态由下列单位矢表示(图 3-5):

$$\mathbf{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \quad (\text{E-10})$$

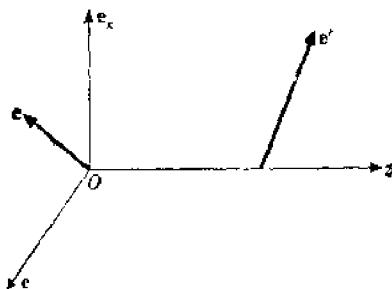


图 3-5

用来说明态的线性叠加与统计混合之间的差异的简单实验。如果全体入射光子的偏振态都是

$$\mathbf{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$$

就没有一个光子能通过轴线 e' 垂直于 e 的检偏器。如果光子的态是统计混合态, 例如, 光子沿 e_x 方向偏振及沿 e_y 方向偏振的这两种偏振态以相同的比例混合(即自然光), 那么, 应有半数的光子通过检偏器。

这个态是互相正交的两个偏振态 e_x 和 e_y 的线性叠加, 它表示在与 e_x 和 e_y 都成 45° 角的方向上的线偏振光。如果认为处于态 e 的 N 个光子相当于处于态 e_x 的 $N \times \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{N}{2}$ 个光子和处于态 e_y 的 $N \times \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{N}{2}$ 个光子, 那显然是荒谬的。事实上, 如果在光的途中插入一个轴

① 用一个总的相位因子 $e^{i\theta}$ 去乘 $|\psi\rangle$ 相当于将 λ_1 和 λ_2 变为 $\lambda_1 e^{i\theta}$ 和 $\lambda_2 e^{i\theta}$, 在(E-9)式中, 可以证实, 这样的运算对结果并无影响, 因为物理预言只依赖于 $|\lambda_1|^2$, $|\lambda_2|^2$ 和 $\lambda_1 \lambda_2^*$ 。

\mathbf{e}' 正交于 \mathbf{e} 的检偏器, 那么, 我们知道, 处于态 \mathbf{e} 的 N 个光子中, 没有一个能通过这个检偏器。反之, 如果是统计混合态 $\left[\frac{N}{2} \text{ 个光子处于 } \mathbf{e}_x \text{ 态}, \frac{N}{2} \text{ 个光子处于 } \mathbf{e}_y \text{ 态}\right]$ 就会有半数的光子通过这个检偏器。

从这个具体例子可以看出, 诸如(E-10)式那样的线性叠加, 即在与 \mathbf{e}_x 和 \mathbf{e}_y 都成 45° 角方向上的线偏振光, 是一回事; \mathbf{e}_x 态和 \mathbf{e}_y 态以相同的比例构成的统计混合态, 即自然光(或非偏振光), 是另一回事; 这两种情况在物理上显然是不同的。

此外, 我们也可以分析一下态矢量的展开系数的相对相位的重要性。例如, 考虑下列的四个态:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \quad (\text{E-11})$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y) \quad (\text{E-12})$$

$$\mathbf{e}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) \quad (\text{E-13})$$

$$\mathbf{e}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \quad (\text{E-14})$$

这些态的差别只在于系数的相对相位(相位的数值分别为 0 , π , $+\frac{\pi}{2}$, $-\frac{\pi}{2}$)。这四个态在物理上是全然不同的: 前两个表示沿角(\mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y)的等分线的线偏振光; 后两个表示圆偏振光(一个右旋, 一个左旋)。

b. 对中间态求和

a. 在两个简单实验中对测量结果的预言

- (i) 实验 1. 假设在指定时刻我们对一个物理体系测量了可观察量 A , 得到非简并本征值 a 。如果与 a 对应的本征矢为 $|u_a\rangle$, 那么刚刚测量之后, 该体系处于 $|u_a\rangle$ 态。

在体系的状态还来不及演变时, 我们接着测量另一个可观察量 C , C 与 A 是不可对易的。利用在 § C-6-a 中引入的符号, 我们用 $\mathcal{D}_a(c)$ 来表示在第二次测量中得到的结果为 c 的几率。刚刚要测量 C 时, 体系处于 $|u_a\rangle$ 这个态。如果 C 的属于非简并本征值 c 的本征矢为 $|v_c\rangle$, 那么, 根据量子力学的假定, 我们可以断定:

$$\mathcal{D}_a(c) = |\langle v_c | u_a \rangle|^2 \quad (\text{E-15})$$

- (ii) 实验 2. 现在我们设想另一个实验。在这个实验中我们迅速地先后测量三个互不对易的可观察量 A 、 B 、 C (两次测量之间的时间间隔非常短, 以致体系还来不及演变)。我们用 $\mathcal{D}_a(b, c)$ 表示第一次测量结果已为 a , 第二次, 第三次测量结果分别为 b 和 c 的几率。 $\mathcal{D}_a(b, c)$ 等于 $\mathcal{D}_a(b)$ (测量 A 已得到 a , 再测量 B 而得到 b 的几率)和 $\mathcal{D}_b(c)$ (测量 B 已得到 b , 再测量 C 而得到 c 的几率)的乘积。

$$\mathcal{D}_a(b, c) = \mathcal{D}_a(b) \mathcal{D}_b(c) \quad (\text{E-16})$$

假设 B 的全体本征值都是非简并的，并用 $|w_b\rangle$ 表示各对应的本征矢，那么〔将(E-15)那样的公式用于 $\mathcal{P}_a(b)$ 和 $\mathcal{P}_b(c)$ 〕便有：

$$\mathcal{P}_a(b, c) = |\langle v_c | w_b \rangle|^2 |\langle w_b | u_a \rangle|^2 \quad (\text{E-17})$$

B. 这两个实验的基本差异

在上述两个实验中，在测量可观察量 A 之后，体系的态是 $|u_a\rangle$ （这一次测量所起的作用就是将这个初态固定下来），在最后一次测量（即对可观察量 C 的测量）之后，态变为 $|v_c\rangle$ （因此，我们称 $|v_c\rangle$ 为“末态”）。在这两种情况下，我们都可以将刚要测量 C 时体系的态按 B 的诸本征态 $|w_b\rangle$ 分解，并且可以说，在态 $|u_a\rangle$ 和态 $|v_c\rangle$ 之间，体系“能够通过”几个不同的“中间态” $|w_b\rangle$ ；每一个中间态都决定一条从初态 $|u_a\rangle$ 到末态 $|v_c\rangle$ 的可能的“路径”（图 3-6）。

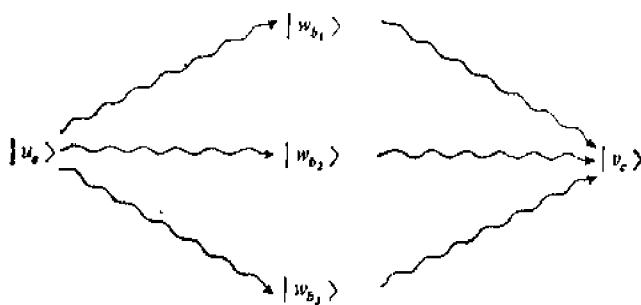


图 3-6

当体系自由地（即不经历任何测量）从初态 $|u_a\rangle$ 演变到末态 $|v_c\rangle$ 时，体系的态矢量的各种可能的“路径”。在这种情况下，应该相加的量是和各种路径相联系的几率幅而不是几率。

上述两个实验的差异如下：在第一个实验中，我们并没有从实验上决定体系从 $|u_a\rangle$ 态过渡到 $|v_c\rangle$ 态所经历的路径〔我们只测量了从 $|u_a\rangle$ 态到 $|v_c\rangle$ 态的几率 $\mathcal{P}_a(c)$ 〕；反之，在第二个实验中，由于测量了可观察量 B ，因而便决定了路径〔经过这次测量，我们得到体系从 $|u_a\rangle$ 态出发，经过指定的中间态 $|w_b\rangle$ 到达末态 $|v_c\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_a(b, c)$ 〕。

为了建立 $\mathcal{P}_a(c)$ 与 $\mathcal{P}_a(b, c)$ 之间的联系，我们很可能试图这样推想：在实验 1 中，体系可以“自由通过”所有的中间态 $|w_b\rangle$ ，总几率 $\mathcal{P}_a(c)$ 似乎应该等于与每一条可能的“路径”相联系的所有几率 $\mathcal{P}_a(b, c)$ 的总和。那么，难道不可以写出：

$$\mathcal{P}_a(c) = \sum_b \mathcal{P}_a(b, c) \quad (\text{E-18})$$

我们即将看到，这个公式是错误的。事实上，我们再回到给出 $\mathcal{P}_a(c)$ 的正确公式(E-15)，利用关于态 $|w_b\rangle$ 的封闭性关系式，可以将这个公式中的几率幅 $\langle v_c | u_a \rangle$ 写成下列形式：

$$\langle v_c | u_a \rangle = \sum_b \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \quad (\text{E-19})$$

将这个式子代到公式(E-15)中：

$$\mathcal{P}_a(c) = \left| \sum_b \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \right|^2$$

$$= \sum_b |\langle u_c | w_b \rangle|^2 |\langle w_b | u_a \rangle|^2 + \sum_b \sum_{b' \neq b} \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \langle v_c | w_{b'} \rangle^* \langle w_{b'} | u_a \rangle^* \quad (\text{E-20})$$

再利用(E-17)式，我们便得到

$$\mathcal{P}_a(c) = \sum_b \mathcal{P}_a(b, c) + \sum_b \sum_{b' \neq b} \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \langle v_c | w_{b'} \rangle^* \langle w_{b'} | u_a \rangle^* \quad (\text{E-21})$$

这个公式有助于我们理解(E-18)式为什么是错误的，总和(E-19)的模平方所含有的那些“交叉相乘项”都未包含在(E-18)式中，这就是说，(E-18)式去掉了各条可能路径之间的全部干涉效应。

因此，如果我们希望建立这两个实验之间的联系，那么，如我们已经看到的那样，必须用几率幅来分析问题；如果我们没有用实验来决定体系通过的是哪个中间态，则应对几率幅求和，而不是对几率求和。

此外，我们如果正确应用第五个假定（波包的收缩），那么，导致错误公式(E-18)的推理中的错误就很明显了。事实上，根据这个假定，在第二个实验中，可观察量B的测量只有在使待研究的体系受到扰动的情况下才能进行。于是，测量时体系的态矢量发生跃变（即投影到诸态 $|w_b\rangle$ 中的某一个态上）；正是这种不可避免的扰动消除了干涉效应。反之，在第一个实验中，认为物理体系“通过了诸态 $|w_b\rangle$ 中的这一个或那一个”，则是完全错误的；比较正确的说法应该是体系同时通过了所有诸态 $|w_b\rangle$ 。

附注：

- 前面的讨论使我们回想起在第一章(§ A-2-a)中分析杨氏双狭缝实验时的每一细节。为了决定从光源发出的一个光子到达屏上的指定点M的几率，必须首先计算M点处的总电场。在这个问题中电场的地位相当于几率幅。如果我们并不试图决定光子通过的是那一条狭缝，那么，为了得到M点处的总电场（它的平方给出待求的几率），应该相加的量是两条狭缝所辐射的电场而不是它们的光强。换句话说，经过某一条狭缝辐射到M点的电场就表示发自光源的一个光子在到达M点以前通过该狭缝的几率幅。
- 我们曾经假设，在第一个实验中测量A和C之间的时间间隔和在第二个实验中测量A、B、C之间的时间间隔，都非常短；但这个假设很容易取消。如果在两次测量之间体系的态有所改变，那么，只需利用薛定谔方程去计算经历演变后体系的新态即可[参看补充材料F_{III}的§ 2的附注(ii)]。

c. 结论：几率幅概念的重要性

在§ a 和 § b 中讨论过的两个例子说明几率幅这个概念的重要性。公式(E-5)和(E-18)以及导致这两个公式的那些推理都是错误的，这是因为在这种推理中，人们试图直接计算几率而不先通过对称的几率幅。在上述两种情况下，正确公式(E-8)或(E-20)都表现为和的平方（更准确地说，是和的模的平方）的形式，可是错误公式(E-5)或(E-18)却只包含平方的和（反映干涉效应的所有交叉相乘项都遗漏了）：

从前面的讨论可以引申出下面的概念：

- 量子理论中的几率型预言一概得自几率幅，计算时要取它的模的平方。

(ii) 在一个确定的实验中, 如果没有进行中间阶段的测量, 那么, 我们绝不能根据中间测量可能得到的各种结果的几率, 而应根据它们的几率幅来分析问题。

(iii) 一个物理体系的态可以线性叠加, 这意味着: 一个几率幅往往表现为若干部分幅之和。因而对应的几率等于若干项之和的模的平方, 而且那些部分幅是彼此相干的。

2. 若干个态与同一测量结果相联系的情况

在前一段里, 我们曾经强调并举例说明一个事实: 在某些情况下, 根据量子力学的假定求得的某一事件的几率表现为若干项之和的平方(更精确地说, 是几项之和的模的平方)。另一方面, 第四个假定[公式(B-7)]又告诉我们: 对于一个简并的本征值, 若要探求它被测得的几率就应该计算某些平方之和(即模平方之和)。我们一定要懂得这两个规则不仅不矛盾而且是相辅相成的。这是因为, 公式(B-7)的平方和中的每一项本身都可能是一个和的平方。这一点是我们在这一段中首先要详细探讨的。关于这个问题的讨论同时又可以对假设的陈述加以补充: 我们还要研究精度并非无限的测量仪器(实际情况当然总是这样的), 并要研究怎样计算对各种可能结果的理论预言; 最后再将关于波包收缩的假定(第五个假定)推广到连续谱的情况。

a. 简并的本征值

在 § E-1 所讨论的例子中, 我们总是假设各种测量所得的结果都是各种对应可观察量的非简并本征值。这个假设只是为了简化这些例子, 以便尽可能明显地突出干涉效应的起源。

现在来考虑某一可观察量 A 的一个简并的本征值 a_n 。与 a_n 相联系的那些本征矢构成一个 g_n 维的矢量子空间, 在这个空间内, 我们可以选择一个正交归一基 $\{|u_n^i\rangle; i=1, 2, \dots, g_n\}$ 。

§ C-6-b 中的讨论表明, 知道了测量 A 所得结果为 a_n , 并不足以断定物理体系在这次测量之后的态。我们可以说, 与同一个结果 a_n 相联系的末态可以有若干个: 如果初态(即测量之前的态)是给定的, 测量后的末态便是完全确定的; 但是如果改变了初态, 那么一般说来, 就会出现不同的末态(对同一个测量结果 a_n 而言)。与 a_n 相联系的所有末态都是 g_n 个正交归一矢量 $|u_n^i\rangle (i=1, 2, \dots, g_n)$ 的线性组合。

公式(B-7)明确指出如何计算对处于 $|\psi\rangle$ 态的体系测量 A 得到结果 a_n 的几率 $\mathcal{P}(a_n)$: 在对应于 a_n 的本征子空间中选好一个正交归一基, 例如 $\{|u_n^i\rangle; i=1, 2, \dots, g_n\}$, 算出体系处在这个基中的每一个态的几率 $|\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$, 那么 $\mathcal{P}(a_n)$ 就是这 g_n 个几率的总和。可是, 不要忘记, 每一个几率 $|\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$ 都可能是若干项之和的模的平方。事实上, 譬如, 我们再研究一下在 § E-1-a-a 中讨论过的情况, 不过现在要假设可观察量 A 的本征值 a_n (我们正是要计算它出现的几率)是 g_n 度简并的。于是公式(E-6)应代之以:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{E-22})$$

其中

$$\langle u_n^i | \psi \rangle = \lambda_1 \langle u_n^i | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle u_n^i | \psi_2 \rangle \quad (\text{E-23})$$

对于公式(E-22)中的每一项, § E-1-a-a 中的讨论都成立: 利用公式(E-23)求得的 $|\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$ 是和的平方, 因而 $\mathcal{P}(a_n)$ 就是这些平方项之和。同样, 我们也可以将 § E-1-b 中的讨论推广到

待测可观察量具有简并本征值的情况。

在概括前面的讨论之前，我们还要研究另一个重要的情况，即有若干个末态对应于同一个测量结果的情况。

b. 选择性能不佳的测量仪器

a. 定义

假设对一个给定的物理体系，我们要测量可观察量 A ，为此，我们安置了一种仪器，它是按如下方式工作的：

- (i) 这个仪器只能给出两种不同的反应^①，为方便起见，可称它们为“是”和“否”。
- (ii) 如果体系处于 A 的一个本征态，对应的本征值属于实轴上的某一个指定的区间 Δ ，则仪器的反应一定是“是”；如果体系的态是 A 的诸本征态（对应的本征值都在区间 Δ 内）的任意的线性组合，仪器的反应仍然如此。
- (iii) 如果体系所处的态是 A 的某个本征态（对应的本征值落在区间 Δ 之外）或这类本征态的任意线性组合，则仪器的反应一定是“否”。

由此可见， Δ 就是我们所要讨论的这种测量仪器的分辨本领。如果在区间 Δ 内只有 A 的一个本征值 a_n ，那么这就和分辨本领为无穷大的情况一样：如果体系处于一个任意的态，那么，仪器的反应为“是”的几率 $\mathcal{P}(\text{是})$ ，便等于测量 A 得到结果 a_n 的几率，而仪器的反应为“否”的几率 $\mathcal{P}(\text{否})$ ，显然等于 $1 - \mathcal{P}(\text{是})$ 。反之，如果区间 Δ 包含 A 的若干个本征值，那么，仪器的分辨本领便不足以区别这些各不相同的本征值，这时我们就说仪器的选择性能不佳。我们即将研究在这种情况下，怎样计算 $\mathcal{P}(\text{是})$ 和 $\mathcal{P}(\text{否})$ 。

为了便于讨论这样的测量使体系的态受到的扰动，我们再增添下述的假设： A 在区间 Δ 内的那些本征值所对应的诸本征态（以及这些态的一切线性组合），都可以为仪器所传输而不受扰动； A 在区间 Δ 之外的那些本征值所对应的诸本征态（以及这一类态的一切线性组合），都将为仪器所“阻止”。这就是说，对于一切与 Δ 内的本征值相联系的态来说，这个仪器就象一个理想的过滤器。

β. 例子

实际应用的大部分测量仪器都是选择性能不佳的。

例如，电子沿 Oz 轴的方向前进（图 3-7），为了测量它的 x 坐标，我们可以在 xOy (Oy 轴垂直于图面) 平面上安置一块障板，其上开有一条狭缝，狭缝的轴平行于 Oy 轴，狭缝边缘的 x 坐标为 x_1 和 x_2 。于是我们可以看出，整个地包含在平面 $x = x_1$ 和 $x = x_2$ 之间的任何一个波包（即算符 X

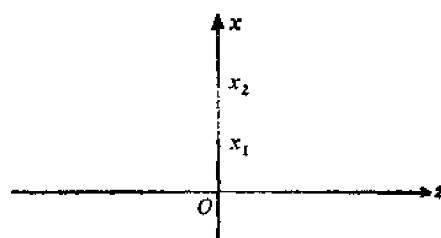


图 3-7

测量粒子坐标 x 的仪器的示意图。由于区间 $[x_1, x_2]$ 必须不为零，故这样的仪器必然是选择性能不佳的。

^① 下面的讨论很容易推广到这种情况：仪器可以作出多种不同的反应，而这些反应都具备类似于(ii)与(iii)两项中所说的那些特点。

的一些本征矢的叠加，对应的本征值 x 属于区间 $[x_1, x_2]$ 都可以进入狭缝右侧的区域（这相当于“是”的反应）；在这种情况下没有出现任何扰动。反之，在平面 $x=x_1$ 以下或在平面 $x=x_2$ 以上的任何波包，都将被障板所阻挡而不能进入右侧的区域（这相当于“否”的反应）。

V. 量子描述

就一个选择性能不佳的仪器来说，进行一次测量得到了“是”的结果之后，可能的末态就有若干个，例如，可能是 A 的（本征值在区间 Δ 内的）各个本征态。

我们即将讨论的关于这种仪器的物理问题是：如果将处在任意态的物理体系送入仪器，怎样预言将会出现的反应。例如，就以图 3-7 的装置来说，如果我们所指的波包不完全包含在平面 $x=x_1$ 和 $x=x_2$ 之间（如果完全包含在此两平面之间，反应肯定是“是”），也不完全在这个范围之外（如果完全在这个范围之外，反应肯定是“否”），情况将会怎样呢？我们即将看到，事实上，我们又回到了测量一个具有简并本征值谱的可观察量的问题。

我们考虑由 A 的诸本征矢（对应的诸本征值 a_n 在区间 Δ 中）所张成的子空间 \mathcal{E}_A ，这个子空间上的投影算符 P_A 可以写作（参看第二章的 § B-3-b-γ）：

$$P_A = \sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^{r_n} |u_n^i\rangle\langle u_n^i| \quad (\text{E-24})$$

（区间 Δ 内的本征值 a_n 可能是简并的，故还要使用一个指标 i ，并假设诸矢量 $|u_n^i\rangle$ 是正交归一的）。子空间 \mathcal{E}_A 是由得到“是”的测量结果之后，体系的一切可能的态矢量张成的。

如果回想一下测量仪器的定义，就会知道，对于属于 \mathcal{E}_A 的每一个态，也就是说，对于 P_A 的属于本征值 1 的每一个本征态，仪器的反应肯定是“是”；而对于属于 \mathcal{E}_A 的互补子空间的每一个态，也就是说，对于 P_A 的属于本征值 0 的每一个本征态，仪器的反应肯定是“否”。因而，测量仪器所能给出的反应“是”和“否”便对应于可观察量 P_A 的本征值 +1 和 0；可以说仪器实际测量的是可观察量 P_A ，而不是 A 。

按照这种解释，选择性能不佳的测量仪器可以纳入已经陈述过的那些假定的范畴之内去研究。于是，得到“是”的反应的几率 \mathcal{D} （是）便等于得到 P_A 的简并本征值 +1 的几率。但是我们已经知道对应的本征子空间中的一个正交归一基，它由诸态 $|u_n^i\rangle$ 的集合所构成，其中的每一个态都是 A 的本征态，对应的本征值都属于区间 Δ 。将公式(B-7)应用于可观察量 P_A 的本征值 +1，对于处在 $|\psi\rangle$ 态的体系，我们便得到：

$$\mathcal{D}(\text{是}) = \sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^{r_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{E-25})$$

因为只有两种可能的反应，所以显然有

$$\mathcal{D}(\text{否}) = 1 - \mathcal{D}(\text{是}) \quad (\text{E-26})$$

在对应于可观察量 P_A 的本征值 +1 的本征子空间上的投影算符就是 P_A 本身；于是公式 (B-14) 现在给出：

$$\mathcal{D}(\text{是}) = \langle \psi | P_A | \psi \rangle \quad (\text{E-27})$$

[此式等价于(E-25)式]。

同样地,由于仪器不扰动属于子空间 \mathcal{E}_Δ 中的那些态,而只会阻止属于 \mathcal{E}_Δ 的互补子空间中的那些态,于是便可求出在得到结果为“是”的测量之后体系的态为:

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^g |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2}} \sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^g |u_n^i\rangle \langle u_n^i | \psi \rangle \quad (E-28)$$

也就是:

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | P_\Delta | \psi \rangle}} P_\Delta | \psi \rangle \quad (E-29)$$

如果 Δ 只包含一个本征值 a_n , P_Δ 就退化为 P_n ,从而公式(B-14)和(B-31)就成为公式(E-27)和(E-29)的特例.

c. 概要: 应该取几率幅之和还是取几率之和?

有这样一种情况(§ E-1),为了计算几率,要取和的平方,因为有若干个几率幅要相加;还有另一种情况(§ E-2),要取平方的和,因为有若干个几率要相加.当然,这两种情况不能混为一谈,而且在具体情况下,我们应该知道,是取几率幅之和,还是取几率本身之和.

杨氏双狭缝实验又为我们提供了例子,用这个例子来说明和总结前面的讨论是很方便的.假设我们要计算一个特定的光子投射到屏上坐标为 x_1 和 x_2 的两点 M_1 和 M_2 之间的几率(图3-8).这个几率正比于屏上该区段所接收到的总光强,因而这是“平方的和”;更精确地说,这是光强 $I(x)$ 在 x_1 到 x_2 之间的积分.但是这个和中的每一项 $I(x)$ 又是点 x 处电场 $\mathcal{E}(x)$ 的平方,而该点的电场则等于从狭缝 A 和 B 辐射到该点的电场 $\mathcal{E}_A(x)$ 和 $\mathcal{E}_B(x)$ 之和;因而, $I(x)$ 正比于 $|\mathcal{E}_A(x) + \mathcal{E}_B(x)|^2$,也就是正比于一个和的平方.振幅 $\mathcal{E}_A(x)$ 和 $\mathcal{E}_B(x)$ 分别对应于到达同一点 M 的两条可能的路径 SAM 和 SBM ,两者之和便是 M 点的总振幅,这是因为我们不必追究光子通过的是哪条狭缝.这样一来,为了计算区间 M_1M_2 接收到的总光强,我们须将到达该区段内各点的光强加起来.

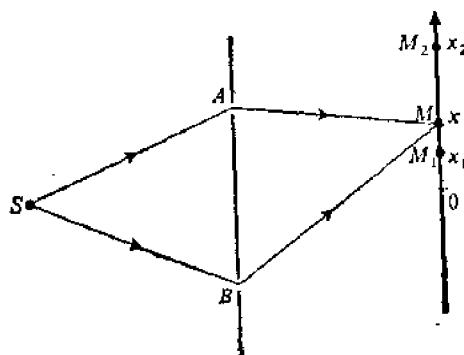


图 3-8

杨氏双狭缝实验.为了计算在 M 点探测到光子的几率密度,必须将狭缝 A 和 B 所辐射的电场加起来,然后将所得结果平方(即“和的平方”).在区间 $[x_1, x_2]$ 中找到光子的几率则等于在 x_1 和 x_2 之间各点的几率密度的总和(即“平方的和”).

归结一下,从 E 这一段的讨论中,必须抓住的基本概念可以简要地叙述如下:

将对应于同一末态的诸几率幅相加,然后将对应于正交末态的诸几率相加。

d. 应用于对连续谱的处理

如果要测量的可观察量具有连续谱,我们就只能使用选择性能不佳的仪器;因为我们不能设想出这样一套物理装置,它竟然能够将某一个本征值从连续谱中孤立出来。下面我们即将看到, § E-2-b 中的讨论怎样使已有的对具有连续谱的可观察量的处理方法精确化和完备化。

a. 例子: 一个粒子的位置的测量

假设 $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ 是一个无自旋粒子的波函数。利用如图 3-7 所示的测量仪器,测得粒子的坐标在 x 轴上的区间 $[x_1, x_2]$ 内的几率是多大?

与上面所说的测量结果相联系的子空间 \mathcal{E}_A 是由满足不等式 $x_1 \leq x \leq x_2$ 的诸右矢 $|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle$ 所张成的。由于这些右矢是广义地正交归一化的,应用上面 § c 中所说的规则,便得到:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x_1 \leq x \leq x_2) &= \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\langle x, y, z | \psi \rangle|^2 \\ &= \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\psi(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (\text{E-30})$$

从公式(E-27)显然也可以导出同样的结果。事实上,这时可以把投影算符 P_A 写作:

$$P_A = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\mathbf{r}, y, z\rangle \langle \mathbf{r}, y, z| \quad (\text{E-31})$$

因而

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x_1 \leq x \leq x_2) &= \langle \psi | P_A | \psi \rangle \\ &= \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \langle \psi | \mathbf{r}, y, z \rangle \langle \mathbf{r}, y, z | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{E-32})$$

要知道经过一次测量得到“是”的结果之后粒子的态 $|\psi'\rangle$,只需应用公式(E-29):

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \frac{1}{N} P_A |\psi\rangle \\ &= \frac{1}{N} \int_{x_1}^{x_2} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' |\mathbf{r}', y', z'\rangle \langle \mathbf{r}', y', z' | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{E-33})$$

式中的归一化因子 $N = \sqrt{\langle \psi | P_A | \psi \rangle}$ 是已知的[公式(E-32)]。下面我们来计算与右矢 $|\psi'\rangle$ 相联系的波函数 $\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle$

$$\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \frac{1}{N} \int_{x_1}^{x_2} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') \quad (\text{E-34})$$

这里的 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z')$ 。因此,对 y' 和 z' 的积分可以直接得出,

只需将被积函数中的 y' 和 z' 换成 y 和 z 即可; 于是等式(E-34)变为:

$$\psi'(x, y, z) = \frac{1}{N} \int_{x_1}^{x_2} dx' \delta(x - x') \psi(x', y, z) \quad (\text{E-35})$$

如果点 $x' = x$ 位于积分区间 $[x_1, x_2]$ 之内, 结果就和从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分的结果一样:

$$\psi'(x, y, z) = \frac{1}{N} \psi(x, y, z), \quad \text{对于 } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (\text{E-36})$$

反之, 如果点 $x' = x$ 位于积分区间之外, 那么, 对于该区间内所有的值 x' , $\delta(x - x')$ 都等于零, 故

$$\psi'(x, y, z) = 0, \quad \text{对于 } x > x_2 \text{ 和 } x < x_1 \quad (\text{E-37})$$

因而 $\psi(\mathbf{r})$ 的一部分(就是与仪器所接受的那个区段对应的部分)在刚测量之后是没有畸变的[因子 $\frac{1}{N}$ 不过使 $\psi'(\mathbf{r})$ 仍保持为归一化的]; 而其余部分则被测量所抑制。表示粒子初态的波包 $\psi(\mathbf{r})$ 好象被狭缝的边缘“切削”过。

附注:

- (i) 通过这个例子可以更清楚地看出“波包的收缩”的具体含意。
- (ii) 如果将处在同一状态 $|\psi\rangle$ 的大量粒子一个个地送入仪器, 那么我们得到的结果将忽而是“是”, 忽而是“否”[各以几率 \mathcal{D} (是)和 \mathcal{D} (否)出现]。若结果是“是”, 则粒子将以“切割”过的状态继续前进, 若结果是“否”, 就表示粒子被障板吸收。

在这个例子中, $x_2 - x_1$ 越小, 测量仪器的选择性能就越好。但是, 可以看出, 由于 X 的谱是连续的, 仪器决不可能具有理想的选择性: 不论狭缝多么窄, 由它所决定的区间 $[x_1, x_2]$ 总是包含着无穷多个本征值。但是, 在狭缝宽度 Δx 无限减小的极限情况下, 我们得到的结果将是等价于公式(B-17)的, 我们把这个公式看作连续谱情况下的第四个假定的表达式。事实上, 我们取 $x_1 = x_0 - \frac{\Delta x}{2}$ 和 $x_2 = x_0 + \frac{\Delta x}{2}$ (中心在点 x_0 , 宽度为 Δx 的狭缝), 并且假设在区间 Δx 上波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 变化很小。于是在(E-30)式中, 可将 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 换为 $|\psi(x_0, y, z)|^2$, 对 x 积分; 便得到:

$$\mathcal{D}\left(x_0 - \frac{\Delta x}{2} \leq x \leq x_0 + \frac{\Delta x}{2}\right) \approx \Delta x \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\psi(x_0, y, z)|^2 \quad (\text{E-38})$$

我们得到的几率等于 Δx 和一个正数的乘积, 这个正数表示点 x_0 处的几率密度。它和公式(B-17)的差异在于: 后者适用于本征值谱虽然连续但无简并的情况, 可是现在 X 的本征值在 \mathbb{R} 空间中是无穷多度简并的; 正因为如此, 在(E-38)式中才会出现对 y 和对 z 的积分(相当于对标志简并的指标求和)。

B. 在连续谱情况下, 关于波包收缩的假定

在 § B-3-c 中, 阐述第五个假定时, 我们只限于考虑分立谱的情况。公式(E-33)以及相关的讨论有助于我们理解当问题涉及连续谱时这个假定应取的形式: 这时, 我们只需应用 § E-2-b 中关于选择性能不佳的测量仪器的那些结果。

用 A 表示一个具有连续谱的可观察量(为简单起见, 假设谱是非简并的), 并使用与 § B-3-b -β 中相同的符号:

假设对处于 $|\psi\rangle$ 态的体系测量 A , 得到的结果是 α_0 , 偏差为 $\pm\frac{1}{2}\Delta\alpha$, 则在刚测量之后, 体系的态由下式描述:

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|P_{\Delta\alpha}(\alpha_0)|\psi\rangle}} P_{\Delta\alpha}(\alpha_0) |\psi\rangle \quad (\text{E-39})$$

其中

$$P_{\Delta\alpha}(\alpha_0) = \int_{\alpha_0 - \frac{1}{2}\Delta\alpha}^{\alpha_0 + \frac{1}{2}\Delta\alpha} d\alpha |v_\alpha\rangle\langle v_\alpha| \quad (\text{E-40})$$

这个论断可以用图 3-9-a 和图 3-9-b 来具体说明。如果在基 $\{|v_\alpha\rangle\}$ 中表示 $|\psi\rangle$ 的函数 $\langle v_\alpha|\psi\rangle$ 具有图 3-9-a 所示的形式, 那么, 刚测量之后体系的态, 除一个归一化因子以外, 可用图 3-9-b 中的函数来表示[所需的计算和利用(E-33)式得到(E-36)及(E-37)式的计算完全一样]。

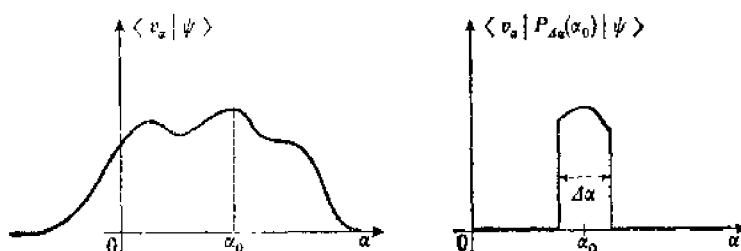


图 3-9

在连续谱情况下关于波包收缩的假定的图示说明。我们测量可观察量 A , 它的本征矢是 $|v_\alpha\rangle$, 对应的本征值是 α 。测量仪器的选择性能可用 $\Delta\alpha$ 来表示。如果测得的数值是 α_0 , 偏差为 $\pm\frac{1}{2}\Delta\alpha$, 那么, 测量对波函数 $\langle v_\alpha|\psi\rangle$ 的影响表现为该函数在数值 α_0 附近遭到“切割”(为了使新的波函数归一化, 显然应该用一个比 1 大的因子去乘它)。

我们看到, 即使 $\Delta\alpha$ 非常小, 我们也绝不可能实际上使体系处于态 $|v_{\alpha_0}\rangle$; 在基 $\{|v_\alpha\rangle\}$ 中, 这样的态是用 $\langle v_\alpha|v_{\alpha_0}\rangle = \delta(\alpha - \alpha_0)$ 来表示的。 $\Delta\alpha$ 绝不会严格地等于零。因此, 我们只能得到中心在 α_0 的一个狭窄的函数。

参考文献和阅读建议

量子概念的形成: 参考书目第 4 节中各书, 特别是 Jammer (4.8)。

对各假定及其意义的讨论: 参考书目第 5 节中各书; Von Neumann (10.10), 第 V 和第 VI 章; Feynman III (1.2), § 2.6, 第 3 章及 § 8.3。

从泊松括号引出量子化规则: Dirac (1.13), § 21; Schiff (1.18), § 24。

几率和统计: 参考书目第 10 节对应小标题下各书。

第三章 补充材料

阅读指南

- A_{III}: 从物理上探讨无限深势阱中的粒子
B_{III}: 对一些特殊情况下的几率流的讨论

A_{III}, B_{III}: 将第三章中的有关原理直接应用于一些简单情况，侧重于从物理上讨论所得的结果（这两篇都属于初等程度的材料）。

- C_{III}: 两个共轭可观察量的方均根偏差

C_{III}: 推证较多；普遍地证明了海森伯测不准关系式；初读时可以跳过去。

- D_{III}: 对物理体系的一部分的测量

D_{III}: 讨论对体系的一部分的测量，是第三章的有关原理的简单应用，但演算稍多；初读时可跳过去。

- E_{III}: 密度算符

- F_{III}: 演变算符

- G_{III}:薛定谔绘景与海森伯绘景

- H_{III}: 规范不变性

- J_{III}: 薛定谔方程的传播函数

E_{III}, F_{III}, G_{III}, H_{III}, J_{III}: 这几篇补充材料可以用作高等量子力学课程的导论；除 F_{III}比较简单以外，这些材料比本书的其他部分更深一些（属于研究生教材的水平），但具备了第三章正文的基础后，仍然可以看懂；也可以留到以后再学习。

E_{III}: 讲述密度算符的定义和性质。当体系的状态不完全知道时（态的统计混合），可应用密度算符对它进行量子描述；这个算符是量子统计力学的基本工具。

F_{III}: 引入演变算符，它可以根据体系在 t_0 时刻的状态确定体系在任意时刻 t 的态。

G_{III}: 采用不同于但等价于第三章的表述方式来描述一个量子体系的演变；按照这种方式，对时间的依赖关系不是出现在体系的状态中而是出现在观察算符中。

H_{III}: 讨论体系处于电磁场作用下时的量子理论；虽然对体系的描述涉及电磁势，但物理性质只依赖于电场和磁场的强度，如果改变描述电磁场的势，物理性质仍保持不变。

J_{III}: 介绍表述量子力学的另一种方法的若干概念，所根据的原理类似于经典波动光学中的惠更斯原理。

- K_{III}: 不稳定态·寿命

K_{III}: 简单介绍不稳定性和寿命这两个重要物理概念；这篇材料容易读，但对以后的学习并非必需。

- L_{III}: 练习

- M_{III}: 在任意形状的“势阱”中粒子的束缚态

M_{III}, N_{III}, O_{III}: 再次研究一维问题；现在的观点比第一章正文及补充材料中的观点更普遍。

- N_{III}: 遇到任意形状的势阱或势垒时粒子的非束缚态

M_{III}: 将补充材料 H_{III} 的 § 2-c 中的主要结果推广到任意形状的势阱；我们推荐这篇材料是因为它比较容易读而且在物理上很重要。

- O_{III}: 一维周期势场中粒子的量子性质

N_{III}: 研究粒子在任意势场中的非束缚定态；比较侧重数学推导；这篇材料中的定义和结果是学习补充材料

O_{11} 所必需的。

O_{111} : 介绍周期势场中的能带概念, 这是固体物理学的基本概念(在补充材料 F_{11} 中我们还要用另一种方法来探讨这个概念); 这篇材料比较难读, 可留到以后再学习。

补充材料 A_{111}

从物理上探讨无限深势阱中的粒子

1. 定态中动量值的分布
 - a. 函数 $\bar{\varphi}_n(p)$ 、 $\langle P \rangle$ 及 ΔP 的计算
 - b. 讨论
2. 粒子的波函数和演变
 - a. t 时刻的波函数
 - b. 波包形状的演变
 - c. 波包中心的运动
3. 位置测量所引起的扰动

在补充材料 H_1 (§ 2-c-β)中, 我们已经研究过一维无限深势阱中粒子的定态。在这里, 我们打算从物理的观点再次探讨这个问题, 从而将第三章中的某些假定应用到具体问题中去; 我们特别感兴趣的是测量粒子的坐标或动量可能得到的结果。

1. 定态中动量值的分布

- a. 函数 $\bar{\varphi}_n(p)$ 、 $\langle P \rangle$ 及 ΔP 的计算

我们已经知道粒子的定态对应着能量^①

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1)$$

和波函数

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (2)$$

(两式中的 a 是势阱的宽度, n 是任意的正整数)。

我们考虑一个处在能量为 E_n 的态 $|\varphi_n\rangle$ 中的粒子; 测量粒子的动量 P 得到的结果介于 p 和 $p + dp$ 之间的几率是:

$$\bar{\mathcal{D}}_n(p) dp = |\bar{\varphi}_n(p)|^2 dp \quad (3)$$

式中

$$\bar{\varphi}_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (4)$$

这个积分很容易计算, 结果是:

① 这里所用的符号与补充材料 H_1 中的相同。

$$\begin{aligned}\bar{\psi}_n(p) &= \frac{1}{2i\sqrt{\pi\hbar a}} \int_0^a [e^{i(\frac{n\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})x} - e^{-i(\frac{n\pi}{a} + \frac{p}{\hbar})x}] dx \\ &= \frac{1}{2i\sqrt{\pi\hbar a}} \left[\frac{e^{i(\frac{n\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})a} - 1}{i(\frac{n\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})} - \frac{e^{-i(\frac{n\pi}{a} + \frac{p}{\hbar})a} - 1}{-i(\frac{n\pi}{a} + \frac{p}{\hbar})} \right] \quad (5)\end{aligned}$$

或写作

$$\bar{\psi}_n(p) = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{a}{\pi\hbar}} e^{i(\frac{n\pi}{a} - \frac{p}{\hbar})} \left[F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + (-1)^{n+1} F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right) \right] \quad (6)$$

式中

$$F(p) = \frac{\sin(pa/2\hbar)}{pa/2\hbar} \quad (7)$$

除了比例系数以外, 函数 $\bar{\psi}_n(p)$ 就是以 $p = \pm \frac{n\pi\hbar}{a}$ 为中心的两个“衍射函数” $F\left(p \pm \frac{n\pi\hbar}{a}\right)$ 的和(或差); 这两个函数的“宽度”(与中心值对称的头两个零点之间的距离)与 n 无关, 等于 $4\pi\hbar/a$; 它们的“高度”也与 n 无关。

(6)式括号中的函数, 当 n 为奇数时是偶函数, 为 n 为偶数时是奇函数, 因而(3)式给出的几率密度 $\bar{\rho}_n(p)$ 永远是 p 的偶函数, 从而

$$\langle P \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\rho}_n(p) p dp = 0 \quad (8)$$

这就是说, 处在能态 E_n 的粒子, 其动量的平均值等于零。

我们同样可以计算动量平方的平均值 $\langle P^2 \rangle_n$, 注意到在 $\{|x\rangle\}$ 表象中 P 的作用相当于 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$, 再作一次分部积分, 便得到①:

$$\begin{aligned}\langle P^2 \rangle_n &= \hbar^2 \int_0^a \left| \frac{d\varphi_n}{dx} \right|^2 dx \\ &= \hbar^2 \int_0^a \frac{2}{a} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{n\pi x}{a} \right) dx \\ &= \left(\frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2 \quad (9)\end{aligned}$$

从(8), (9)两式, 可以得到

$$\Delta P_n = \sqrt{\langle P^2 \rangle_n - \langle P \rangle_n^2} = \frac{n\pi\hbar}{a} \quad (10)$$

可见方均根偏差随着 n 线性地增长。

b. 讨论

对于不同的 n , 画出表示几率密度 $\bar{\rho}_n(p)$ 的曲线。为此, 我们先研究一下(6)式括号中的函数。

① 利用(6)式, 计算积分 $\langle P^4 \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}_n(p)|^4 p^4 dp$ 也可以得到这个结果; 这种算法并无原则上的困难, 但比这里列举的算法更费事。

对于基态($n=1$)，该函数是两个函数 F 之和。这两个衍射函数的曲线的中心间距等于曲线宽度的一半(图3-10-a)。对于第一激发态($n=2$)，两条曲线的中心间距增加为刚才的两倍，而且这时须取两函数 F 之差(图3-11-a)。最后，对于很大 n 值的激发态，两条衍射曲线的中心间距将比曲线的宽度大很多。

将已经画出的函数平方后，便得到几率密度 $\bar{\varphi}_n(p)$ (参看图3-10-b和图3-11-b)。此外，我们还可以看出，对于很大的 n ， $F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right)$ 和 $F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right)$ 之间的干涉项可以忽略(因为两曲线的中心之间有一段距离)，这样便得到：

$$\begin{aligned}\bar{\varphi}_n(p) &= \frac{a}{4\pi\hbar} \left[F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + (-1)^{n+1} F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right) \right]^2 \\ &\approx \frac{a}{4\pi\hbar} \left[F^2\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + F^2\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right) \right]\end{aligned}\quad (11)$$

函数 $\bar{\varphi}_n(p)$ 的形状如图3-12所示。

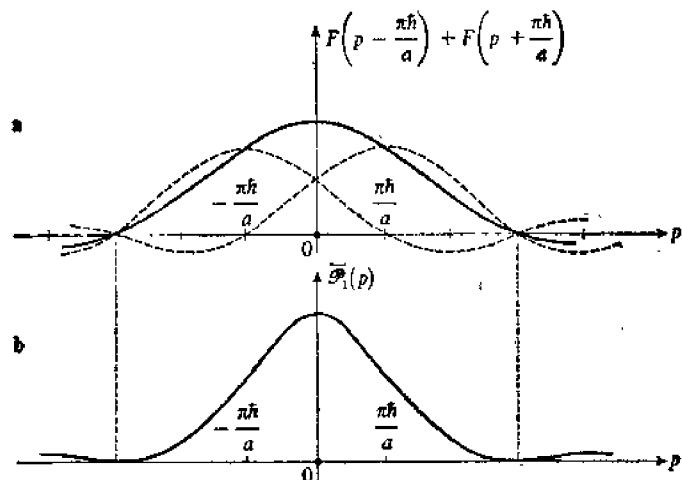


图 3-10

将两个衍射函数 F (图a中的虚线)相加，便得到无限深势阱中粒子的基态波函数在 $\{|p\rangle\}$ 表象中的形式 $\varphi_1(p)$ 。这两条曲线的中心间距等于曲线宽度的一半，图a中的实线表示此两曲线之和的形状；将这个和平方，便得到与测量粒子的动量有关的几率密度 $\bar{\varphi}_1(p)$ (图b)。

我们看到，如果 n 很大，几率密度呈现两个对称的高峰，其宽度为 $4\pi\hbar/a$ ，中心位于 $p = \pm \frac{n\pi\hbar}{a}$ 处；因此，我们几乎可以肯定地预言测量处于态 $|\varphi_n\rangle$ 的粒子的动量可能得到的结果：我们得到的数值实际上或等于 $\pm \frac{n\pi\hbar}{a}$ ，或等于 $-\frac{n\pi\hbar}{a}$ ， n 越大，相对精度①越高(两个相反的数值 $\pm \frac{n\pi\hbar}{a}$ 是同样可测的)。从另一方面看，也很容易理解结果应该是这样的；事实上，如果 n 很大，正弦型函数

① 由于曲线的宽度永远是 $4\pi\hbar/a$ ，所以绝对精确度与 n 无关。

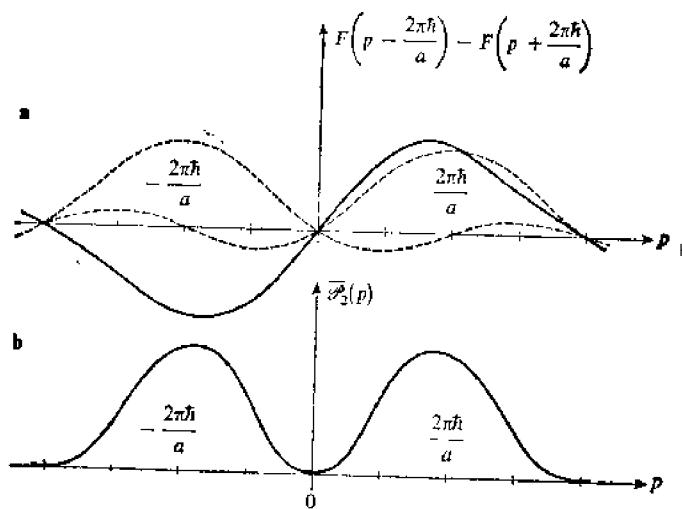


图 3-11

对于第一激发态, 函数 $\bar{\varphi}_2(p)$ 得自两函数 F 之差, 两曲线的宽度和图 3-10a 中的相同, 但两者的中心相距更远(图 a 中的虚线); 图 a 中的实线表示所得的曲线。

现在几率密度 $\bar{\varphi}_2(p)$ 的曲线在点 $p = \pm \frac{2\pi\hbar}{a}$ 附近呈现两个极大值(图 b)。

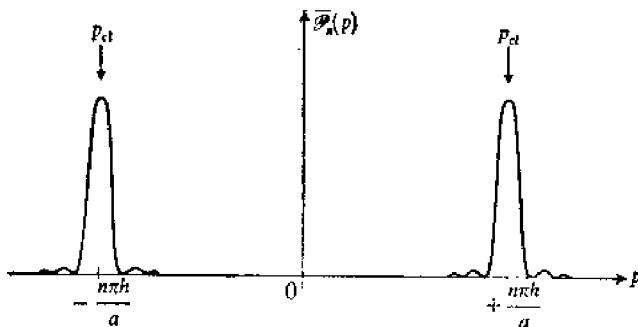


图 3-12

如果 n 很大(高激发态), 则几率密度呈现两个突出的高峰, 中心位于点 $p = \pm \frac{n\pi\hbar}{a}$, 这个数值正好是粒子以同等能量作经典运动时的动量。

$\varphi_n(x)$ 在势阱中发生很多次摆动, 所以我们可以将它看作以相反的动量 $p = \pm \frac{n\pi\hbar}{a}$ 传播的两个行波叠加的结果。

如果 n 减小, 那么, 我们将以较低的精确度预言动量的可能值。例如, 从图 3-11-b 可以看到, 当 $n=2$ 时, 函数 $\bar{\varphi}_2(p)$ 呈现两个峰, 它们各自的宽度和各自的中心到原点的距离可以相比拟; 其实, 在这种情况下, 波函数在势阱中只摆动了一次, 那么对于在 $x=0$ 处和 $x=a$ 处被“截取”下来的这一段正弦曲线而言, 波长(因而粒子的动量)不太确定, 这就不足为奇了。最后, 对于基态, 波函数成为正弦曲线的半个弧; 这时, 波长与粒子动量的相对值就知道得更加不确切了(图 3-10-b)。

附注:

(i) 如果计算能量为(1)式中的 E_n 的经典粒子的动量,便有:

$$\frac{p_{cl}^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (12)$$

即

$$p_{cl} = \pm \frac{n\pi\hbar}{a} \quad (13)$$

因而,当 n 很大时, $\overline{\varphi}_n(p)$ 的两个峰便对应于动量的经典数值。

(ii) 我们看到,当 n 很大时, 动量的大小(就相对值而言)是确定的, 但其符号是不确定的。这就是 Δp , 很大的原因: 事实上, 对于如图 3-12 那样具有两个极大值的几率分布, 方均根偏差所反映的是两峰之间的距离, 而不再与峰的宽度有关。

2. 粒子的波函数的演变

每一个与波函数 $\varphi_n(x)$ 对应的右矢 $|\varphi_n\rangle$ 描述一个定态, 在这种状态下, 物理性质并不随时间演变, 随时间的演变只发生在态矢量为若干个右矢 $|\varphi_n\rangle$ 的线性组合的情况下。在这里我们考虑一种很简单的情况, 即设 $t=0$ 时的态矢量 $|\psi(0)\rangle$ 为:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle] \quad (14)$$

a. t 时刻的波函数

应用第三章中的公式(D-54), 我们立即得到:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-i\frac{E_1\hbar}{2ma^2}t} |\varphi_1\rangle + e^{-i\frac{E_2\hbar}{2ma^2}t} |\varphi_2\rangle] \quad (15)$$

或者, 取消 $|\psi(t)\rangle$ 的总的相位因子, 而写作:

$$|\psi(t)\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1\rangle + e^{-i\omega_{21}t} |\varphi_2\rangle] \quad (16)$$

其中

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\pi^2 \hbar}{2ma^2} \quad (17)$$

b. 波包形状的演变

波包的形状决定于下列的几率密度:

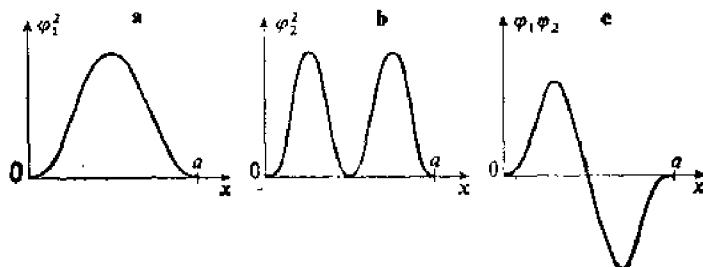


图 3-13

这些曲线分别表示函数 φ_1^2 (粒子处于基态的几率密度)、 φ_2^2 (粒子处于第一激发态的几率密度)及 $\varphi_1\varphi_2$ (引起波包形状演变的交叉相乘项)

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2}\varphi_1^2(x) + \frac{1}{2}\varphi_2^2(x) + \varphi_1(x)\varphi_2(x)\cos\omega_{21}t \quad (18)$$

由此可见, 几率密度随时间的变化来源于 $\varphi_1\varphi_2$ 的干涉项。这里只有一个玻尔频率 $\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$, 这是因为初态(14)只包含两个态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 。表示函数 φ_1^2 、 φ_2^2 及 $\varphi_1\varphi_2$ 的变化情况的曲线绘于图 3-13-a, b 及 c。

利用这些曲线和(18)式, 不难用图形表出波包的形状随时间演变的情况(参看图 3-14); 所得的曲线都在势阱的两壁之间摆动。

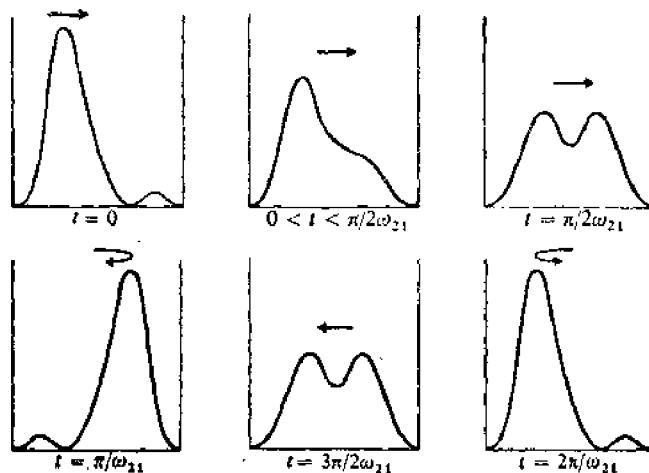


图 3-14

将无限深势阱中粒子的基本态和第一激发态叠加起来得到的波包的周期性运动, 其频率就是玻尔频率 $\omega_{21}/2\pi$.

c. 波包中心的运动

现在我们来计算粒子在 t 时刻的位置平均值 $\langle X \rangle(t)$, 为方便起见, 令

$$X' = X - \frac{a}{2} \quad (19)$$

由于对称性, X' 的对角矩阵元都等于零:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | X' | \varphi_1 \rangle &\propto \int_0^a \left(x - \frac{a}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = 0 \\ \langle \varphi_2 | X' | \varphi_2 \rangle &\propto \int_0^a \left(x - \frac{a}{2}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

于是便有

$$\langle X' \rangle(t) = \operatorname{Re} \{ e^{i\omega_{21}t} \langle \varphi_1 | X' | \varphi_2 \rangle \} \quad (21)$$

这里

$$\langle \varphi_1 | X' | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | X | \varphi_2 \rangle - \frac{a}{2} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx \\
 &= -\frac{16a}{9\pi^2}
 \end{aligned} \tag{22}$$

故得

$$\langle X \rangle(t) = \frac{a}{2} - \frac{16a}{9\pi^2} \cos \omega_{21} t \tag{23}$$

$\langle X \rangle(t)$ 的变化情况绘于图 3-15; 虚线表示一个经典粒子以角频率 ω_{21} 在势阱中来回一次的位置变化(这个粒子只在阱壁处受到力的作用, 故在每半个周期内, 它的位置在 0 与 a 之间随时间 t 线性地变化)。

我们立即可以看出经典运动与量子运动之间的明显差异。波包的中心不是在阱壁处折回, 而是以较小的幅度运动, 在到达势能不为零的区域之前, 它就折回了。于是, 在这里我们又得到了第一章 § D-2 的结果: 由于在 $x=0$ 处和 $x=a$ 处势场的变化无限迅速, 因而在与波包的线度同数量级的范围内, 势场的变化是不可忽略的, 从而波包中心的运动并不遵循经典规律(还可参看第三章 § D-1-d-γ)。这个现象可以从物理上解释如下: 在波包中心接触阱壁之前, 势场对波包“边缘”的作用就足以使波包折回。

附注:

当粒子处在由(15)式算出的态 $|\psi(t)\rangle$ 时, 其能量的平均值很容易算出:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2}E_1 + \frac{1}{2}E_2 = \frac{5}{2}E_1 \tag{24}$$

以及

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{2}E_1^2 + \frac{1}{2}E_2^2 = \frac{17}{2}E_1^2 \tag{25}$$

从而求得

$$\Delta H = \frac{3}{2}E_1 \tag{26}$$

特别注意, $\langle H \rangle$, $\langle H^2 \rangle$ 和 ΔH 都与时间无关; 因为 H 本来就是一个运动常量, 所以这是正常的。此外, 根据上面的讨论, 可以看出经历了

$$\Delta t \approx 1/\omega_{21} \tag{27}$$

这段时间波包已有显著变化。

利用(26)及(27)式得到

$$\Delta H \cdot \Delta t \approx \frac{3}{2}E_1 \times \frac{\hbar}{3E_1} = \frac{\hbar}{2} \tag{28}$$

于是我们又得到了能量-时间测不准关系式。

3. 位置测量所引起的扰动

现在考虑处于态 $|\varphi_1\rangle$ 的一个粒子, 假设我们在时刻 $t=0$ 测量粒子的位置, 得到 $x=a/2$, 那么, 在刚刚实现这次测量之后, 再去测量能量, 可能得到的不同结果的几率如何?

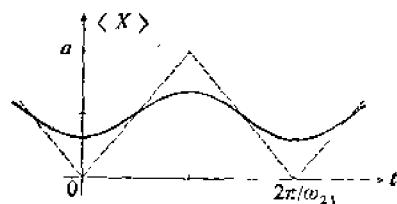


图 3-15

对应于图 3-14 中的波包的平均值 $\langle X \rangle$ 随时间变化的情况。虚线表示以同样的周期运动的经典粒子的位置。量子力学预言波包的中心在到达阱壁之前就要折回, 这一点可以用势场对波包“边缘”的作用来解释。

我们必须注意下述的错误推理：测量之后，粒子处于 X 的对应于这个测量结果的本征态，因而它的波函数正比于 $\delta(x - \frac{a}{2})$ ；这时，如果测量粒子的能量，那么，得到不同数值 E_n 的几率正比于：

$$\begin{aligned} \left| \int_0^a dx \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) \varphi_n^*(x) \right|^2 &= \left| \varphi_n\left(\frac{a}{2}\right) \right|^2 \\ &= \begin{cases} 2/a, & \text{若 } n \text{ 为奇数} \\ 0, & \text{若 } n \text{ 为偶数} \end{cases} \end{aligned} \quad (29)$$

按照这种错误的推理，凡是 n 为奇数的所有的 E_n 值出现的几率都一样，这显然是不合理的（因为这些几率的总和将为无穷大）。

上述推理的错误在于我们没有考虑到波函数的模方；为了正确地应用第三章的第四个假定，在第一次测量之后必须取归一化的波函数。但是函数 $\delta(x - \frac{a}{2})$ ^①是不可能归一化的，因此上面提出的问题应该更精确地予以说明。

正如我们在第三章§E-2-b中曾经见到的那样，测量具有连续谱的可观察量时，实验结果绝不是无限精确的；在目前的问题中，我们只能说：

$$\frac{a}{2} - \frac{\epsilon}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} + \frac{\epsilon}{2} \quad (30)$$

这里 ϵ 的大小随仪器而异，但绝不为零。

假设 ϵ 甚小于测量前波函数的宽度（即 a ），那么，测量后的函数实际上是 $\sqrt{\epsilon} \delta^{(\epsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right)$ ； $\delta^{(\epsilon)}(x)$ 是在(30)式所确定的区间以外处处为零，而在该区间之内为 $1/\epsilon$ 的函数；参看附录II的§I-a]，这个波函数是归一化的，因为：

$$\int dx \left| \sqrt{\epsilon} \delta^{(\epsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right) \right|^2 = 1 \quad (31)$$

如果测量能量，情况又怎样呢？我们得到 E_n 这个值的几率是：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(E_n) &= \left| \int \varphi_n^*(x) \sqrt{\epsilon} \delta^{(\epsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right) dx \right|^2 \\ &= \begin{cases} \frac{8a}{\epsilon} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^2 \sin^2\left(\frac{n\pi\epsilon}{2a}\right), & \text{若 } n \text{ 为奇数} \\ 0, & \text{若 } n \text{ 为偶数} \end{cases} \quad (32) \end{aligned}$$

固定 ϵ 的值并取 n 为奇数时， $\mathcal{D}(E_n)$ 随 n 变化的情况绘于图3-16。图中的曲线表明，当 n 甚大于 $\frac{a}{\epsilon}$ 时，几率 $\mathcal{D}(E_n)$ 变到小得可以忽略的程度；因此，不论 ϵ 多么小，几率 $\mathcal{D}(E_n)$ 的分布总是和 ϵ 紧密相关的；由此可以知道为什么按照第一种推理不能得到正确的结果，因为在那

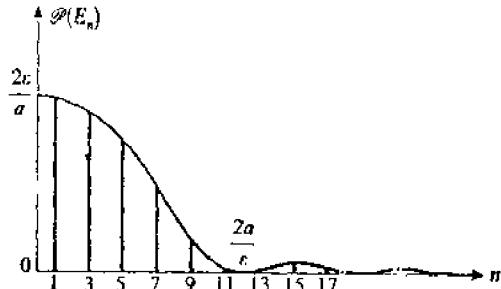


图 3-16
测得能量的数值为 E_n 的几率 $\mathcal{D}(E_n)$ 随 n 变化的情况。能量的测量是在以 ϵ ($\epsilon \ll a$) 的精确度测得粒子的位置为 $\frac{a}{2}$ 以后进行的。 ϵ 越小，测得高能量的几率便越大。

① 通过这个例子，我们可以具体地认识到 δ 函数不能表示物理上可以实现的状态。

一开始就假设了 $e=0$ 。从图中还可以看出, e 越小, $\mathcal{P}(E_n)$ 的曲线便向着 n 值越大的区域延伸。这个现象可以解释如下: 根据海森伯测不准关系(参看第一章的 § C-3), 如果粒子的位置测量得越准确, 则其动量受到的影响就越大; 也就是说, e 越小, 我们(在测量位置时)传递给粒子的动能就越大。

补充材料 B_{III}

对一些特殊情况下几率流的讨论

1. 在势能为常值的区域中几率流的表达式
2. 在势垒问题中的应用
 - a. $E > V_0$ 的情况
 - b. $E < V_0$ 的情况
3. 在二维势阶上发生反射时, 入射波和衰逝波的几率流

与波函数为 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的粒子相联系的几率流, 在第三章中是用下式来定义的:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - c.c.] \quad (1)$$

(c.c. 表示前一项的复共轭)。在这篇补充材料中, 我们将在一些特殊情况下, 如一维和二维“方形”势问题中, 更详细地研究几率流。

1. 在势能为常值的区域中几率流的表达式

在一维问题中, 考虑一个处在恒定势场 V_0 中能量为 E 的粒子。在补充材料 H_I 中, 我们曾将这个问题区分为两种情况。

(i) $E > V_0$ 时, 波函数应为:

$$\psi(x) = A e^{ikx} + A' e^{-ikx} \quad (2)$$

在这里

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3)$$

将(2)式代入(1)式, 我们得到:

$$J_x = \frac{\hbar k}{m} [|A|^2 - |A'|^2] \quad (4)$$

这个结果的解释很简单: (2)式中的波函数对应于两个平面波, 它们的动量相反, $p = \pm \hbar k$, 而几率密度分别为 $|A|^2$ 和 $|A'|^2$ 。

(ii) $E < V_0$ 时, 有

$$\psi(x) = B e^{ix} + B' e^{-ix} \quad (5)$$

这里

$$V_0 - E = \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} \quad (6)$$

将(5)式代入(1)式, 便得到:

$$J_x = \frac{\hbar \rho}{m} [i B^* B' + c.c.] \quad (7)$$

在这种情况下, 可以看出, 两个指数规律的波的系数必须都不为零, 几率流才不至于等于零。

2. 在势垒问题中的应用

现将上面的结果应用于补充材料 H_I 和 J_I 中讨论过的势垒问题。考虑一个质量为 m 、能量为 E 的粒子, 它沿 Ox 方向前进, 而在 $x=0$ 处遇到高度为 V_0 的势阶(图 3-17)。

a. $E > V_0$ 的情况

现将公式(4)应用于补充材料 H_I 中的波函数(11)和(12), 和在那里一样, 应令

$$A'_1 = 0 \quad (8)$$

在区域 I 中, 几率流是:

$$J_{\text{I}} = \frac{\hbar k_1}{m} [|A_1|^2 - |A'_1|^2] \quad (9)$$

在区域 II 中,

$$J_{\text{II}} = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2 \quad (10)$$

J_{I} 是两项之差, 第一项对应于入射几率流, 第二项对应于反射几率流。这两个几率流之比给出势垒的反射系数 R :

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2 \quad (11)$$

这正是补充材料 H_I 中的公式(15)。

同样, 势垒的透射系数 T 就是透射几率流 J_{II} 与入射几率流之比。因而我们有:

$$T = \frac{k_2 |A_2|^2}{k_1 |A_1|^2} \quad (12)$$

于是又得到补充材料 H_I 中的公式(16)。

b. $E < V_0$ 的情况

由于波函数 $\varphi_1(x)$ 的表达式和 § a 中的相同, 故等式(9)仍然成立。但在区域 II 中, 波函数为:

$$\varphi_{\text{II}}(x) = B'_2 e^{-p_2 x} \quad (13)$$

[这是因为在补充材料 H_I 的方程(20)中, $B_2 = 0$]。利用(7)式, 便得到:

$$J_{\text{II}} = 0 \quad (14)$$

透射几率流为零, 这与 H_I 中的等式(24)完全一致。

在区域 II 中, 几率流等于零, 但粒子出现的几率并不等于零, 这怎样解释呢? 我们再回到补充材料 J_I 的 § 1 中所得的结果: 我们已经看到, 入射波包的一部分可以进入被经典理论视为禁区的区域 II, 并在其中反转方向之后再沿 x 轴的负向前进 (反射的延迟便归因于向区域 II 中的穿透)。因此在稳定情况下, 区域 II 中应有两种几率流: 一种是正几率流, 对应于入射波包的一部分向这个区域的穿透; 另一种是负几率流, 对应于波包的这一部分向区域 I 返回。这两种几率

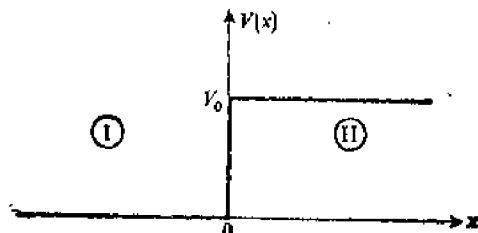


图 3-17
高度为 V_0 的势阶。

流刚好抵消，故我们所得的总结果等于零。

因而在一维问题中，由于两种反向几率流互相抵消，便看不出衰逝波的几率流了。正因为如此，我们还要研究一下斜反射情况下的二维问题，在这个问题中，我们将得到不等于零的几率流，它的成因也将得到解释。

3. 在二维势阶上发生反射时，入射波和衰逝波的几率流

我们来讨论下述的二维问题：一个质量为 m 的粒子位于 xOy 平面上，它的势能 $V(x, y)$ 与 y 无关，并由下式给出：

$$\begin{aligned} V(x, y) &= 0, \text{ 若 } x < 0 \\ V(x, y) &= V_0, \text{ 若 } x > 0 \end{aligned} \quad (15)$$

我们这里讨论的情况相当于在补充材料 F₁ 的 § 2 中讨论过的情况，即势能 $V(x, y)$ 等于函数 $V_1(x)$ (一维势阶中的势能)加 $V_2(y)$ ，此函数现在为零。因此，我们可以将哈密顿算符的本征值方程的解写作形式如下的乘积：

$$\varphi(x, y) = \varphi_1(x)\varphi_2(y) \quad (16)$$

函数 $\varphi_1(x)$ 与 $\varphi_2(y)$ 满足分别对应于 $V_1(x)$ 、 $V_2(y)$ 和能量 E_1 、 E_2 的两个一维的本征值方程，并且能量之间有下列关系

$$E_1 + E_2 = E \text{ (粒子的总能量)} \quad (17)$$

现在假设 $E_1 < V_0$ ，于是表示 $\varphi_1(x)$ 的方程便对应于一维问题中的全反射情况，补充材料 H₁ 中的公式(11)和(20)便可以应用；至于函数 $\varphi_2(y)$ 则是立即可得的，因为它对应于自由粒子的情况($V_2 = 0$)，故这是一个平面波。综上所述，在区域 I($x < 0$)中，我们有：

$$\varphi_1(x, y) = A e^{i(k_x x + k_y y)} + A' e^{i(-k_x x + k_y y)} \quad (18)$$

其中

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}, \quad k_y = \sqrt{\frac{2mE_2}{\hbar^2}} \quad (19)$$

而在区域 II($x > 0$)中，有：

$$\varphi_{11}(x, y) = B e^{-\rho_x x} e^{i k_y y} \quad (20)$$

其中

$$\rho_x = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_1)}{\hbar^2}} \quad (21)$$

补充材料 H₁ 中的方程(22)与(23)给出比值 A'/A 与 B/A ；引入由下式定义的参变量 θ

$$\tan \theta = \frac{\rho_x}{k_x} = \sqrt{\frac{V_0 - E_1}{E_1}}; \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad (22)$$

我们便可以得到

$$\frac{A'}{A} = \frac{k_x - i \rho_x}{k_x + i \rho_x} = e^{2i\theta} \quad (23)$$

和

$$\frac{B}{A} = \frac{2k_x}{k_x + i \rho_x} = 2 \cos \theta e^{-i\theta} \quad (24)$$

应用几率流的定义式(1), 我们得到, 在区域 I 中:

$$\begin{aligned} J_1 = & \begin{cases} (J_1)_x = \frac{\hbar k_x}{m} [|A|^2 - |A'|^2] = 0 \\ (J_1)_y = \frac{\hbar k_y}{m} |A e^{i k_x x} + A' e^{-i k_x x}|^2 \\ = \frac{\hbar k_y}{m} |A|^2 [2 + 2 \cos(2k_x x + 2\theta)] \end{cases} \quad (25) \end{aligned}$$

而在区域 II 中:

$$J_{II} = \begin{cases} (J_{II})_x = 0 \\ (J_{II})_y = \frac{\hbar k_y}{m} |B|^2 e^{-2\rho_x x} = \frac{\hbar k_y}{m} 4|A|^2 \cos^2 \theta e^{-2\rho_x x} \end{cases} \quad (26)$$

在区域 I 中, 几率流只有一个分量 $(J_1)_y$ 不等于零, 这个分量是两项之和:

正比于 $2|A|^2$ 的项来源于入射波和反射波的几率流之和(参看图 3-18);

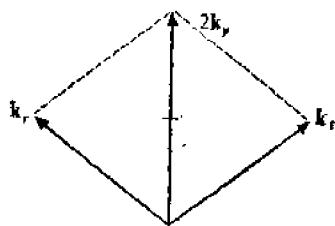


图 3-18

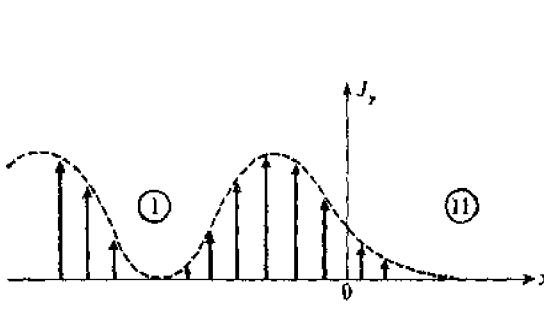


图 3-19

与入射波及反射波相联系的几率流之和给出平行于 Oy 轴的几率流。

由于入射波和反射波之间的干涉效应, 区域 I 中的几率流是 x 的振荡型的函数; 在区域 II 中, 几率流按指数律减小(衰逝波)。

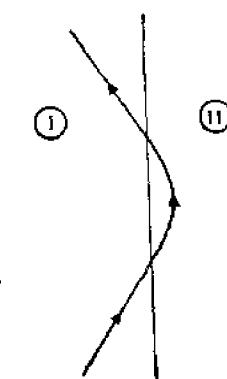


图 3-20

粒子向区域 II 的穿透表现为什么时的侧向偏移。

含有 $\cos(2k_x x + 2\theta)$ 的项, 它表示两波之间的干涉效应并反映几率流随 x 振荡的情况(参看图 3-19)。

在区域 II 中, 几率流同样是平行于 Oy 轴的, 它按指数律减小, 这反映了衰逝波的衰减。这个几率流来源于波包向第二种介质的穿透(参看图 3-20)。这个波包在反向之前, 在与反射延迟 τ 同数量级的一段时间内, 是沿 Oy 轴方向前进的[参看补充材料 J_1 的方程(8)], 穿透现象也与波包在反射时的侧向偏移有关(参看图 3-20)。

补充材料 C_{III}

两个共轭可观察量的方均根偏差

1. 关于 P 和 Q 的测不准关系
2. “极小”波包

若两可观察量 P 和 Q 的对易子 $[Q, P]$ 等于 $i\hbar$, 我们便称它们是共轭可观察量。在这篇材料

里, 我们要证明, 不论体系的态矢量如何, 方均根偏差(参看第三章 § C-5) ΔP 和 ΔQ 满足关系式:

$$\Delta P \cdot \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

然后, 我们再证明, 对于系统的某一个态, 如果 ΔP 与 ΔQ 之积刚好等于 $\hbar/2$, 则与这个态相联系的在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的波函数是一个高斯型波包(在 $\{|p\rangle\}$ 表象中的波函数也是这样的).

1. 关于 P 和 Q 的测不准关系

考虑下面的右矢

$$|\psi\rangle = (Q + i\lambda P) |\psi\rangle \quad (2)$$

其中 λ 是一个任意的实参数, 不论 λ 的值如何, 模的平方 $\langle\psi|\psi\rangle$ 总是正的, 我们可将它写作:

$$\begin{aligned} \langle\psi|\psi\rangle &= \langle\psi|(Q + i\lambda P)(Q + i\lambda P)|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|Q^2|\psi\rangle + \langle\psi|(i\lambda QP - i\lambda PQ)|\psi\rangle + \langle\psi|\lambda^2 P^2|\psi\rangle \\ &= \langle Q^2 \rangle - \lambda^2 \hbar + \lambda^2 \langle P^2 \rangle \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (3)$$

这是关于 λ 的一个二次三项式, 它的判别式应为负数或零:

$$\hbar^2 - 4\langle P^2 \rangle \langle Q^2 \rangle \leq 0 \quad (4)$$

于是得到

$$\langle P^2 \rangle \langle Q^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (5)$$

假设 $|\psi\rangle$ 已经给定, 现在引入两个可观察量 Q' 与 P' , 它们的定义是:

$$\begin{aligned} P' &= P - \langle P \rangle = P - \langle \psi | P | \psi \rangle \\ Q' &= Q - \langle Q \rangle = Q - \langle \psi | Q | \psi \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

P' 和 Q' 也是共轭可观察量, 因为我们有:

$$[Q', P'] = [Q, P] = i\hbar \quad (7)$$

因而, 上面关于 P 和 Q 已经得到的结果, 即(5)式, 同样适用于 P' 和 Q' :

$$\langle P'^2 \rangle \langle Q'^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (8)$$

另一方面, 根据方均根偏差的定义式(C-23)(第三章), 并利用(6)式, 便可以看出:

$$\begin{aligned} \Delta P &= \sqrt{\langle P'^2 \rangle} \\ \Delta Q &= \sqrt{\langle Q'^2 \rangle} \end{aligned} \quad (9)$$

因而(8)式也可以写作:

$$\Delta P \cdot \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2}$$

(10)

这就是说, 如果两个可观察量是共轭的(例如与经典坐标 x_i 和它的共轭动量 p_i 对应的可观察量就属于这种情况), 乘积 $\Delta P \cdot \Delta Q$ 就有一个确定的下限. 这样, 我们就推广了海森伯测不准关系.

附注:

上面的论证很容易推广到两个任意的可观察量 A 和 B , 得到的结果是:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (11)$$

2. “极小”波包

当乘积 $\Delta P \cdot \Delta Q$ 达到极小值

$$\Delta P \cdot \Delta Q = \frac{\hbar}{2} \quad (12)$$

时, 我们就说, 对于可观察量 P, Q 而言, 态矢量 $|\psi\rangle$ 对应于一个极小波包。

根据前面的论证, 从等式(12)可以推知右矢

$$|\varphi'\rangle = (Q' + i\lambda P') |\psi\rangle \quad (13)$$

的模平方应为 λ 的二次式, 具有重根 λ_0 。因此, $\lambda=\lambda_0$ 时, 右矢 $|\varphi'\rangle$ 等于零

$$(Q' + i\lambda_0 P') |\psi\rangle = [Q - \langle Q \rangle + i\lambda_0 (P - \langle P \rangle)] |\psi\rangle = 0 \quad (14)$$

反之, 如果 $\Delta P \cdot \Delta Q > \frac{\hbar}{2}$, 则表示 $\langle \varphi' | \varphi' \rangle$ 的二次式永远不会等于零(不论 λ 如何, 其值恒为正)。

由此可见, 乘积 $\Delta P \cdot \Delta Q$ 取极小值 $\hbar/2$ 的充要条件是右矢 $(Q - \langle Q \rangle) |\psi\rangle$ 正比于右矢 $(P - \langle P \rangle) |\psi\rangle$ 。比例系数 $-i\lambda_0$ 很容易算出, 事实上, 当 $\Delta P \Delta Q = \frac{\hbar}{2}$ 时, 方程

$$\langle \varphi' | \varphi' \rangle = \lambda^2 (\Delta P)^2 - \lambda \hbar + (\Delta Q)^2 = 0 \quad (15)$$

具有重根

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{2(\Delta P)^2} = \frac{2(\Delta Q)^2}{\hbar} \quad (16)$$

现在我们要在表象 $\{|q\rangle\}$ 中写出(14)式(为简单起见, 假设 Q 的本征值 q 是非简并的); 利用下述事实(参看补充材料 E_{II}): 在这种表象中, P 的作用相当于 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$, 这样便可以得到:

$$\left[q + \hbar \lambda_0 \frac{d}{dq} - \langle Q \rangle - i\lambda_0 \langle P \rangle \right] \psi(q) = 0 \quad (17)$$

其中

$$\psi(q) = \langle q | \psi \rangle \quad (18)$$

为了便于积分(17)式, 我们引入一个函数 $\theta(q)$, 其定义是:

$$\psi(q) = e^{i\langle P \rangle q / \hbar} \theta(q - \langle Q \rangle) \quad (19)$$

将(19)式代入(17)式, 便得到一个较简单的方程:

$$\left[q + \lambda_0 \hbar \frac{d}{dq} \right] \theta(q) = 0 \quad (20)$$

它的解是:

$$\theta(q) = C e^{-q^2 / 2\lambda_0 \hbar} \quad (21)$$

(C 是任意复常数)。将(16)式和(21)式代入(19)式, 得到:

$$\psi(q) = Ce^{i\langle p \rangle q/\hbar} e^{-\frac{[q - \langle q \rangle]^2}{2\Delta Q}} \quad (22)$$

这个函数可以归一化,为此只需令

$$C = [2\pi(\Delta Q)^2]^{-1/4} \quad (23)$$

于是我们得到下述结论:当乘积 $\Delta P \cdot \Delta Q$ 取极小值 $\hbar^2/2$ 时,在 $\{|q\rangle\}$ 表象中的波函数是一个高斯型波包,利用高斯函数 $Q(q)$ 经过(19)式的变换就可得到这个波包(这种变换其实是两次原点变换,一次在 q 轴上,一次在 p 轴上).

附注:

上面在 $\{|q\rangle\}$ 表象中进行的论证也可以在 $\{|p\rangle\}$ 表象中进行,这样便可以证实由下式确定的波函数

$$\bar{\psi}(p) = \langle p | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-ipq/\hbar} \psi(q) \quad (24)$$

也是一个高斯型函数,其表达式如下:

$$\bar{\psi}(p) = [2\pi(\Delta P)^2]^{-1/4} e^{-i\langle q \rangle p/\hbar} e^{-\frac{[p - \langle p \rangle]^2}{2\Delta P}} \quad (25)$$

补充材料 D_{III}

对物理体系的一部分的测量

1. 物理预言的计算
2. 张量积状态的物理意义
3. 非张量积状态的物理意义

我们曾经利用在第二章 § F 中引入的张量积概念,说明了如何根据两个子体系的态空间构成总体系的态空间;总体系是将两个子体系看作一个整体而形成的。在这篇材料里,我们打算对这个问题作进一步的研究,并且准备应用第三章中的那些假定来探讨这样一个问题:在已知总体系的态的条件下,如果测量只涉及一个子体系,可能得到怎样的结果呢?

1. 物理预言的计算

我们考虑一个物理体系,它由(1)和(2)这两部分构成(例如,二电子体系)。如果 $\mathcal{E}(1)$ 与 $\mathcal{E}(2)$ 分别为子体系(1)与子体系(2)的态空间,则总体系(1)+(2)的态空间就是张量积 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 。例如,一个二电子体系的态是用一个六元波函数 $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ 来描述的,这个函数对应于空间 $\mathcal{E}_r(1) \otimes \mathcal{E}_r(2)$ 中的一个右矢(参看第二章 § F-4-b)。

我们可以设想只涉及总体系中一个子体系[例如子体系(1)]的测量。与这些测量对应的可观测量 $\tilde{A}(1)$ 在 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中是由只在 $\mathcal{E}(1)$ 空间中起作用的观察算符 $A(1)$ 的延伸算符来确定的^①(参看第二章 § F-2-b)。

$$A(1) \Rightarrow \tilde{A}(1) = A(1) \otimes I(2) \quad (1)$$

其中的 $I(2)$ 是空间 $\mathcal{E}(2)$ 中的恒等算符。

$\tilde{A}(1)$ 在空间 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中的谱和 $A(1)$ 在空间 $\mathcal{E}(1)$ 中的谱是一样的。可是我们已经知道,

① 为清楚起见,在这篇材料中仍用记号 $A(1)$ 来表示 $A(1)$ 的延伸算符。

即使在 $\mathcal{E}(1)$ 中, $A(1)$ 的本征值都是非简并的, 但在 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中, $\tilde{A}(1)$ 的本征值却都是简并的 [当然, 假设 $\mathcal{E}(2)$ 的维数高于 1]。如果我们只对子体系(1)进行了一次测量, 那么不同测量结果如何, 在测量之后, 总体系的可能的态将有若干种(测量之后的态不仅与测量结果有关, 而且与测量前的态有关)。从物理观点可以说明态的这种多重性: 它是与子体系(2)的自由度对应的, 在这个测量中, 我们没有企图从这个子体系得到任何信息。

将空间 $\mathcal{E}(1)$ 中与 $A(1)$ 的本征值 a_n 对应的本征子空间上的投影算符记作 $P_n(1)$:

$$P_n(1) = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i(1)\rangle\langle u_n^i(1)| \quad (2)$$

其中的诸右矢 $|u_n^i(1)\rangle$ 是属于 a_n 的 g_n 个正交归一本征矢。将空间 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中与 $\tilde{A}(1)$ 的同一本征值 a_n 对应的本征子空间上的投影算符记作 $\tilde{P}_n(1)$, 则将 $P_n(1)$ 延伸到空间 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中, 便可得到 $\tilde{P}_n(1)$:

$$\tilde{P}_n(1) = P_n(1) \otimes I(2) \quad (3)$$

为了将空间 $\mathcal{E}(2)$ 中的恒等算符 $I(2)$ 明显地写出来, 可以利用 $\mathcal{E}(2)$ 中的任意一个正交归一基 $\{|v_k(2)\rangle\}$ 的封闭性关系式:

$$I(2) = \sum_k |v_k(2)\rangle\langle v_k(2)| \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式, 并利用(2)式, 便有

$$\tilde{P}_n(1) = \sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |u_n^i(1)v_k(2)\rangle\langle u_n^i(1)v_k(2)| \quad (5)$$

于是, 知道了总体系的态 $|\psi\rangle$ (假设已归一化为 1), 就可以计算对于子体系(1)测量 $A(1)$ 所得结果为 a_n 的几率 $\mathcal{D}^{(1)}(a_n)$ 。第三章的普遍公式(B-14)现在应为:

$$\mathcal{D}^{(1)}(a_n) = \langle \psi | \tilde{P}_n(1) | \psi \rangle \quad (6)$$

利用此式, 我们得到:

$$\mathcal{D}^{(1)}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |\langle u_n^i(1)v_k(2) | \psi \rangle|^2 \quad (7)$$

同样地, 我们也可以计算测量以后体系的态 $|\psi'\rangle$, 根据第三章的公式(B-31), 这个态由下式给出:

$$|\psi'\rangle = \frac{\tilde{P}_n(1) | \psi \rangle}{\sqrt{\langle \psi | \tilde{P}_n(1) | \psi \rangle}} \quad (8)$$

再利用公式(5), 便得到

$$|\psi'\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |u_n^i(1)v_k(2)\rangle\langle u_n^i(1)v_k(2)| \psi \rangle}{\sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |\langle u_n^i(1)v_k(2) | \psi \rangle|^2}} \quad (9)$$

附注:

- (1) 在空间 $\mathcal{E}(2)$ 中, 正交归一基 $\{|v_k(2)\rangle\}$ 的选择是任意的。从(3)、(6)及(8)式可以看出, 关于子体系(1)的物

理预言与基的选择无关。从物理上说，我们知道，如果对子体系(2)未曾进行任何测量，那么，它的任何态或态的集合都不会有特殊影响。

(ii) 如果测量之前的态 $|\psi\rangle$ 是一个张量积：

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \quad (10)$$

[$|\varphi(1)\rangle$ 与 $|\chi(2)\rangle$ 分别为空间 $\mathcal{E}(1)$ 与 $\mathcal{E}(2)$ 中归一化的态]，

那么，根据(3)和(8)式，很容易看出态 $|\psi\rangle$ 也是一个张量积：

$$|\psi'\rangle = |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \quad (11)$$

其中

$$|\varphi'(1)\rangle = \frac{P_n(1)|\varphi(1)\rangle}{\sqrt{\langle \varphi(1)|P_n(1)|\varphi(1)\rangle}} \quad (12)$$

就是说子体系(1)的态已经变化，但子体系(2)的态并无变化。

(iii) 如果在空间 $\mathcal{E}(1)$ 中， $A(1)$ 的本征值 a_i 是非简并的，或者更普遍一些，如果 $A(1)$ 实际上代表 $\mathcal{E}(1)$ 中的对易可观察量的完全集合，那么在公式(2)和其后各式中，指标 i 就不必要了。于是，我们可以看出，在测量 a_i 之后，体系的态总可以写成两矢量的张量积的形式。实际上，我们可将(9)式写成：

$$|\psi'\rangle = |u_n(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle \quad (13)$$

其中 $|\chi'(2)\rangle$ 是空间 $\mathcal{E}(2)$ 中的归一化矢量：

$$|\chi'(2)\rangle = \frac{\sum_k |v_k(2)\rangle \langle u_n(1)v_k(2)|\psi\rangle}{\sqrt{\sum_k |\langle u_n(1)v_k(2)|\psi\rangle|^2}} \quad (14)$$

由此可见，在测量之前，不论总体系的态 $|\psi\rangle$ 如何，在对子体系(1)进行测量之后，只要测量对于子体系(1)而言是完全的[虽然对于总体系(1)+(2)来说是不完全的]，体系的态就一定是一个张量积。

2. 张量积状态的物理意义

为了看出一个乘积态在物理上表示什么，我们将前一段的结果应用到一个特殊情况，即总体系的初态为(10)式的情况。利用(6)式和(3)式，我们立即得到：

$$\mathcal{D}^{(1)}(a_n) = \langle \varphi(1) \chi(2) | P_n(1) \otimes I(2) | \varphi(1) \chi(2) \rangle \quad (15)$$

根据张量积 $P_n(1) \otimes I(2)$ 的定义和 $|\chi(2)\rangle$ 已归一化的事实，就可以写出：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(1)}(a_n) &= \langle \varphi(1) | P_n(1) | \varphi(1) \rangle \langle \chi(2) | I(2) | \chi(2) \rangle \\ &= \langle \varphi(1) | P_n(1) | \varphi(1) \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

$\mathcal{D}^{(1)}(a_n)$ 与 $|\chi(2)\rangle$ 无关，只依赖于 $|\varphi(1)\rangle$ 。如果总体系的态具有(10)式的形式，那么，关于两个子体系之一的全部物理预言与另一个子体系的态无关，并且在子体系(1)[或子体系(2)]单独被观测时，完全能表示为 $|\varphi(1)\rangle$ [或 $|\chi(2)\rangle$]的函数。

因此，我们可以认为：乘积态 $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ 表示两个体系的简单并列，其中一个处于态 $|\varphi(1)\rangle$ ，另一个处于态 $|\chi(2)\rangle$ 。我们还可以说，处于这种态时，两个体系是没有相互联系的（更精确地说，对一个体系或对另一个体系进行的两种测量的结果对应于独立的随机变量）。使两个体系分别处于态 $|\varphi(1)\rangle$ 和 $|\chi(2)\rangle$ ，再将两者联合起来而又不使它们之间发生相互作用，这样就实现了上述的状态。

3. 非张量积状态的物理意义

现在考虑另一种情况，即总体系的态不是乘积态的情况；也就是说，态 $|\psi\rangle$ 不能写成 $|\varphi(1)\rangle$

$\otimes |\chi(2)\rangle$ 的形式。在这种情况下, 如果只对两个子体系之一进行测量, 那么, 关于测量结果的预言就不再能表示为子体系(1) [或(2)] 的态矢量 $|\psi(1)\rangle$ [或 $|\chi(2)\rangle$] 的函数; 这时, 若要求得各种可能的结果出现的几率, 必须应用普遍公式(6)和(7)。在这里, 我们指出(但不予以证明): 一般说来, 这样的状态反映了在子体系(1)和(2)之间存在着相互联系。[对子体系(1)或对子体系(2)进行测量的结果对应于不独立的随机变量, 因而, 这些测量结果就意味着有相互联系]。例如, 我们可以证明, 两个体系之间的相互作用可以将原来的乘积态转变为非乘积态, 因而, 一般说来两个体系之间的任何相互作用都在两者之间建立起相互联系。

同样地, 我们还应该考虑这样一个问题: 如果总体系的态不是张量积 $|\psi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$, 我们就不能再使用右矢 $|\psi(1)\rangle$ [或 $|\chi(2)\rangle$], 那么这时应该怎样描述子体系(1)或(2)的态呢? 这个问题是十分重要的, 因为, 一般说来, 每一个物理体系过去都曾和其他体系发生过相互作用(即使在我们研究它的那个时刻它已被孤立起来)。因而, 总体系[即子体系(1)加上它过去曾与之有过相互作用的子体系(2)]的态一般都不是乘积态, 我们就不能只用一个态矢量 $|\psi(1)\rangle$ 去描述子体系(1)。为了解决这个困难, 不能再用态矢量, 而必须用一个算符, 即所谓密度算符, 去描述子体系(1)。关于这方面的理论体系(属于量子统计力学的基础)的一些说明安排在补充材料 E_{III}(§ 5-b)中。

但是, 如果对子体系(1)进行过一组完全的测量, 那么, 我们总可以用一个态矢量来表示它的态。事实上, 不论测量以前总体系(1)+(2)的态如何, 在上面我们已经看到[参看公式(13)和(14)], 对子体系(1)所实施的完全测量, 将使总体系处于乘积态, 这时, 与子体系(1)相联系的态矢量(除倍乘因子以外)是唯一的本征矢, 它与对该子体系所实施的一组完全测量的结果相联系。因此, 这组测量便消除了两个子体系之间因以前的相互作用而形成的一切相互联系。如果在进行测量的时刻, 子体系(2)已经远离子体系(1), 以致它们之间不再发生相互作用, 那么我们就可以完全不考虑前者的存在。

附注:

根据(14)式很容易推知, 如果测量以前的态 $|\psi\rangle$ 不是乘积态, 那么, 测量以后, 与子体系(2)相联系的态矢量 $|\chi'(2)\rangle$ 将依赖于对子体系(1)所实施的一组完全测量的结果[注意, 当 $|\psi\rangle$ 为乘积态时, 情况并不是这样的, 参看 § 1 的附注(ii)]。这就是说, 在对子体系(1)进行一组测量之后, 即使在测量的那一瞬间, 子体系(2)已经远离, 以致两者间已没有相互作用了, 但子体系(2)的态仍然与这些测量的结果有关。乍一看来, 这个结果是很奇怪的。某些物理学家曾详细地研究过这个问题, 与这个“佯谬”相联系的人名有爱因斯坦、帕多尔斯基和罗申。

参考文献和阅读建议:

爱因斯坦、帕多尔斯基和罗申佯谬: 参考书目第 5 节小标题“隐变量和佯谬”中各书; Bohm(5.1), §§22.15 到 22.19; d'Espagnet(5.3), 第七章。

电子偶素衰变时产生的光子; Feynman III (1.2), § 18.3; Dicke 和 Wittke, 第 7 章。

补充材料 E_{III}

密度算符

1. 问题的梗概
2. 态的统计混合的概念
3. 纯态的情况, 密度算符的引入
 - a. 运用态矢量的描述
 - b. 运用密度算符的描述
 - c. 在纯态情况下密度算符的性质
4. 态的统计混合(非纯态的情况)
 - a. 密度算符的定义
 - b. 密度算符的一般性质
 - c. 布居数; 相干元
5. 密度算符应用举例
 - a. 处于热力学平衡的体系
 - b. 对物理体系的一部分的单独描述, 部分迹的概念

1. 问题的梗概

至今我们所讨论的都是其状态已完全知道的体系。我们还说明过怎样研究态随时间的演变, 怎样预言对这些体系进行的各种测量的结果。为了确定体系在某一特定时刻的态, 只须对它进行对应于一个 ECOC 的一组测量。例如, 在第一章 § A-3 研究过的实验中, 只要光束通过了检偏器, 光子的偏振态就完全知道了。

但是在实际问题中, 体系的态往往知道得不完全。例如, 从自然光源(非偏振光)发出的光子的偏振态就属于这种情况; 从温度为 T 的炉子发射出来的原子束中各原子的态也属于这种情况。这是因为我们只知道这些原子的动能的统计分布。要对这一类体系进行量子描述, 我们遇到的问题是: 在我们的理论体系中, 怎样纳入我们对体系的态已取得的不完备的知识, 我们所作的预言才能最大限度地包含这些不完备的知识? 为了解决这个问题, 我们将在这篇材料中介绍一种很方便的数学工具, 即密度算符; 有了它, 我们就很容易同时应用量子力学的假定和几率计算的结果。

2. 态的统计混合的概念

不管在哪个领域中, 每当我们所具备的有关某一体系的知识不够完备时, 我们就只好求助于几率的概念。例如, 从自然来源发出的一个光子, 它处于任何一种偏振态的几率都是一样的; 又如, 处于温度为 T 的热力学平衡的体系, 它处在能量为 E_n 的态的几率正比于 $e^{-E_n/kT}$ 。

更一般地说, 在量子力学中, 我们所具备的关于某一体系的不完备的知识, 往往表现为如下形式: 该体系的态或者是 $|\psi_1\rangle$ (它出现的几率是 p_1), 或者是 $|\psi_2\rangle$ (它出现的几率是 p_2), ...。显然, 应有

$$p_1 + p_2 + \dots = \sum_k p_k = 1 \quad (1)$$

因此, 我们所涉及的是几率分别为 p_1, p_2, \dots 的诸态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ 的统计混合.

现在我们来讨论, 如果设想对该体系进行测量, 关于测量结果的预言将会有什么变化. 假设体系的态是 $|\psi_k\rangle$, 利用第二章中的有关假定, 我们应该可以确定得到某一测量结果的几率; 因为这样一种可能情况 ($|\psi_k\rangle$ 态) 出现的几率是 p_k , 显然, 我们必须将所得的结果乘以权重 p_k , 然后对 k 的各个值求和, 也就是对统计混合中所有的态求和.

附注:

- (i) 各种态 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ 不一定是正交的, 但是我们总可以将它们取作归一化的. 在这篇材料中, 我们假设情况就是这样的.
- (ii) 必须注意, 在我们现在所研究的问题中, 具几率出现在两个不同的阶段:
 - 首先, 出现在关于体系初态的知识中(到此为止, 我们都未曾在这个阶段引入几率, 即我们认为态矢量是完全已知的, 就这种情况而言, 除了一个几率的值等于 1 以外, 所有其他的几率 p 都等于零);
 - 其次, 出现在应用有关测量的假定时(即使体系的初态是完全知道的, 这些假设也只导致几率型的预言). 因此, 在两个阶段都必须引入几率的理由是完全不同的: 一种理由是关于体系的态的初始知识不完善(在经典统计力学中也考虑过这种情况), 另一种理由是与测量过程有关的(特别是量子力学的)不确定性.
- (iii) 存在着这样一种体系, 与它有关的知识要用态的统计混合来表示(态矢量为 $|\psi_k\rangle$ 的几率是 p_k); 还有另一种体系, 它的态 $|\psi\rangle$ 是诸 $|\psi_k\rangle$ 态^④ 的线性叠加:

$$|\psi\rangle = \sum c_k |\psi_k\rangle \quad (2)$$

这两种体系不可混为一谈. 事实上, 在量子力学中我们常说, 如果态矢量是(2)式给出的右矢 $|\psi\rangle$, 那么“体系处于 $|\psi_k\rangle$ 这个态的几率是 $|c_k|^2$ ”. 更精确地说, 这句话的意思是: 如果我们所进行的一组测量对应于一个 ECOC, 它的本征矢之一是 $|\psi_k\rangle$, 那么, 得到与 $|\psi_k\rangle$ 相联系的本征值组的几率是 $|c_k|^2$. 但是在第三章 § E.1 中, 我们曾经强调指出, 处于由(2)式决定的态 $|\psi\rangle$ 的体系并不简单地相当于这样一个体系: 它处于 $|\psi_1\rangle$ 态的几率是 $|c_1|^2$, 处于 $|\psi_2\rangle$ 态的几率是 $|c_2|^2, \dots$. 事实上, 对若干 $|\psi_k\rangle$ 的线性组合来说, 在这些态之间通常会出现在量子力学中具有重要意义的干涉效应(由形如 $c_k c_{k'}^*$ 的交叉乘积项所产生, 取几率幅的模平方时就会出现这些项).

现在我们可以看出, 一般说来, 统计混合态是不可能用由诸 $|\psi_k\rangle$ 叠加而得的“平均态矢量”来描述的; 正如前面我们已经指出的, 如果构成几率的加权总和, 我们就永远也不会得到统计混合态中诸 $|\psi_k\rangle$ 态之间的干涉项.

3. 纯态的情况. 密度算符的引入

为了研究若干个态的统计混合的行为, 我们在上面考虑过一种方法: 计算与一种可能的 $|\psi_k\rangle$ 对应的物理预言, 用与这个态相关的几率 p_k 为权重去乘算得的结果, 再对 k 求和. 这种方法虽然原则上是正确的, 但是计算上往往不太方便. 后来我们又指出[附注(iii)], 不可能用一个“平均态矢量”去和一个体系相联系. 实际上, 不是用一个“平均矢量”而是要用一个“平均算符”, 即密度算符, 才能简单地描述若干态的统计混合.

在研究普遍情况之前, 在这一段里, 我们先回到简单情况, 即体系的态是完全知道的(全部 p_k 中除一个以外, 其他的都等于零). 这时我们说体系处于纯态. 我们将证明, 用态矢量 $|\psi\rangle$, 或用

^④ 在这个附注(iii)里, 我们假设诸 $|\psi_k\rangle$ 态是正交归一的; 这个假设虽然不是必要的, 但有利于简化我们的讨论.

在态空间中起作用的某种算符，即密度算符，去描述这个体系，完全是等价的。这个算符的优越性到 § 4 就能看得很清楚，在那里我们将证明，几乎所有包含这个算符的（在纯态情况下导出的）公式，对于描述态的统计混合仍然有效。

a. 运用态矢量的描述

我们考虑这样一个体系，在时刻 t ，它的态矢量是：

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle \quad (3)$$

在这里，集合 $\{|u_n\rangle\}$ 构成态空间的一个正交归一基，并假设它是分立的基（不难推广到连续基的情况）。诸系数 $c_n(t)$ 满足关系式：

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \quad (4)$$

此式表示 $|\psi(t)\rangle$ 是归一化的。

如果 A 是一个可观察量，它的矩阵元是

$$\langle u_p | A | u_p \rangle = A_{pp}, \quad (5)$$

则在时刻 t ， A 的平均值为：

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \sum_{n,p} c_n^*(t) c_p(t) A_{np} \quad (6)$$

最后， $|\psi(t)\rangle$ 的演变方程就是薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle - H(t) |\psi(t)\rangle \quad (7)$$

式中 H 是体系的哈密顿算符。

b. 运用密度算符的描述

从(6)式可以看出，诸系数 $c_n(t)$ 是以形如 $c_n^*(t)c_p(t)$ 的二次项出现在平均值中的。这些二次项正是右矢 $|\psi(t)\rangle$ 上的投影算符 $|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ 的矩阵元（参看第二章，§ B-3-b）；事实上，根据(3)式便有：

$$\langle u_p | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | u_n \rangle = c_n^*(t) c_p(t) \quad (8)$$

于是，我们很自然地会引入一个密度算符，其定义是：

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (9)$$

在基 $\{|u_n\rangle\}$ 中，密度算符是一个矩阵来表示的，我们称之为 **密度矩阵**，它的矩阵元是：

$$\rho_{pn}(t) = \langle u_p | \rho(t) | u_n \rangle = c_n^*(t) c_p(t) \quad (10)$$

我们来证明，知道了 $\rho(t)$ 便足以描述体系的量子态；这就是说，凡是用 $|\psi(t)\rangle$ 可以算出的物理预言，用密度算符也都可以计算出来。为此，我们把公式(4)、(6)及(7)写成算符 $\rho(t)$ 的函数。由(10)式可以知道，(4)式表示密度矩阵的对角元之和等于 1：

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = \sum_n \rho_{nn}(t) = \text{Tr } \rho(t) = 1 \quad (11)$$

此外，利用(5)式和(10)式，可将公式(6)变换如下：

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle(t) &= \sum_{n,p} \langle u_p | \rho(t) | u_n \rangle \langle u_n | A | u_p \rangle \\
 &= \sum_p \langle u_p | \rho(t) A | u_p \rangle \\
 &= \text{Tr}\{\rho(t) A\}
 \end{aligned} \tag{12}$$

最后,从薛定谔方程(7)可以导出算符 $\rho(t)$ 随时间演化的规律:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \rho(t) &= \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t)| \right) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + \frac{1}{(-i\hbar)} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H(t) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \rho(t)]
 \end{aligned} \tag{13}$$

于是,使用密度算符,几率守恒的表达式就成为:

$$\text{Tr} \rho(t) = 1 \tag{14}$$

可观察量 A 的平均值则用下列公式来计算:

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}\{A \rho(t)\} = \text{Tr}\{\rho(t) A\} \tag{15}$$

而 $\rho(t)$ 随时间的演变则遵从下列方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] \tag{16}$$

为了完整起见,我们还必须说明: 在时刻 t 测量可观察量 A , 得到任一个结果 a_n 的几率 $\mathcal{P}(a_n)$, 怎样用 $\rho(t)$ 来计算。在实际问题中,可以应用公式(15)来计算。其实,我们知道 [参看第三章的方程(B-14)], $\mathcal{P}(a_n)$ 可以写作一个算符的平均值,这个算符就是与 a_n 相联系的本征子空间上的投影算符 P_n , 即:

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \psi(t) | P_n | \psi(t) \rangle \tag{17}$$

利用(15)式便得到:

$$\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}\{P_n \rho(t)\} \tag{18}$$

c. 在纯态情况下密度算符的性质

在纯态情况下,一个体系可以用态矢量来描述,也可以用密度算符来描述,但是后者具有若干优越之处。

首先,从(9)式可以看出,描述同一物理状态的两个态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 和 $e^{i\theta}|\psi(t)\rangle$ (θ 为实数) 对应着同一个密度算符;因此,使用这种算符就能够免除由于态矢量可以有一个任意的总相位因子而带来的麻烦。此外,从(14)、(15)及(18)式可以看出,这些公式对于密度算符来说都是线性的;而(6)式和(17)式则是 $|\psi(t)\rangle$ 的二次式;这正是在以后很有用的一个重要性质。

最后,我们列出 $\rho(t)$ 的一些性质,这些性质都可以立即从定义式(9)导出:

$$\rho^\dagger(t) = \rho(t) \tag{19}$$

(即密度算符是厄密算符)

$$\rho^2(t) = \rho(t) \tag{20}$$

$$\text{Tr} \rho^2(t) = 1 \quad (21)$$

这两个式子来源于 $\rho(t)$ 为投影算符这个事实, 此两式只在纯态情况下成立; 以后我们将会看到, 在态的统计混合情况下, 它们是不成立的。

4. 态的统计混合(非纯态的情况)

a. 密度算符的定义

现在回到 § 1 中说过的一般情况, 我们考虑的是这样一个体系, (在指定的时刻) 与它有关的各几率 $p_1, p_2, \dots, p_k, \dots$ 可以在满足下列关系的条件下任意取值, 这些关系是:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq p_1, p_2, \dots, p_k, \dots \leq 1 \\ \sum_k p_k = 1 \end{array} \right. \quad (22)$$

在这些条件下, 怎样计算测量可观察量 A 得到结果 a_n 的几率 $\mathcal{D}(a_n)$ 呢?

假设态矢量为 $|\psi_k\rangle$ 时, 得到测量结果 a_n 的几率是:

$$\mathcal{D}_k(a_n) := \langle \psi_k | P_n | \psi_k \rangle \quad (23)$$

要得到所求的几率 $\mathcal{D}(a_n)$, 必须如前面已指出的那样, 以 p_k 为权重去乘 $\mathcal{D}_k(a_n)$, 再对 k 相加:

$$\mathcal{D}(a_n) = \sum_k p_k \mathcal{D}_k(a_n) \quad (24)$$

但据(18)式, 我们有:

$$\mathcal{D}_k(a_n) = \text{Tr} \{ \rho_k P_n \} \quad (25)$$

其中

$$\rho_k = |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (26)$$

是对应于态 $|\psi_k\rangle$ 的密度算符。将(25)式代入(24)式, 便有:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(a_n) &= \sum_k p_k \text{Tr} \{ \rho_k P_n \} \\ &= \text{Tr} \left\{ \sum_k p_k \rho_k P_n \right\} \\ &= \text{Tr} \{ \rho P_n \} \end{aligned} \quad (27)$$

在这里, 我们已令

$$\rho = \sum_k p_k \rho_k \quad (28)$$

于是, 我们看到, 用密度算符表出的那些公式是线性的, 因此, 所有的物理预言都可以通过诸密度算符 ρ_k 的平均值 ρ 来表示; 这个 ρ 就叫做体系的密度算符。

b. 密度算符的一般性质

由于诸系数 p_k 都是实数, 显然, 和每一个 ρ_k 一样, ρ 也是一个厄密算符。

ρ 的迹可以计算如下:

$$\text{Tr} \rho = \sum_k p_k \text{Tr} \rho_k \quad (29)$$

但在 § 3-b 中我们已经看到, ρ_k 的迹永远等于 1, 由此可知:

$$\text{Tr} \rho = \sum_k p_k = 1 \quad (30)$$

于是, 我们便在一般情况下证明了(14)式.

我们已经在(27)式中给出了根据 ρ 来计算几率 $\mathcal{P}(a_n)$ 的表达式, 利用这个表达式, 就不难将(15)式推广到态的统计混合:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) = \text{Tr} \left\{ \rho \sum_n a_n P_n \right\} \\ &= \text{Tr} \{ \rho A \} \end{aligned} \quad (31)$$

[这里应用了第二章的公式(D-36-b)].

现在我们来研究密度算符随时间的演变. 为此, 我们假设, 与体系的态相反, 它的哈密顿算符 $H(t)$ 是完全知道的. 由此可以推知, 如果体系在初始时刻 t_0 处于 $|\psi_k\rangle$ 态的几率是 p_k , 则它在以后某时刻 t 处于 $|\psi_k(t)\rangle$ 态的几率也是 p_k , 这个态 $|\psi_k(t)\rangle$ 由下式确定:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle = H(t) |\psi_k(t)\rangle \\ |\psi_k(t_0)\rangle = |\psi_k\rangle \end{cases} \quad (32)$$

于是在时刻 t , 密度算符为:

$$\rho(t) = \sum_k p_k \rho_k(t) \quad (33)$$

式中

$$\rho_k(t) = |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (34)$$

根据(16)式, $\rho_k(t)$ 按下列方程随时间演变:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_k(t) = [H(t), \rho_k(t)] \quad (35)$$

由于公式(33)和(35)对于 $\rho_k(t)$ 是线性的, 故可推知下式成立:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] \quad (36)$$

至此可以看出, 除了(20)式和(21)式以外, § 3 中的全部公式都可以推广到态的统计混合. 事实上, 由于 ρ 不再是投影算符, 故一般说来①

$$\rho^2 \neq \rho \quad (37)$$

从而

$$\text{Tr} \rho^2 \leq 1 \quad (38)$$

然而, 为了断定体系确实处于纯态, 只要(20)和(21)式中任意一式得到满足就可以了.

最后, 从定义(28)可以看出, 不论 $|u\rangle$ 为任何右矢, 都有

① 例如, 假设诸态 $|\psi_k\rangle$ 是正交的. 在包含这些 $|\psi_k\rangle$ 的某一个正交归一基中, ρ 是对角矩阵. 其元素就是 p_k . 要得到 ρ^2 只需将 p_k 换成 p_k^2 . 因为全体 p_k 恒小于 1 (只有一个几率不为零的特例, 即纯态情况除外). 于是便得(37)式和(38)式.

$$\begin{aligned}\langle u | \rho | u \rangle &= \sum_k p_k \langle u | \rho_k | u \rangle \\ &= \sum_k p_k |\langle u | \psi_k \rangle|^2\end{aligned}\quad (39)$$

从而

$$\langle u | \rho | u \rangle \geq 0 \quad (40)$$

这就是说, ρ 是一个正算符.

c. 布居数; 相干元

在基 $\{|u_n\rangle\}$ 中, ρ 的矩阵元 ρ_{np} 有什么物理意义呢?

我们先来看对角元 ρ_{nn} , 根据(28)式, 我们有:

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k [\rho_k]_{nn} \quad (41)$$

利用(26)式, 并引入 $|\psi_k\rangle$ 在基 $\{|u_n\rangle\}$ 中的分量

$$c_n^{(k)} = \langle u_n | \psi_k \rangle \quad (42)$$

便得到

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k |c_n^{(k)}|^2 \quad (43)$$

式中 $|c_n^{(k)}|^2$ 是一个正实数, 它的物理意义如下: 如果体系处于态 $|\psi_k\rangle$, 那么这个正实数就是在测量中发现体系处于态 $|u_n\rangle$ 的几率. 根据(41)式, 并注意到测量前态的不确定性, 可以看出 ρ_{nn} 表示发现体系处于态 $|u_n\rangle$ 的平均几率. 因此, 我们称 ρ_{nn} 为态 $|u_n\rangle$ 的布居数, 也就是说, 如果在同样的初始条件下, 进行极多次(N 次)同样的测量, 那么我们将会发现共有 $N\rho_{nn}$ 个体系处于态 $|u_n\rangle$. 从(43)式显然可以推知, ρ_{nn} 应是一个正实数, 只有当全体 $|c_n^{(k)}|^2$ 都等于零时, 它才等于零.

用类似的方法去计算, 可以得到非对角元 ρ_{np} 的表达式:

$$\rho_{np} = \sum_k p_k c_n^{(k)} c_p^{(k)*} \quad (44)$$

$c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ 是交叉乘积项, 与第三章 § E-1 所研究的相同. 这些项表示 $|u_n\rangle$ 态与 $|u_p\rangle$ 态之间的干涉效应; 如果 $|\psi_k\rangle$ 态是这些态的相干的线性叠加结果, 那么, 干涉效应就可能出现. (44)式表明, ρ_{np} 是对态的统计混合中一切可能的态的交叉乘积项的平均值. 与布居数的性质相反, 即使所有的乘积 $c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ 都不为零, ρ_{np} 仍然可能为零, 这是因为 ρ_{np} 是一些复数的和, 而 ρ_{nn} 则是正实数(或若干个零)之和. 如果 ρ_{np} 等于零, 这就表示 $|u_n\rangle$ 和 $|u_p\rangle$ 之间所有的干涉效应通过求平均值(44)而互相抵消; 反之, 如果 ρ_{np} 不等于零, 那么在这些态之间就存在着一定的相干性. 正是由于这个原因, 我们常将 ρ 的非对角元叫做相干元.

附注:

- (i) 布居数与相干元之间的差异显然依赖于态空间中基 $\{|u_n\rangle\}$ 的选择. 由于 ρ 是厄密算符, 我们总可以找到一个正交归一基 $\{|X_i\rangle\}$, 使 ρ 在其中成为对角的, 于是便可将 ρ 写作:

$$\rho = \sum_i \pi_i |X_i\rangle\langle X_i| \quad (45)$$

由于 ρ 是正的, 而且 $\text{Tr } \rho = 1$, 从而可知:

$$\begin{cases} 0 \leq \pi_i \leq 1 \\ \sum_i \pi_i = 1 \end{cases} \quad (46)$$

因此, 我们可以认为, ρ 所描述的是几率为 π_i 的诸 $|X_i\rangle$ 态的统计混合(诸 $|X_i\rangle$ 态之间没有相干元)。

(ii) 如果诸右矢 $|u_n\rangle$ 是与时间无关的哈密顿算符 H 的本征矢:

$$H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \quad (47)$$

根据(36)式, 我们立刻就得到:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{nn}(t) = 0 \\ i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{np}(t) = (E_n - E_p) \rho_{np} \end{cases} \quad (48)$$

即

$$\begin{cases} \rho_{nn}(t) = \text{常数} \\ \rho_{np}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(E_p - E_n)t} \rho_{np}(0) \end{cases} \quad (49)$$

布居数都是常数, 而相干元则以体系的玻尔频率进行振荡。

(iii) 利用(40)式, 可以证明下列不等式:

$$\rho_{nn}\rho_{pp} \geq |\rho_{np}|^2 \quad (50)$$

由此可以推知, 例如, ρ 只可能在其布居数不为零的那些态之间具有相干元。

5. 密度算符应用举例

a. 处于热力学平衡的体系

我们要举的第一个例子取自量子统计力学。我们来考虑这样一个体系, 它与绝对温度为 T 的热库保持热力学平衡。可以证明, 这个体系的密度算符是:

$$\rho = Z^{-1} e^{-H/kT} \quad (51)$$

式中 H 是体系的哈密顿算符, k 是玻尔兹曼常数, Z 是归一化因子, 其值的选择应使 ρ 的迹等于 1:

$$Z = \text{Tr}(e^{-H/kT}) \quad (52)$$

(Z 叫做“配分函数”。

在由 H 的本征矢所组成的基 $\{|u_n\rangle\}$ 中, 我们有(参看补充材料 B_{II} 的 § 4-a):

$$\begin{aligned} \rho_{nn} &= Z^{-1} \langle u_n | e^{-H/kT} | u_n \rangle \\ &= Z^{-1} e^{-E_n/kT} \end{aligned} \quad (53)$$

以及

$$\begin{aligned} \rho_{np} &= Z^{-1} \langle u_n | e^{-H/kT} | u_p \rangle \\ &= Z^{-1} e^{-E_p/kT} \langle u_n | u_p \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (54)$$

处于热力学平衡时, 诸定态的布居数是能量的指数衰减型的函数(温度越低, 衰减越快), 而诸定

态间的相干元都等于零。

b. 对物理体系的一部分的单独描述，部分迹的概念

现在让我们回到补充材料 D_{III} 的 § 3 中提到过的问题。考虑两个不同的体系(1)和(2)以及由它们构成的总体系(1)+(2)，总体系的态空间是下列张量积：

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2) \quad (55)$$

假设 $\{|u_n(1)\rangle\}$ 是 $\mathcal{E}(1)$ 中的一个基， $\{|v_p(2)\rangle\}$ 是 $\mathcal{E}(2)$ 中的一个基；诸右矢 $|u_n(1)\rangle, |v_p(2)\rangle$ 构成 \mathcal{E} 中的一个基。

总体系的密度算符 ρ 是在 \mathcal{E} 空间中起作用的一个算符。在第二章（参看 §F-2-b）中，我们已经知道怎样将一个只作用在空间 $\mathcal{E}(1)$ [或 $\mathcal{E}(2)$] 中的算符延伸到空间 \mathcal{E} 。在这里，我们要说明怎样进行相反的运算；也就是说，怎样根据 ρ 来构成只在空间 $\mathcal{E}(1)$ [或 $\mathcal{E}(2)$] 中起作用的算符 $\rho(1)$ [或 $\rho(2)$]，这种算符能用来计算关于只对体系(1) [或体系(2)] 进行的测量的物理预言。这种运算叫做对体系(2) [或体系(1)] 取部分迹。

我们引入算符 $\rho(1)$ ，它的矩阵元是：

$$\langle u_n(1) | \rho(1) | u_{n'}(1) \rangle = \sum_p (\langle u_n(1) | \langle v_p(2) |) \rho(|u_{n'}(1)\rangle |v_p(2)\rangle) \quad (56)$$

按定义，对于体系(2)取部分迹就从 ρ 得到 $\rho(1)$ ，即

$$\rho(1) = \text{Tr}_2 \rho \quad (57)$$

同样，算符

$$\rho(2) = \text{Tr}_1 \rho \quad (58)$$

的矩阵元为：

$$\langle v_p(2) | \rho(2) | v_{p'}(2) \rangle = \sum_n (\langle u_n(1) | \langle v_p(2) |) \rho(|u_n(1)\rangle |v_{p'}(2)\rangle) \quad (59)$$

为什么称这种运算为“取部分迹”呢？这是很容易理解的，因为 ρ 的(总)迹是

$$\text{Tr} \rho = \sum_n \sum_p (\langle u_n(1) | \langle v_p(2) |) \rho(|u_n(1)\rangle |v_p(2)\rangle) \quad (60)$$

(60)式和(56)式[或(59)式]的差别在于：对于部分迹，并不规定 n 等于 n' (或 p 等于 p')，我们只须对 p (或 n) 求和。此外，还有下列关系：

$$\text{Tr} \rho = \text{Tr}_1(\text{Tr}_2 \rho) = \text{Tr}_2(\text{Tr}_1 \rho) \quad (61)$$

因而，与 ρ 一样， $\rho(1)$ 和 $\rho(2)$ 两个算符的迹都等于 1；根据这两个算符的定义，我们可以证明两者都是厄密算符，我们还可以普遍地证明两者都具备密度算符所具备的全部性质（参看 § 4-b）。

现在假设 $A(1)$ 是空间 $\mathcal{E}(1)$ 中的一个可观察量，它在空间 \mathcal{E} 中的延伸算符是 $\tilde{A}(1) = A(1) \otimes I(2)$ ，利用(31)式，我们就可以得到迹的定义以及在基 $\{|u_n(1)\rangle, |v_p(1)\rangle\}$ 中的封闭性关系式；

$$\begin{aligned} \langle \tilde{A}(1) \rangle &= \text{Tr}(\rho \tilde{A}(1)) \\ &= \sum_n \sum_{n', p'} (\langle u_n(1) | \langle v_{p'}(2) |) \rho(|u_{n'}(1)\rangle |v_p(2)\rangle) \\ &\quad \times (\langle u_{n'}(1) | \langle v_{p'}(2) |) A(1) \otimes I(2) (|u_n(1)\rangle |v_p(2)\rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n, n', p, p'} (\langle u_n(1) | v_p(2) \rangle \rho | v_{n'}(1) \rangle | v_{p'}(2) \rangle) \\
 &\times \langle u_{n'}(1) | A(1) | u_n(1) \rangle \langle v_{p'}(2) | v_p(2) \rangle
 \end{aligned} \tag{62}$$

但是,

$$\langle v_{p'}(2) | v_p(2) \rangle = \delta_{p'p} \tag{63}$$

故可将(62)式写成下列形式:

$$\langle \tilde{A}(1) \rangle = \sum_{n, n'} [\sum_p \langle u_n(1) | v_p(2) | \rho | u_{n'}(1) \rangle v_p(2)] \langle u_{n'}(1) | A(1) | u_n(1) \rangle \tag{64}$$

此式右端括号中的量就是由(56)式定义的 $\rho(1)$ 的矩阵元, 故有

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{A}(1) \rangle &= \sum_{n, n'} \langle u_n(1) | \rho(1) | u_{n'}(1) \rangle \langle u_{n'}(1) | A(1) | u_n(1) \rangle \\
 &= \sum_n \langle u_n(1) | \rho(1) A(1) | u_n(1) \rangle \\
 &= \text{Tr}\{\rho(1) A(1)\}
 \end{aligned} \tag{65}$$

将这个结果和(31)式比较一下, 可以看出, 所有的平均值 $\langle \tilde{A}(1) \rangle$ 都可以用部分迹 $\rho(1)$ 计算出来, 好象只有体系(1)而其密度算符为 $\rho(1)$. 将我们对公式(17)所作的说明应用到这里, 便可以看出, 我们也可以用 $\rho(1)$ 算出只对体系(1)进行测量时每一个测量结果出现的几率.

附注:

- 在补充材料 D₍₁₎ 中, 我们已经看到, 如果总体系{(1)+(2)}的态不是乘积态, 就不可能给体系(1)[或体系(2)]指定一个态矢量. 现在我们看到, 密度算符是一个比态矢量简单得多的工具. 事实上, 在一切情况下[不论总体系是处于乘积态或非乘积态, 也不论是纯态情况或统计混合的情况], 因为可以取部分迹, 我们总可以给予体系(1)[或(2)]指定一个密度算符, 并可以用它去计算与孩子体系有关的一切物理预言.
- 即使 ρ 描述的是一个纯态($\text{Tr}\rho^2=1$), 一般说来, 取 ρ 的部分迹所得的密度算符 $\rho(1)$ 和 $\rho(2)$ 并不描述纯态; 用(56)式[或(59)式]可以验证 $\text{Tr}\{\rho^2(1)\}$ 一般不等于 1 [$\text{Tr}\{\rho^2(2)\}$ 的情况相同]; 这样, 我们就又从另一个角度看到了这一事实: 除总体系的态是一乘积态的情况之外, 一般说来, 不可能给体系(1)[或体系(2)]指定一个态矢量.
- 如果总体系的态是一个乘积态:

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle |\chi(2)\rangle \tag{66}$$

我们立即可以证明, 对应的密度算符可以写作:

$$\rho = \sigma(1) \otimes \tau(2) \tag{67}$$

其中

$$\begin{aligned}
 \sigma(1) &= |\varphi(1)\rangle \langle \varphi(1)| \\
 \tau(2) &= |\chi(2)\rangle \langle \chi(2)|
 \end{aligned} \tag{68}$$

更普遍一些, 我们还可以考虑总体系的这样一些态, 即其对应的密度算符 ρ 可以象(67)式那样分解为因子[$\sigma(1)$ 和 $\tau(2)$ 可以对应于纯态, 也可以对应于态的统计混合]. 取部分迹便可得到:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}_2\{\sigma(1) \otimes \tau(2)\} &= \sigma(1) \\
 \text{Tr}_1\{\sigma(1) \otimes \tau(2)\} &= \tau(2)
 \end{aligned} \tag{69}$$

因此, 象(67)那样的式子表示体系(1)和体系(2)的简单并列, 前者由密度算符 $\sigma(1)$ 所描述, 后者由密度算符 $\tau(2)$ 所描述.

(iv) 从一个任意的[即不能象(67)式那样分解为因子的]密度算符 ρ 出发, 我们先算出 $\rho(1)=\text{Tr}_2\rho$ 和 $\rho(2)=\text{Tr}_1\rho$, 再用它们构成下列的张量积:

$$\rho'=\rho(1)\otimes\rho(2) \quad (70)$$

现在的情况和附注(iii)中考虑过的情况不一样, 一般说来, ρ' 不同于 ρ . 因此, 如果密度算符不能象(67)那样分解, 那么在体系(1)和(2)之间便存在某种“相互联系”, 而这种联系不再包含在公式(70)的算符 ρ' 中.

(v) 如果总体系的演变由方程(36)描述, 那么一般说来, 便不可能找到一个只与体系(1)有关系的哈密顿算符, 并用它来写出关于 $\rho(1)$ 的类似的方程. 通过 ρ 来定义每一时刻的 $\rho(1)$ 是容易的, 但要描述 $\rho(1)$ 的演变就困难得多.

参考文献和阅读建议:

Fano 的文章(2.31)和 Ter Haar 的文章(2.32). 密度算符在弛豫现象研究中的应用: Abragam(14.1)第 VIII 章; Slichter (14.2), 第 5 章; Sargent, Scully 和 Lamb (15.5)第 VII 章.

补充材料 F_{III}

演变算符

1. 一般性质

2. 保守系的情况

在第三章的§D-1-b 中, 我们已经看到, 从 $|\psi(t_0)\rangle$ (初始时刻 t_0 的态矢量)到 $|\psi(t)\rangle$ (任意时刻的态矢量)的变换是线性的, 因而存在着一个线性算符 $U(t, t_0)$, 它使得

$$|\psi(t)\rangle=U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (1)$$

我们把 $U(t, t_0)$ 叫做体系的演变算符, 在这篇材料里将研究它的一些主要性质.

1. 一般性质

由于 $|\psi(t_0)\rangle$ 是任意右矢, 故首先就从(1)式得到:

$$U(t, t_0)=1 \quad (2)$$

此外, 将(1)式代入薛定谔方程, 又得到:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle=H(t)U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (3)$$

同样, 因为 $|\psi(t_0)\rangle$ 是任意的, 从上式可得:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0)=H(t)U(t, t_0) \quad (4)$$

一阶微分方程(4), 连同初始条件(2), 就完全确定了 $U(t, t_0)$. 此外, 我们注意到(2)式和(4)式还可以合并成一个积分方程:

$$U(t, t_0)=1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t H(t')U(t', t_0)dt' \quad (5)$$

现在把 $U(t, t_0)$ 中的参量 t_0 看作和 t 一样的变量 t' ; 于是, 我们可将(1)式写成下列形式:

$$|\psi(t)\rangle=U(t, t')|\psi(t')\rangle \quad (6)$$

但是 $|\psi(t')\rangle$ 本身又可以从同一类型的公式得出:

$$|\psi(t')\rangle = U(t', t'') |\psi(t'')\rangle \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式, 得:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t') U(t', t'') |\psi(t'')\rangle \quad (8)$$

但是 $|\psi(t)\rangle = U(t, t'') |\psi(t'')\rangle$, 由于 $|\psi(t'')\rangle$ 是任意的, 由此得出:

$$U(t, t'') = U(t, t') U(t', t'') \quad (9)$$

很容易将此式推广为:

$$U(t_n, t_1) = U(t_n, t_{n-1}) \cdots U(t_3, t_2) U(t_2, t_1) \quad (10)$$

其中的 t_1, t_2, \dots, t_n 都是任意的。如果假设 $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n$, 那么公式(10)可以得到一个简单的解释, 即要从 t_1 过渡到 t_n , 体系将顺次先从 t_1 过渡到 t_2 , 再从 t_2 过渡到 t_3, \dots , 最后从 t_{n-1} 过渡到 t_n 。

在(9)式中令 $t'' = t$, 并结合(2)式, 便得到:

$$I = U(t, t') U(t', t) \quad (11)$$

将 t 与 t' 对调后, 又有

$$I = U(t', t) U(t, t') \quad (12)$$

于是, 我们得到:

$$U(t', t) = U^{-1}(t, t') \quad (13)$$

现在我们来计算在两个无限靠近的时刻之间的演变算符。为此, 将薛定谔方程写成下列形式:

$$\begin{aligned} d|\psi(t)\rangle &= |\psi(t + dt)\rangle - |\psi(t)\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle dt \end{aligned} \quad (14)$$

这就是:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left[I - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right] |\psi(t)\rangle \quad (15)$$

于是, 利用 $U(t + dt, t)$ 的定义, 我们便得到

$$U(t + dt, t) = I - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \quad (16)$$

$U(t + dt, t)$ 叫做无限小演变算符。由于 $H(t)$ 是厄密算符, 故 $U(t + dt, t)$ 是一个幺正算符(参考补充材料 C_{II} 的 § 3)。由此推知, $U(t, t')$ 也是幺正算符, 这是因为, 我们可以将区间 $[t, t']$ 分割为极多的无限小区间; 公式(10)表明 $U(t, t')$ 是若干个幺正算符的乘积, 因而它自己也是幺正算符。此后, 我们就可以将(13)式写成下列形式:

$$U(t, t') = U^{-1}(t, t') = U(t', t) \quad (17)$$

至于说 $U(t, t')$ 是一种幺正变换, 那就不足为奇了; 因为这就是说, 这种变换使受它作用的矢量的模保持不变。事实上, 在第三章(参看§D-1-c)中我们已经看到, 态矢量的模是不随时间而变的。

2. 保守系的情况

如果 H 与时间无关, 便不难将方程(4)积分, 考虑到初始条件(2), 便得到:

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \quad (18)$$

我们可以就这个公式直接验证在 §1 中列举过的演变算符的全部性质。

利用(18)式很容易从第三章的(D-52)式过渡到(D-54)式；实际上，只要将算符 $U(t, t_0)$ 应用到(D-52)式两端，并注意 $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ 是 H 的本征矢，属于本征值 E_n ，便有

$$\begin{aligned} U(t, t_0)|\varphi_{n,\tau}\rangle &= e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

附注：

(i) 若 H 依赖于时间，我们也许会通过与公式(18)类比而认为演变算符是由下式定义的算符

$$V(t, t_0) = e^{-i \int_{t_0}^t H(t') dt'} \quad (20)$$

其实不然，这是因为形如 $e^{F(t)}$ 的算符的导数一般并不等于 $F'(t)e^{F(t)}$ （参看补充材料 B₁₁ 的 § 5-c）：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} V(t, t_0) \neq H(t)V(t, t_0) \quad (21)$$

(ii) 让我们再回到在第三章 § E-1-b 中讨论过的实验。正如我们已指出的那样 [§ E-1-b-β 的附注(ii)]，并不一定要假设对可观察量 A, B 及 C 的测量在时间上是一个紧接着一个进行的。如果在前后两次测量之间，体系的状态及有所变化，那么，利用演变算符就很容易顾及态矢量的变化。如果对 A, B, C 进行测量的时刻分别为 t_0, t_1, t_2 ，我们就可以将(E-15)式及(E-17)式分别换为：

$$\mathcal{D}_a(c) = |\langle v_c | U(t_2, t_0) | u_a \rangle|^2 \quad (22)$$

$$\mathcal{D}_a(b, c) = |\langle v_c | U(t_2, t_1) | w_b \rangle|^2 |\langle w_b | U(t_1, t_0) | u_a \rangle|^2 \quad (23)$$

利用(9)式，我们便有：

$$\begin{aligned} \langle v_c | U(t_2, t_0) | u_a \rangle &= \langle v_c | U(t_2, t_1) U(t_1, t_0) | u_a \rangle \\ &= \sum_b \langle v_c | U(t_2, t_1) | w_b \rangle \langle w_b | U(t_1, t_0) | u_a \rangle \end{aligned} \quad (24)$$

将(24)式代入(22)式，就可以看出，如同在(E-21)式中一样， $\mathcal{D}_a(c)$ 并不等于 $\sum_b \mathcal{D}_a(b, c)$ 。

参考文献和阅读建议：

演变算符在碰撞理论和含时微扰理论中都很重要，可分别参看第 VIII 章和第 XIII 章中介绍的文献。

补充材料 G_{III}

薛定谔绘景与海森伯绘景

我们在第三章建立的理论体系中，与体系的可观察量对应的，一般都是与时间无关的算符（参看第三章 § D-1-d），例如，粒子的位置算符、动量算符及动能算符都是不依赖于时间的。体系的演变完全包含在态矢量 $|\psi(t)\rangle$ [在这里将它记作 $|\psi_s(t)\rangle$ ，理由见后] 的演变中，而且这种演变可以用薛定谔方程求得。因此，我们称这种绘景为薛定谔绘景。

可是我们知道，量子力学的一切预言（几率、平均值）都可以表为左矢和右矢的标量积的函数，或者表为算符的矩阵元的函数；而且，如同我们在补充材料 C_{II} 中所看到的那样，当我们对有关的右矢和算符进行同一种幺正变换时，这些量都是不变量。我们可以选择这样一种变换，使得右矢 $|\psi_s(t)\rangle$ 的变换式成为一个与时间无关的右矢；当然，上面提到过的那些可观察量经过这样

的变换将依赖于时间了。这样我们便得到了海森伯绘景。

为了区别这两种绘景，在这篇材料中，我们始终给肯定描绘景中的右矢和算符加上下标 S ，而在海森伯绘景中则采用下标 H 。（由于本书只在这篇材料里论述第二种绘景，所以在各章的正文和其他补充材料中，就没有必要再使用下标 S ）。

t 时刻的态矢量 $|\psi_s(t)\rangle$ ，由下列关系表示为 $|\psi_s(t_0)\rangle$ 的函数

$$|\psi_s(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi_s(t_0)\rangle \quad (1)$$

式中 $U(t, t_0)$ 是演变算符（参看补充材料 F_{III}）。由于 $U(t, t_0)$ 是一个么正算符，故要使变换后的右矢 $|\psi_H\rangle$ 是恒定的，只需施行算符 $U^\dagger(t, t_0)$ 所表示的么正变换：

$$\begin{aligned} |\psi_H\rangle &= U^\dagger(t, t_0) |\psi_s(t)\rangle \\ &= U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) |\psi_s(t_0)\rangle \\ &= |\psi_s(t_0)\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

可见，在海森伯绘景中，恒定不变的态矢量就是在 t_0 这个时刻的 $|\psi_s(t_0)\rangle$ 。

算符 $A_s(t)$ 的变换式 $A_H(t)$ ，则由下式给出（补充材料 G_{II} 的 § 2）：

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A_s(t) U(t, t_0) \quad (3)$$

正如在上面我们已指出的那样， $A_H(t)$ 一般是依赖于时间的，即使 A_s 并不依赖于时间。

可是，有一个重要的特例，就是如果 A_s 与时间无关，则 A_H 也与时间无关的情况；也就是体系为保守系 (H_s 不依赖于时间) 而且 A_s 与 H_s 可对易的情况（即 A_s 是一个运动常量，参看第三章 § D-2-c）；在这种情况下，我们有：

$$U(t, t_0) = e^{-iH_s(t-t_0)/\hbar} \quad (4)$$

如果算符 A_s 与 H_s 对易，则它也与 $U(t, t_0)$ 对易（参看补充材料 B_{II} 的 § 4-c），从而

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) A_s(t) U(t, t_0) \quad (5)$$

因此，在这种情况下，算符 A_s 和 A_H 其实是相等的（特别是 $H_s = H_H$ ，故哈密顿算符的下标 S 或 H 其实已无必要）；由于它们都不依赖于时间，于是我们再次看出，它们对应于运动常量。

假设 $A_s(t)$ 是任意的，我们来研究算符 $A_H(t)$ 的演变。利用补充材料 F_{III} 中的(4)式及其伴式，可以得到：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_H(t) &= -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) H_s(t) A_s(t) U(t, t_0) + U^\dagger(t, t_0) \frac{dA_s(t)}{dt} U(t, t_0) \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) A_s(t) H_s(t) U(t, t_0) \end{aligned} \quad (6)$$

我们在这个式的第—项和最后一项中，在 A_s 和 H_s 之间，插入一个相当于恒等算符的乘积 $U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0)$ [补充材料 F_{III} 的公式(17)]，而得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_H(t) &= -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) H_s(t) U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) A_s(t) U(t, t_0) \\ &\quad + U^\dagger(t, t_0) \frac{dA_s(t)}{dt} U(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) A_s(t) U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) H_s(t) U(t, t_0) \end{aligned} \quad (7)$$

再根据定义式(3)，最后我们得到：

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = [A_H(t), H_H(t)] + i\hbar \left(\frac{d}{dt} A_S(t) \right)_H \quad (8)$$

附注:

- (i) 从历史上看, 第一种绘景是薛定谔创立的(他根据这种绘景导出了以他的名字命名的方程), 第二种绘景则是海森伯创立的(他推算了表示各种算符 $A_H(t)$ 的矩阵随时间的演变, 由此出现了“矩阵力学”这个名称). 以后, 人们才证明了这两种表述方式是等价的.
- (ii) 利用(8)式, 我们可以直接得到第三章的方程(D-27). 由于

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi_H | A_H(t) | \psi_H \rangle \quad (9)$$

因此, 我们也可以在海森伯绘景中计算平均值 $\langle A \rangle(t) = \langle \psi_S(t) | A_S(t) | \psi_S(t) \rangle$ 随时间的变化. 在(9)式右端, 只有 $A_H(t)$ 依赖于时间, 故只要计算导数就可以直接得出(D-27)式. 但要注意, 方程(8)不是表示两个平均值(即算符的两个矩阵元)彼此相等, 而是表示两个算符彼此相等, 因此它就比(D-27)式更为普遍.

- (iii) 如果我们所研究的体系只是一个受到势场作用的质量为 m 的粒子, 则方程(8)将变得非常简单. 在这种情况下(只考虑一维问题), 我们有:

$$H_S(t) = \frac{P_S^2}{2m} + V(X_S, t) \quad (10)$$

因而[参看补充材料 C₁₁ 的公式(35)]:

$$H_H(t) = \frac{P_H^2}{2m} + V(X_H, t) \quad (11)$$

将(11)式代入(8)式, 并注意到 $[X_H, P_H] = [X_S, P_S] = i\hbar$, 仿照第三章 § D-1-d 的推证, 便得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_H(t) &= \frac{1}{m} P_H(t) \\ \frac{d}{dt} P_H(t) &= -\frac{\partial V(X_H, t)}{\partial X} \end{aligned} \quad (12)$$

这些方程推广了厄任费斯脱定理[参看第三章的(D-34)和(D-35)式]; 它们类似于表示经典量 x 和 p 的演变的那些方程[参看第三章的(D-36-a)和(D-36-b)式]. 因此, 海森伯绘景的一个优点就是在这种绘景中方程的形式与经典力学方程的形式相似.

参考文献和阅读建议:

关于相互作用绘景: Messiah(1.17)第VIII章§14; Schiff(1.18), § 24; Merzbacher(1.16)第18章§ 7.

补充材料 H₁₁₁**规范不变性**

1. 问题的梗概: 电磁场的标势和矢势; 规范的概念
2. 经典力学中的规范不变性
 - a. 牛顿方程
 - b. 哈密顿表述形式
 - a. 体系的力学变量和它们的演变
 - b. “真实的物理量”和“非物理量”
3. 量子力学中的规范不变性
 - a. 量子化规则
 - b. 矢量的么正变换; 薛定谔方程的形式不变性
 - a. 么正算符 $T_f(t)$

- β . 态矢量随时间的演变
- \mathbf{c} . 规范变换中物理预言的不变性
 - α . 可观察量的行为
 - β . 测量某一真实物理量时各种可能结果出现的几率
 - γ . 几率密度和几率流

I. 问题的梗概: 电磁场的标势和矢势; 规范的概念

我们考虑一个电磁场, 每一时刻它在空间每一点的性质由电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和磁场 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 描述; $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 满足麦克斯韦方程组, 故它们并不是彼此无关的。我们可以引入标势 $U(\mathbf{r}, t)$ 和矢势 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 来代替这两个矢量场, 这两个势满足下列关系式:

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (1)$$

根据麦克斯韦方程组, 可以证明(参看附录 III 的 § 4-b- α) $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 这两个函数一定存在, 利用它们可将 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 表示为(1)式的形式。因此, 所有的电磁场都可用标势和矢势来描述。但是, 由给定的 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 却不能唯一地确定 $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 。实际上, 很容易证明, 如果我们已经得到 $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 的一组可能值, 那么通过下列变换:

$$\begin{aligned} U'(\mathbf{r}, t) &= U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} X(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla X(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

[其中 $X(\mathbf{r}, t)$ 是 \mathbf{r} 和 t 的任意函数], 就可以得到描述同一电磁场的另外两个势 $U'(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t)$ 。为了看出这一点, 只须在(1)式中用 $U'(\mathbf{r}, t)$ 代替 $U(\mathbf{r}, t)$, 用 $\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t)$ 代替 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, 再证明 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 并无变化。此外, 还可以证明, (2)式给出了一个特定电磁场的一切可能的标势和矢势。

当我们选择了一组特定的势来描述一个电磁场时, 我们就说已经实现了一种规范的选择。正如刚才提到过的, 用 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 表征的同一电磁场, 可以用无穷多种不同的规范来描述。当我们将一种规范改成另一种规范时, 就说我们进行了一次规范变换。

在物理学中常有这样的事: 一个体系的运动方程组不是包含场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, 而是包含势 $U(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 。在第三章 § B-5-b 中, 在列出受电磁场作用的电荷为 q 的粒子的薛定谔方程时, 我们已经见到这样的例子[参看这一章的(B-48)式]。于是就出现了这样一个问题: 我们的理论所预见的物理结果是只依赖于空间各点的场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 的值呢, 还是不仅如此, 同时又依赖于列出方程组所使用的规范呢? 如果后一种情况属实, 那么, 很明显, 为了使我们的理论有意义, 就必须明确在哪一种规范中场方程组才是有效的。

这篇材料的目的就是要回答这个问题。我们将会看到, 无论是在经典力学中(§ 2), 还是在量子力学中(§ 3), 当我们进行规范变换时, 物理结果并不会受到修正, 这就是说, 标势和矢势可以看做运算工具, 实际上需要考虑的仅仅是空间各点的电场和磁场的值。这个结论可以表述为: 经典力学和量子力学都具有规范不变性。

2. 经典力学中的规范不变性

a. 牛顿方程

在经典力学中,一个电荷为 q 、质量为 m 的粒子①在电磁场中的运动可由它所受的力 \mathbf{f} 来计算。这个力由洛伦兹公式给出:

$$\mathbf{f} = q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (3)$$

其中的 \mathbf{v} 是粒子的速度。为了得到能够据以计算粒子在任意时刻 t 的位置 $\mathbf{r}(t)$ 的运动方程,我们将上式代入动力学的基本方程(牛顿方程):

$$m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}(t) = \mathbf{f} \quad (4)$$

在这样的表述方式中,计算只涉及电场和磁场的值,因此,没有规范不变性的问题。

b. 哈密顿表述形式

我们也可以不采用前一段的表述方式,而采用其他的运动方程,即哈密顿·雅科毕方程。不难证明(参看附录 III),这种方程完全等价于牛顿方程。但是,在第三章中,我们正是根据哈密顿理论将物理体系量子化的,因此研究一下在这套理论中怎样出现规范变换是很有意义的。虽然牛顿方程不包含标势和矢势,但要写出哈密顿方程组,它们却是不可缺少的。因此在后面这种表述中规范不变性就不很明显了。

c. 体系的力学变量和它们的演变

要研究在(3)式的洛伦兹力作用下粒子的运动,可以利用拉氏函数②:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - q[U(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] \quad (5)$$

这个式子可以用来算出 \mathbf{p} ,结果为:

$$\mathbf{p} = \nabla_{\mathbf{v}} \mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

现在,我们便可引入哈密顿函数,其表达式为:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + qU(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

在哈密顿表述形式中,粒子在某一指定时刻的状态是由它的位置 \mathbf{r} 和动量 \mathbf{p} 来确定的(这两个量叫做基本的力学变量),而不是象上面的 § a(以及拉氏理论)中那样由它的位置和速度来表示。此外,不可将动量 \mathbf{p} (位置 \mathbf{r} 的共轭动量)和机械动量 π 混为一谈。

$$\pi = m\mathbf{v} \quad (8)$$

这两个量是不一样的,因为,根据(6)式:

$$\pi = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (9)$$

只要知道了 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} ,就可以用这个公式去计算任何时刻的机械动量(以及速度)。同样,与粒子相关的其他一切物理量(动能、角动量等等),在哈密顿表述形式中都可以表示为基本力学变量 \mathbf{r} 和

①为简单起见,在这篇材料的推证中,假设所要研究的体系是由一个粒子构成的,但这里的推证不难推广到在电磁场作用下的、由多个粒子构成的复杂体系。

②这里只引用而不证明在附录 III 中建立的分析力学的一些结果。

p(或许还有时间)的函数.

所研究的体系随时间的演变则遵从哈密顿方程组:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\mathbf{r}(t) = \nabla_{\mathbf{p}}\mathcal{H}[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t] \\ \frac{d}{dt}\mathbf{p}(t) = -\nabla_{\mathbf{r}}\mathcal{H}[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t] \end{cases} \quad (10)$$

这里的 \mathcal{H} 就是(7)式中写出的 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的函数. 如果知道了基本力学变量在初始时刻的值, 由这个方程组就可以算出它们在任意时刻的值.

要列出方程组(10), 就必须选用一种规范 \mathcal{J} , 即描述电磁场的一对势函数 $(U(\mathbf{r}, t), \mathbf{A}(\mathbf{r}, t))$. 如果不用这种规范 \mathcal{J} , 而换成另一种规范 \mathcal{J}' , \mathcal{J}' 由另外两个势 $U'(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t)$ 表征, 但它描述的是同一电磁场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, 结果会怎样呢? 在规范 \mathcal{J}' 中我们把与粒子运动有关的力学量都加上撇号, 以资区别. 在 § a 中我们已经指出, 牛顿方程表明, 不论在什么时刻, 位置 \mathbf{r} 和速度 \mathbf{v} 的值都与规范无关, 故有

$$\begin{cases} \mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) \\ \pi'(t) = \pi(t) \end{cases} \quad (11-a)$$

$$(11-b)$$

但据(9)式

$$\begin{cases} \pi(t) = \mathbf{p}(t) - q\mathbf{A}[\mathbf{r}(t), t] \\ \pi'(t) = \mathbf{p}'(t) - q\mathbf{A}'[\mathbf{r}'(t), t] \end{cases} \quad (12)$$

由此可见, 在规范 \mathcal{J} 与 \mathcal{J}' 中, 动量 \mathbf{p} 与 \mathbf{p}' 的值是不一样的, 它们应满足下式:

$$\mathbf{p}'(t) - q\mathbf{A}'[\mathbf{r}'(t), t] = \mathbf{p}(t) - q\mathbf{A}[\mathbf{r}(t), t] \quad (13)$$

如果 $\chi(\mathbf{r}, t)$ 是在公式(2)中用来实现从规范 \mathcal{J} 到 \mathcal{J}' 的变换的那个函数, 那么进行规范变换时, 基本力学变量应按下列关系变换:

$$\begin{cases} \mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{p}'(t) = \mathbf{p}(t) + q\nabla\chi[\mathbf{r}(t), t] \end{cases} \quad (14-a)$$

$$(14-b)$$

这就是说, 在哈密顿表述形式中, 描述某种运动的力学变量在任何时刻的值都依赖于我们所选用的规范 \mathcal{J} . 这个结论并不奇怪, 因为从(7)和式(10)式可以看出, 标势和矢势都明显地出现在表示位置和动量的演变的方程中.

β. “真实的物理量”和“非物理量”

(i) 定义

刚才我们看到, 譬如在(14)式中, 与粒子有关的量可以区别为两类: 一类如 \mathbf{r} 和 π , 不论在什么规范中, 它们在每一时刻的值都一样; 另一类, 如 \mathbf{p} , 它们的值依赖于我们所选用的规范. 因而我们要提出下述的普遍定义:

所研究的体系的**真实物理量**是这样一些量, 它们在任意时刻的值(就体系的某一特定运动而言)都不依赖于用以描述电磁场的规范.

非物理量则是这样一些量, 进行规范变换时, 它们的值要受到修正. 因此, 这一类型, 如同标势和矢势一样, 表现为一种计算工具, 而不是实际上可观察的量.

于是发生了这样一个问题，在哈密顿表述形式中，与一个体系相关的所有的量都表现为基本力学变量 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的函数，那么怎样判断这样一个函数是否对应于真实的物理量呢？

(ii) 真实物理量的特征关系

首先，我们假设在规范 \mathcal{S} 中，与一个粒子相关的量是由 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} （它们也可能依赖于时间）的一个函数来描述，我们将它记作 $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ 。如果在另一种规范 \mathcal{S}' 中这个量对于同样的函数 $\mathcal{G}(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; t)$ 我们立即可以断言它不是一个真实的物理量[函数 \mathcal{G} 只依赖于 \mathbf{r} 而不依赖于 \mathbf{p} 这一特例除外；见方程(14)]。实际上，由于动量在两种规范 \mathcal{S} 和 \mathcal{S}' 中是不相同的，函数 \mathcal{G} 的值显然也不相同。

因此，为了得到与一个体系相关的真实物理量，我们应该考虑其形式随规范而异的函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ [这正是我们给函数加下标 \mathcal{S} 的原因]。我们已经见过这种函数的一个例子：机械动量 π 通过矢势 \mathbf{A} 而成为 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的函数[见(9)式]，这个函数在两种不同的规范 \mathcal{S} 和 \mathcal{S}' 中是不同的，这就是说它具有 $\pi_{\mathcal{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ 的形式。于是第(i)段中的定义暗示我们，函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ 所描述的量为真实物理量的条件是：

$$\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t] = \mathcal{G}_{\mathcal{S}'}[\mathbf{r}'(t), \mathbf{p}'(t); t] \quad (15)$$

其中 $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{p}(t)$ 是位置和动量在规范 \mathcal{S} 中的值； $\mathbf{r}'(t)$ 和 $\mathbf{p}'(t)$ 是它们在规范 \mathcal{S}' 中的值。若将(14)式代入(15)式，便得到：

$$\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t] = \mathcal{G}_{\mathcal{S}'}[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t) + q\nabla X(\mathbf{r}(t); t); t] \quad (16)$$

这个等式在任意时刻 t ，对于体系的一切可能的运动都必须得到满足。由于将 t 固定时，我们可以独立地选择位置和动量的值，所以(16)式两端事实上必须是 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的同样的函数，可将它写作：

$$\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t] = \mathcal{G}_{\mathcal{S}'}[\mathbf{r}, \mathbf{p} + q\nabla X(\mathbf{r}, t); t] \quad (17)$$

这个关系式就是与真实物理量相联系的函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ 的特征。这就是说，假若我们来考虑规范 \mathcal{S}' 中的函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}'}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ ，如果将其中的 \mathbf{p} 换成 $\mathbf{p} + q\nabla X(\mathbf{r}, t)$ [根据(2)式，从规范 \mathcal{S} 到规范 \mathcal{S}' 的过渡由 $X(\mathbf{r}, t)$ 确定]，由此得到的 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的新函数应该与 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ 全同；如若不然，我们所考查的函数所对应的量便不是一个真实的物理量。

(iii) 例子

我们举几个描述真实物理量的函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ 的例子。这样的例子我们已经见到过两个：一个是位置，一个是机械动量。前者就是 \mathbf{r} 本身，后者是：

$$\pi_{\mathcal{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (18)$$

由于(11)式已经表明 \mathbf{r} 和 π 是真实的物理量，我们立即可以断定(17)式为对应的函数所满足。

但是，为了熟悉这个关系式的使用，我们还是直接验证一下。关于 \mathbf{r} ，我们所涉及的函数与 \mathbf{p} 无关，而且它的形式又与规范无关^①，这便直接导至(17)式。关于 π ，(18)式给出：

$$\pi_{\mathcal{S}'}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

^① 此外，不难普遍地证明，任何函数 $\mathcal{G}(\mathbf{r}, t)$ ，如果它只依赖于 \mathbf{r} （可能还有 t ），而且不论选用哪一种规范 \mathcal{S} ，它的形式都一样，那么，它所描述的一定是真实物理量。

在这个函数中将 \mathbf{p} 换成 $\mathbf{p} - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}, t)$, 便得到

$$\mathbf{p} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}, t) - q\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (20)$$

这个结果正是 $\pi_J(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$; 可见(17)式是得以满足的。

属于真实物理量的, 还有动能

$$\nu_J(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = -\frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 \quad (21)$$

以及机械动量相对于坐标原点的矩:

$$\lambda_J(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \mathbf{r} \times [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] \quad (22)$$

一般地说, 只要 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的函数具有如下的形式

$$\mathcal{L}_J(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = F[\mathbf{r}, \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] \quad (23)$$

(此处 F 是一个函数其形式与所选择的规范无关), 那么, 我们就得到一个真实的物理量^①; 这个结果在物理上是令人满意的, 因为(23)式表明, 这个量所取的值可以得自 \mathbf{r} 和 π 的值, 而我们知道这两个量是与规范无关的。

我们再列举几个描述非真实物理量的函数的例子。除动量 \mathbf{p} 以外, 还可以举出函数

$$\mathcal{E}(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (24)$$

[不要将它同(21)式中的动能混为一谈]; 更普遍地说, 还有只依赖于 \mathbf{p} 的(可能也依赖于时间 t 的)一切函数。类似地, 角动量

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (25)$$

也应看作是非真实的物理量。最后, 我们再举出经典的哈密顿函数, 按照(7)式, 它是两部分之和, 一部分是动能 $\nu_J(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 它是真实的物理量, 另一部分是势能 qU [严格说来, 应当将它写作与规范有关的函数 $U_J(\mathbf{r}, t)$ 的形式], 它却不是真实的物理量, 因为它在空间每一点的值随规范的不同而不同。

3. 量子力学中的规范不变性

在第三章中, 我们曾从经典力学的哈密顿表述形式出发引入了量子力学的假定。在经典力学中, 因为有牛顿方程, 规范不变性的问题比较容易解决, 在量子力学表述形式中这个问题是否会更加复杂呢? 现在的问题是: 第三章中的那些假定是在任意一种规范 \mathcal{N} 中都成立呢, 还是只在某种特定的规范中才成立?

为了回答这个问题, 我们可以参照前一段的结果。遵照同样的步骤进行推证, 我们将会看到, 在经典的哈密顿表述形式中和在量子力学的表述形式中, 规范变换的结果是非常相似的。这样一来, 我们就可以建立量子力学中的规范不变性。

为此, 我们首先考察(§ a)在两种不同规范中以同样的方式应用量子化规则得到的结果。然后(§ b), 我们将会看到, 以经典力学中进行规范变换时力学量的值一般都将改变一样, 应该用一

^① 我们还可以构成与真实物理量有关的其它一些函数。它们对于势的依赖关系比(23)式中的更为复杂(例如粒子的速度与粒子所在处的电场的标量积)。

一个随规范而变的数学的态矢量 $|\psi\rangle$ 去描述一个给定的物理体系，从一种规范 \mathcal{J} 中的态矢量过渡到另一种规范 \mathcal{J}' 中的态矢量，要由么正变换来实现；但薛定谔方程的形式则永远保持不变（正如在经典力学中哈密顿方程的形式保持不变一样）。最后，我们考察在规范变换下与体系相联系的诸可观察量的行为（§ 6）。我们将会看到，态矢量和可观察量同时受到的修正将使得量子力学的物理内容与所选用的规范无关。证明了几率密度和几率流具有规范不变性，我们就可以具体证明这个结论。

a. 量子化规则

一个（无自旋）粒子的态空间永远是 \mathbb{C}^n 。但是，在得到了上面的 § 2 的结果之后，我们显然会预料到，与某一个量相联系的算符在两种规范中可能是不一样的；因此，我们给算符附以下标 \mathcal{J} 。

按照量子化规则，对应于粒子的位置 \mathbf{r} 与动量 \mathbf{p} 的算符是在空间 $\mathbb{E}_\mathcal{J}$ 中起作用的 \mathbf{R} 与 \mathbf{P} ，它们应满足下列关系：

$$[X, P_x] = [Y, P_y] = [Z, P_z] = i\hbar \quad (26)$$

[\mathbf{R} 的分量与 \mathbf{P} 的分量之间的所有其他对易子都等于零]。在 $\langle \cdot | \mathbf{r} \rangle$ 表象中，算符 \mathbf{R} 的作用相当于用 \mathbf{r} 去倍乘， \mathbf{P} 的作用相当于微分算符 $\frac{\hbar}{i}\nabla$ 的作用。这些规则在任何规范中都一样。因此，我们可以写：

$$\mathbf{R}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{R}_{\mathcal{J}} \quad (27-a)$$

$$\mathbf{P}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{P}_{\mathcal{J}} \quad (27-b)$$

这两个等式表明，对于观察算符 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 来说，下标 \mathcal{J} 可以取消，因此以后我们不再写这个下标。

与粒子有关的所有其他的量都可以利用上面的结果实现量子化：在一种给定的规范中，先取所要研究的那个量的经典表达式，它是 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的一个函数，然后在这个函数中（必要时可先进行对称化）用算符 \mathbf{R} 代替 \mathbf{r} ，用算符 \mathbf{P} 代替 \mathbf{p} ；这样得到的算符便在我们所选用的规范中描述上面所说的那个量。试看几个例子：

由 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 得到的角动量算符在任何规范中都一样：

$$\mathbf{L}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{L}_{\mathcal{J}} \quad (28)$$

与上例相反，与机械动量相联系的算符则依赖于所选用的规范。在规范 \mathcal{J} 中它由下式给出：

$$\Pi_{\mathcal{J}} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \quad (29)$$

若改变规范，则上式变为：

$$\Pi_{\mathcal{J}'} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}'(\mathbf{R}, t) \quad (30)$$

它在空间 $\mathbb{E}_{\mathcal{J}'}$ 中的作用与 $\Pi_{\mathcal{J}}$ 的作用不同，因为：

$$\Pi_{\mathcal{J}'} = \Pi_{\mathcal{J}} - q\nabla A(\mathbf{R}, t) \quad (31)$$

同样，描述机械动量矩的算符^①

$$\Delta_{\mathcal{J}} = \mathbf{R} \times \Pi_{\mathcal{J}} = \mathbf{R} \times [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)] \quad (32)$$

明显地含有我们所选用的矢势。

^① 利用 \mathbf{R} 和 $\Pi_{\mathcal{J}}$ 之间的那些对易关系可以证明，(32) 式不需对称化。

最后,从公式(7)可以得到哈密顿算符:

$$H_{\mathcal{J}} = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + qU(\mathbf{R}, t) \quad (33)$$

显然易见,在别的规范中它将变成另一个算符,因为

$$H_{\mathcal{J}'} = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}'(\mathbf{R}, t)]^2 + qU'(\mathbf{R}, t) \neq H_{\mathcal{J}} \quad (34)$$

b. 态矢量的么正变换,薛定谔方程的形式不变性

a. 么正算符 $T_x(t)$

在经典力学中,我们将两种不同的规范 \mathcal{J} 和 \mathcal{J}' 中的基本力学变量的值记作 $(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$ 和 $(\mathbf{r}'(t), \mathbf{p}'(t))$, 它们描述粒子在这两种规范中的态。在量子力学中,我们将两种规范中的态矢量记作 $|\psi(t)\rangle$ 和 $|\psi'(t)\rangle$; 因而,与(14)式类似的关系式便由平均值之间的关系来表示:

$$\langle \psi'(t) | \mathbf{R}_{\mathcal{J}'} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{R}_{\mathcal{J}} | \psi(t) \rangle \quad (35-a)$$

$$\langle \psi'(t) | \mathbf{P}_{\mathcal{J}'} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{P}_{\mathcal{J}} + q\nabla\chi(\mathbf{R}, t) | \psi(t) \rangle \quad (35-b)$$

利用(27)式,可立即看出,仅当 $|\psi(t)\rangle$ 和 $|\psi'(t)\rangle$ 是两个互异的右矢时,这些关系才可能成立。因此,我们应该找出一个可以从 $|\psi(t)\rangle$ 得到 $|\psi'(t)\rangle$ 的么正变换 $T_x(t)$, 即:

$$|\psi'(t)\rangle = T_x(t) |\psi(t)\rangle \quad (36-a)$$

$$T_x^\dagger(t) T_x(t) = T_x(t) T_x^\dagger(t) = 1 \quad (36-b)$$

考虑到(27)式,可以看出,(35)式对任意的 $|\psi(t)\rangle$ 都可以满足的条件是:

$$\{T_x^\dagger(t) \mathbf{R} T_x(t) = \mathbf{R} \quad (37-a)$$

$$\{T_x^\dagger(t) \mathbf{P} T_x(t) = \mathbf{P} + q\nabla\chi(\mathbf{R}, t) \quad (37-b)$$

用 $T_x(t)$ 左乘(37-a)式,便有:

$$\mathbf{R} T_x(t) = T_x(t) \mathbf{R} \quad (38)$$

这就是说,我们要找的么正算符与 \mathbf{R} 的三个分量是对易的,因此,可将这个算符写成下列形式:

$$T_x(t) = e^{iF(\mathbf{R}, t)} \quad (39)$$

其中 $F(\mathbf{R}, t)$ 是一个厄密算符。于是可将补充材料 B_{II} 中的(48)式写作:

$$[\mathbf{P}, T_x(t)] = \hbar \nabla \{F(\mathbf{R}, t)\} T_x(t) \quad (40)$$

用 $T_x^\dagger(t)$ 左乘此式,再将结果代入(37-b)式,便得到下列关系式:

$$\hbar \nabla \{F(\mathbf{R}, t)\} = q \nabla \chi(\mathbf{R}, t) \quad (41)$$

要使这个关系满足,应取

$$F(\mathbf{R}, t) = F_0(t) + \frac{q}{\hbar} \chi(\mathbf{R}, t) \quad (42)$$

对于态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 来说, $F_0(t)$ 对应于总的相位因子,它在物理上并无影响,故可略去,于是我们就找到了算符 $T_x(t)$:

$$T_x(t) = e^{i \frac{q}{\hbar} \chi(\mathbf{R}, t)} \quad (43)$$

如果(36-a)式中的 $T_x(t)$ 就是这个算符,(35)式就会自动地满足。

附注:

- (i) 在 $\{\mathbf{r}\}$ 表象中,由(36-a)式和(43)式可以推知,波函数 $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$ 和 $\psi'(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi'(t) \rangle$ 之间有下列关系:

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{iq\chi(\mathbf{r}, t)}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (44)$$

因此,对于波函数来说,规范变换并不对应于乘上一个总的相位因子,而是表现为随点而异的相位变化。由此可见,利用波函数 ψ 或 ψ' 得到的物理预言具有规范不变性,这并非不证自明的。

- (ii) 如果体系包含若干个粒子,位置各为 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$,电荷各为 q_1, q_2, \dots ,则(43)式应代之以:

$$\begin{aligned} T_x(t) &= T_x^{(1)}(t) T_x^{(2)}(t) \dots \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}[q_1 Z(\mathbf{R}_1, t) + q_2 Z(\mathbf{R}_2, t) + \dots]\right) \end{aligned} \quad (45)$$

β. 态矢量随时间的演变

现在我们来证明,如果在规范 \mathcal{J} 中有矢 $|\psi(t)\rangle$ 的演变遵从薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H_{\mathcal{J}}(t) |\psi(t)\rangle \quad (46)$$

那么,由(36)式给出的态矢量 $|\psi'(t)\rangle$ 在规范 \mathcal{J}' 中满足同样形式的方程:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle = H_{\mathcal{J}'}(t) |\psi'(t)\rangle \quad (47)$$

式中 $H_{\mathcal{J}'}(t)$ 由(34)式给出。

为此,我们先计算(47)式的左端:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \{T_x(t) |\psi(t)\rangle\} \\ &= i\hbar \left\{ \frac{d}{dt} T_x(t) \right\} |\psi(t)\rangle + i\hbar T_x(t) \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \end{aligned} \quad (48)$$

根据(43)式和(46)式^①,便有:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle &= -q \left\{ \frac{\partial}{\partial t} Z(\mathbf{R}, t) \right\} T_x(t) |\psi(t)\rangle + T_x(t) H_{\mathcal{J}}(t) |\psi(t)\rangle \\ &= \left\{ -q \frac{\partial}{\partial t} Z(\mathbf{R}, t) + \tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) \right\} |\psi'(t)\rangle \end{aligned} \quad (49)$$

式中 $\tilde{H}_{\mathcal{J}}$ 是么正算符 $T_x(t)$ 对 $H_{\mathcal{J}}(t)$ 进行变换的结果:

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}} = T_x(t) H_{\mathcal{J}}(t) T_x^\dagger(t) \quad (50)$$

因此,如果

$$H_{\mathcal{J}'}(t) = \tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) - q \frac{\partial}{\partial t} Z(\mathbf{R}, t) \quad (51)$$

则方程(47)将被满足。这时

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) = \frac{1}{2m} \left[\tilde{\mathbf{P}} - q \mathbf{A}(\tilde{\mathbf{R}}, t) \right]^2 + qU(\tilde{\mathbf{R}}, t) \quad (52)$$

^① 函数 Z 依赖于 \mathbf{R} ,但不依赖于 \mathbf{P} ,因此, $Z(\mathbf{R}, t)$ 可以和 $\frac{\partial}{\partial t} Z(\mathbf{R}, t)$ 对易。由于这个原因,微分 $T_x(t)$ 时可以将 $Z(\mathbf{R}, t)$ 看作时间的普通函数,而不将它看作算符(参看补充材料 B 中的 § 5 c 的附注)。

式中 $\tilde{\mathbf{R}}$ 和 $\tilde{\mathbf{P}}$ 是么正算符 $T_x(t)$ 对 \mathbf{R} 和对 \mathbf{P} 进行变换的结果; 根据(37)式:

$$\tilde{\mathbf{R}} = T_x(t) \mathbf{R} T_x^{-1}(t) = \mathbf{R} \quad (53-a)$$

$$\tilde{\mathbf{P}} = T_x(t) \mathbf{P} T_x^{-1}(t) = \mathbf{P} - q \nabla \chi(\mathbf{R}, t) \quad (53-b)$$

将这些关系代入(52)式, 得到:

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{P} - q \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) - q \nabla \chi(\mathbf{R}, t) \right]^2 + q U(\mathbf{R}, t) \quad (54)$$

利用(2)式, 将规范 \mathcal{J} 中的势换成规范 \mathcal{J}' 中的势, 并注意到(34)式, 便得到(51)式。因此, 不论选用哪一种规范,薛定谔方程都可写成同样的形式。

c. 规范变换中物理预言的不变性

a. 可观察量的行为

经过 $T_x(t)$ 所进行的么正变换,任何可观察量 K 都能被变换为 \tilde{K} :

$$\tilde{K} = T_x(t) K T_x^{-1}(t) \quad (55)$$

在(53)式中我们已经看到, 虽然 $\tilde{\mathbf{R}}$ 就是 \mathbf{R} , 但 $\tilde{\mathbf{P}}$ 却不等于 \mathbf{P} 。同样, $\tilde{\Pi}_{\mathcal{J}}$ 也不同于 $\Pi_{\mathcal{J}}$, 这是因为:

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{\mathcal{J}} &= \tilde{\mathbf{P}} - q \mathbf{A}(\tilde{\mathbf{R}}, t) \\ &= \mathbf{P} - q \nabla \chi(\mathbf{R}, t) - q \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \\ &= \Pi_{\mathcal{J}} - q \nabla \chi(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (56)$$

考虑到(27-a)式及(31)式,便可以想见(53-a)式和(56)式意味着:与真实物理量位置和机械动量相联系的算符 \mathbf{R} 和 $\Pi_{\mathcal{J}}$ 是这样的可观察量,它们满足关系:

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{R}}_{\mathcal{J}} = \mathbf{R}_{\mathcal{J}'} \\ \tilde{\Pi}_{\mathcal{J}} = \Pi_{\mathcal{J}'} \end{cases} \quad (57)$$

与此相反, 动量 \mathbf{P} (并非真实的物理量)并不满足类似的方程,这是因为,根据(27-b)式和(53-b)式, 我们有:

$$\tilde{\mathbf{P}}_{\mathcal{J}} \neq \mathbf{P}_{\mathcal{J}'} \quad (58)$$

我们将会看到, 这实际上是一个普遍的结果: 在量子力学中, 与任何真实物理量相联系的算符 $G_{\mathcal{J}}(t)$ 都满足关系

$$\tilde{G}_{\mathcal{J}}(t) = G_{\mathcal{J}'}(t) \quad (59)$$

这个等式就是经典关系式(16)的量子类比,它表明:除了 \mathbf{R} 或只依赖于 \mathbf{R} 的函数这种特殊情况以外, 与真实物理量对应的算符都依赖于规范 \mathcal{J} , 在(29)式和(32)式中我们已经见到过这样的例子。

为了证明(59)式,只需将第三章中的量子化规则应用于函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, 并利用描述经典的真实物理量的(17)式。这就是说, 将 \mathbf{r} 和 \mathbf{P} 换成算符 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} (若有必要, 还应施行对称化手续), 我们便得到算符 $G_{\mathcal{J}}(t)$ 。如果函数 $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}$ 的形式与所用的规范有关,则算符 $G_{\mathcal{J}}(t)$ 同样与规范 \mathcal{J} 有关。如果与 $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}$ 相联系的量是真实的物理量, 则根据(17)式, 我们应有:

$$\mathcal{G}_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}, t] = \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P} : q \nabla \chi(\mathbf{R}, t); t] \quad (60)$$

用 $T_x(t)$ 对此式进行么正变换便有:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}, t] &= \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P} + q\nabla\chi(\mathbf{R}, t), t] \\ &= \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}[\tilde{\mathbf{R}}, \tilde{\mathbf{P}} + q\nabla\chi(\tilde{\mathbf{R}}, t), t]\end{aligned}\quad (61)$$

注意到(53)式,便得到:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}, t] = \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P}, t] \quad (62)$$

上式两端可能还要经过对称化,最后便得到(59)式。

我们列举几个真实可观察量的例子。除 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 以外,还可以举出机械动量矩 $A_{\mathcal{J}}$ [参看(32)式]以及动能:

$$I_{\mathcal{J}} = \frac{\Pi_{\mathcal{J}}^2}{2m} = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 \quad (63)$$

反之, \mathbf{P} 和 \mathbf{L} 都不是真实可观察量, 哈密顿算符也属于这一类,这是因为(51)式已经一般地表明:

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) \neq H_{\mathcal{J}'}(t) \quad (64)$$

附注:

在经典力学中,我们都知道:在不随时间变化的电磁场中运动的粒子的总能量是运动常量。实际上,在这种情况下,我们可以只考虑也与时间无关的势;于是,根据(51)式,我们得到:

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}} = H_{\mathcal{J}'} \quad (65)$$

在这个特殊情况下, $H_{\mathcal{J}}$ 确实是真实的可观察量。因此,我们可以将它解释为粒子的总能量。

B. 测量某一真实物理量时各种可能结果出现的几率

我们设想要在 t 时刻测量一个真实的物理量。在规范 \mathcal{J} 中,体系在该时刻的状态用右矢^① $|\psi\rangle$ 描述,该物理量则用观察算符 $G_{\mathcal{J}}$ 表示。假设 $|\varphi_n\rangle$ 是 $G_{\mathcal{J}}$ 的一个本征矢,属于本征值 g_n (为简单起见假设它是非简并的),则有

$$G_{\mathcal{J}}|\varphi_n\rangle = g_n|\varphi_n\rangle \quad (66)$$

在上面所设想的测量中,得到结果 g_n 的几率可以根据量子力学中的假定来计算,在规范 \mathcal{J} 中其值为:

$$\mathcal{P}_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 \quad (67)$$

规范变换时,这个预言有什么变化呢?根据(59)式,在新规范 \mathcal{J}' 中,与所要讨论的那个量相联系的算符 $G_{\mathcal{J}'}$ 将以右矢

$$|\varphi'_n\rangle = T_x|\varphi_n\rangle \quad (68)$$

为本征矢,它仍属于(66)式中的本征值 g_n ,即

$$\begin{aligned}G_{\mathcal{J}'}|\varphi'_n\rangle &= T_x G_{\mathcal{J}} T_x^\dagger |\varphi_n\rangle \\ &= T_x g_n |\varphi_n\rangle \\ &= g_n |\varphi'_n\rangle\end{aligned}\quad (69)$$

因此,在规范 \mathcal{J}' 中, g_n 仍是可能的测量结果。此外,对应的几率也与规范 \mathcal{J} 中的值一样,这是因为,根据(36-a)和(68)式:

① 我们不指出它对时间的依赖关系,因为所有的量都应该取在进行测量的那一瞬间 t 的值。

$$\langle \varphi_n' | \psi' \rangle = \langle \varphi_n | T_x^\dagger T_x | \psi \rangle = \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (70)$$

于是, 我们便证明了, 从量子力学的假定得到的物理预言与规范无关; 也就是说, 任何测量的可能结果和对应的几率在规范变换下是不变的.

v. 几率密度与几率流

现在, 我们根据第三章的(D-9)和(D-20)式来计算在两种规范 \mathcal{J} 和 \mathcal{J}' 中的几率密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 和几率流 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$. 在第一种规范中, 有:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (71)$$

和

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left\{ \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \right\} \quad (72)$$

根据(44)式, 立即可以推知:

$$\rho'(\mathbf{r}, t) = |\psi'(\mathbf{r}, t)|^2 = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (73)$$

此外, 从(44)式还可以推知:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left\{ e^{-i \frac{q}{\hbar} \chi(\mathbf{r}; t)} \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \right] e^{i \frac{q}{\hbar} \chi(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &= \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left\{ \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) + q \nabla \chi(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \right\} \end{aligned} \quad (74)$$

注意到(2)式, 则有

$$\mathbf{J}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (75)$$

由此可见, 在规范变换下, 几率密度和几率流是不变的. 其实, 从上面的 §β 中的结论也可以预见到这个结果; 因为[参看第三章的关系式(D-19)], $\rho(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 可以看作是算符 $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ 和算符

$$\mathbf{K}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left\{ |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| \Pi_{\mathcal{J}} + \Pi_{\mathcal{J}} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| \right\} \quad (76)$$

的平均值. 不难证明, 这两个算符都满足关系式(59). 所以它们描述的是真实的物理量, 这些量的平均值具有规范不变性.

参考文献和阅读建议:

Messiah(1.17)第 XXI 章 §§20 到 22; Sakurai(2.7), § 8-1.

扩展到其他领域之后, 规范不变性最近在粒子物理中引起了人们很大的兴趣; 关于这个问题, 譬如, 可以参看 Abers 和 Lee 的文章(16, 35).

补充材料 J_{III}

薛定谔方程的传播函数

1. 引言, 物理概念
2. 传播函数 $K(2, 1)$ 的存在和性质

- a. 传播函数的存在
 - b. $K(2,1)$ 的物理解释
 - c. 用 H 的本征态来表示 $K(2,1)$
 - d. $K(2,1)$ 所满足的方程
3. 量子力学的拉格朗日表述
- a. 空时路径的概念
 - b. 将 $K(2,1)$ 分解为部分幅的和
 - c. 费曼假设
 - d. 经典极限: 与哈密顿原理的关系

1. 引言. 物理概念

我们来考虑由波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$, 描述的一个粒子, 根据薛定谔方程可以计算 $\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t)$ 即 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 随 t 变化的快慢. 这个量从微分的观点反映了波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 随时间演变的情况. 我们要问是否可能采取全局的观点(虽则是等价的观点), 也就是说, 是否可以根据整个波函数在早先某一时刻 t' (不一定无限靠近 t)的知识 $\psi(\mathbf{r}, t')$ 直接确定波函数于时刻 t 在点 \mathbf{r}_0 处的值 $\psi(\mathbf{r}_0, t)$.

研究这个问题的比较方便的办法, 是借鉴物理学的另一领域, 即电磁理论, 在这种理论中两种观点都是可能的. 麦克斯韦方程组(即微分的观点)给出电场和磁场的诸分量的变化速率; 惠更斯原理(即全局的观点)则使我们在知道了某一曲面 Σ 上的单色场后, 就可以直接算出任意一点 M 的场. 计算方法是: 将曲面 Σ 上各个假想的子波源 N_1, N_2, N_3, \dots 辐射到 M 点的场叠加起来; 而该点的振幅和位相则取决于 N_1, N_2, N_3, \dots 诸点的场的值(图 3-21).

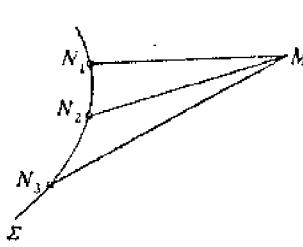


图 3-21

在衍射实验中, 根据惠更斯原理, 要算出 M 点的电场只需将曲面 Σ 上各子波源 N_1, N_2, N_3, \dots 辐射到该点的场叠加起来即可.

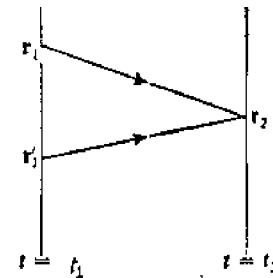


图 3-22

几率幅 $\psi(\mathbf{r}_2, t_2)$ 等于在早先某一时刻 t_1 各振幅 $\psi(\mathbf{r}_1, t_1), \psi(\mathbf{r}'_1, t_1), \dots$ 的贡献的总和. 图中每一个箭头都联系着一个“传播函数” $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1), K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}'_1, t_1), \dots$.

在这篇补充材料里, 我们试图证明在量子力学中也存在着惠更斯原理的类似物. 更具体地说, 对于 $t_2 > t_1$, 我们可以写出:

$$\psi(\mathbf{r}_2, t_2) = \int d^3r_1 K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \psi(\mathbf{r}_1, t_1) \quad (1)$$

这个公式的物理解释是: 于时刻 t_2 在点 \mathbf{r}_2 处找到粒子的几率幅, 等于在空时中的曲面 $t=t_1$ 上的各个“子波源” $(\mathbf{r}_1, t), (\mathbf{r}'_1, t_1), \dots$ 所“辐射”的所有振幅的总和, 各个子波源的贡献分别正比于

$\psi(\mathbf{r}_1, t_1), \psi(\mathbf{r}_1, t_1), \dots$ (图 3-22)。我们要证明上面这个公式, 将 K (我们称它为薛定谔方程的传播函数)计算出来, 并要研究它的性质。然后, 我们定性地说明: 怎样从 K 出发, 将全部量子力学表述出来(即量子力学的拉格朗日表述; 费曼观点)。

2. 传播函数 $K(2, 1)$ 的存在和性质

a. 传播函数的存在

现在的问题是要将体系在两个不同时刻的态直接联系起来。利用在补充材料 F_{III} 中引入的演变算符, 这种联系是可能实现的。这是因为我们可以写出:

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle \quad (2)$$

从 $|\psi(t_2)\rangle$ 很容易得到波函数 $\psi(\mathbf{r}_2, t_2)$:

$$\psi(\mathbf{r}_2, t_2) = \langle \mathbf{r}_2 | \psi(t_2) \rangle \quad (3)$$

将(2)式代入(3)式, 并在 $U(t_2, t_1)$ 和 $|\psi(t_1)\rangle$ 之间插入封闭性关系式:

$$\int d^3 r_1 |\mathbf{r}_1\rangle \langle \mathbf{r}_1| = 1 \quad (4)$$

便得到:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_2, t_2) &= \int d^3 r_1 \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | \psi(t_1) \rangle \\ &= \int d^3 r_1 \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \psi(\mathbf{r}_1, t_1) \end{aligned} \quad (5)$$

只要令

$$\langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle = K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$$

我们便得到和(1)式相同的公式。但是, 我们只需要在 $t_2 > t_1$ 的情况下使用(1)式这种类型的公式, 所以对于 $t_2 < t_1$ 的情况, 我们就取 $K=0$, 故 K 的准确定义是:

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \theta(t_2 - t_1) \quad (6)$$

其中 $\theta(t_2 - t_1)$ 是“阶跃”函数:

$$\begin{aligned} \theta(t_2 - t_1) &= 1, \text{ 若 } t_2 > t_1 \\ \theta(t_2 - t_1) &= 0, \text{ 若 } t_2 < t_1 \end{aligned} \quad (7)$$

引入 $\theta(t_2 - t_1)$, 在物理上和数学上都有好处。从物理上说, 这只不过相当于规定在图 3-22 中的曲面 $t=t_1$ 上的那些子波源只向未来“辐射”。由于这个原因, 我们称(6)式所定义的 $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ 为推迟传播函数。从数学上说, 我们将会看到, 因为有了 $\theta(t_2 - t_1)$ 这个因子, $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ 将满足一个偏微分方程, 其右端含有 δ 函数, 也就是说, 它将满足定义格林函数的方程。

附注:

(i) 但是, 要注意, 即使 $t_2 < t_1$, 方程(5)也是成立的。此外, 我们还可以从数学上引入一个“超前”传播函数, 它只在 $t_2 < t_1$ 时才不为零, 而且它也满足定义格林函数的方程。在目前这个阶段, 超前传播函数的物理意义还不能通过简单的方式表现出来, 在这里我们不研究它。

(ii) 在不致引起误会的情况下, 我们将 $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ 简单地记作 $K(2, 1)$ 。

b. $K(2,1)$ 的物理解释

从定义式(6)很容易推知 $K(2,1)$ 的物理解释：它表示在时刻 t_1 从点 \mathbf{r}_1 出发的粒子在此后的某时刻 t_2 到达点 \mathbf{r}_2 的几率幅。实际上，可以取粒子定域在点 \mathbf{r}_1 处的态作为时刻 t_1 的初态：

$$|\psi(t_1)\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \quad (8)$$

则在时刻 t_2 ，态矢量变为：

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle = U(t_2, t_1)|\mathbf{r}_1\rangle \quad (9)$$

因而，在这个时刻在点 \mathbf{r} 处找到粒子的几率幅就是：

$$\langle \mathbf{r}_2 | \psi(t_2) \rangle = \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \quad (10)$$

c. 用 H 的本征态来表示 $K(2,1)$

假设哈密顿算符 H 不明显地依赖于时间，用 $|\varphi_n\rangle$ 和 E_n 表示它的本征态和本征值：

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (11)$$

根据 F_{111} 的公式(18)，我们有

$$U(t_2, t_1) = e^{-iH(t_2-t_1)/\hbar} \quad (12)$$

利用封闭性关系

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbf{1} \quad (13)$$

可将(12)式写成下列形式：

$$U(t_2, t_1) = e^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar} \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \quad (14)$$

注意到(11)式，便可将上式写作：

$$U(t_2-t_1) = \sum_n e^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \quad (15)$$

要计算 $K(2,1)$ ，只需取(15)式两端在 $\langle \mathbf{r}_2 |$ 和 $|\mathbf{r}_1 \rangle$ 之间的矩阵元，再乘以 $\theta(t_2-t_1)$ 。由于

$$\langle \mathbf{r}_2 | \varphi_n \rangle = \varphi_n(\mathbf{r}_2) \quad (16)$$

$$\langle \varphi_n | \mathbf{r}_1 \rangle = \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \quad (17)$$

因而可以得到：

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \theta(t_2-t_1) \sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_2) e^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar} \quad (18)$$

d. $K(2,1)$ 所满足的方程

$\varphi_n(\mathbf{r}_2) e^{-iE_n t_2/\hbar}$ 是薛定谔方程的解，由此推知，在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中应有

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\nabla_2) \right] \varphi_n(\mathbf{r}_2) e^{-iE_n t_2/\hbar} = 0 \quad (19)$$

(∇_2 是表示三个算符 $\frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial y_2}, \frac{\partial}{\partial z_2}$ 的缩并记号)。下列算符

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\nabla_2)$$

只对变量 \mathbf{r}_2 和 t_2 起作用。现将这个算符作用于方程(18)的两端，而且我们知道〔参看附录 II 的

(44)式]:

$$\frac{\partial}{\partial t_2} \theta(t_2 - t_1) = \delta(t_2 - t_1) \quad (20)$$

再利用(19)式,就可以得到:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\nabla_2) \right] K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = i\hbar \delta(t_2 - t_1) \sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_2) e^{-iE_n(t_2 - t_1)/\hbar} \quad (21)$$

因为上式中含有 $\delta(t_2 - t_1)$, 故我们可以令此式右端累加号下的 $t_2 - t_1$ 为零, 于是指数函数便等于 1, 结果得到一个和 $\sum_n \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_n^*(\mathbf{r}_1)$. 根据(13)、(16)及(17)式, 这个和应等于 $\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ [只需取(13)式在 $\langle \mathbf{r}_2 |$ 和 $|\mathbf{r}_1 \rangle$ 之间的矩阵元即可看出]. 最后, K 满足的方程为:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\nabla_2) \right] K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = i\hbar \delta(t_2 - t_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \quad (22)$$

方程(22)的右端正比于一个四维的 δ 函数, 它的解叫做 格林函数. 可以证明, 要完全确定 $K(2, 1)$, 还须给(22)式添上一个边界条件:

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = 0, \text{若 } t_2 < t_1 \quad (23)$$

附带指出, 在某些情况下(特别是在微扰理论中, 见第十一章), 方程(22)和(23)还有一些重要的发展.

3. 粒子力学的拉格朗日表述

a. 空-时路径的概念

我们来考虑空-时中的坐标为 (\mathbf{r}_1, t_1) 和 (\mathbf{r}_2, t_2) 的两点[参看图 3-23, 其中横轴表示 t , 纵轴笼统地表示空间的三个坐标轴]. 我们选择等间隔地分布在 t_1 和 t_2 之间的 N 个中间时刻 t_{a_i} ($i=1, 2, \dots, N$):

$$t_1 < t_{a_1} < t_{a_2} < \dots < t_{a_{N-1}} < t_{a_N} < t_2 \quad (24)$$

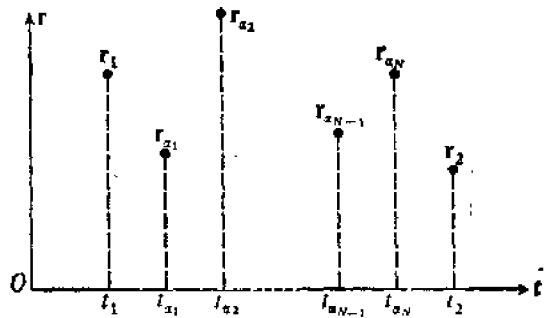


图 3-23

“空-时路径”的示意图. 我们在 t_1 和 t_2 之间取 N 个均匀分布的中间时刻 t_{a_i} ($i=1, 2, \dots, N$), 并为每一个时刻取定 \mathbf{r} 的一个值.

其中的每一个时刻对应于空间的一个位置 \mathbf{r}_{a_i} . 这样, 当 N 趋向无穷大时, 我们便构成了一个函数 $\mathbf{r}(t)$ (假设它是连续的)它满足:

$$\mathbf{r}(t_1) = \mathbf{r}_1 \quad (25-a)$$

$$\mathbf{r}(t_2) = \mathbf{r}_2 \quad (25-b)$$

我们说 $\mathbf{r}(t)$ 确定了 (\mathbf{r}_1, t_1) 和 (\mathbf{r}_2, t_2) 之间的一条空-时路径。我们不妨将它看作质点于时刻 t_1 从点 \mathbf{r}_1 出发于时刻 t_2 到达点 \mathbf{r}_2 所走过的路径。

b. 将 $K(2,1)$ 分解为部分幅的和

首先我们还是考虑中间时刻的数目 N 为有限大的情况。根据补充材料 F_{III} 中的公式(10)，可以写出：

$$U(t_2, t_1) = U(t_2, t_{\alpha_N}) U(t_{\alpha_N}, t_{\alpha_{N-1}}) \cdots U(t_{\alpha_2}, t_{\alpha_1}) U(t_{\alpha_1}, t_1) \quad (26)$$

取(26)式两端在 $\langle \mathbf{r}_2 |$ 和 $| \mathbf{r}_1 \rangle$ 之间的矩阵元，并且对每一个中间时刻 t_{α_i} ，都插入 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中的封闭性关系式，根据(6)式和(24)式，我们便得到：

$$K(2,1) = \int d^3 r_{\alpha_N} \left[d^3 r_{\alpha_{N-1}} \cdots \int d^3 r_{\alpha_2} \left[d^3 r_{\alpha_1} K(2, \alpha_N) K(\alpha_N, \alpha_{N-1}) \cdots K(\alpha_2, \alpha_1) K(\alpha_1, 1) \right] \right] \quad (27)$$

现在我们考察下面的乘积：

$$K(2, \alpha_N) K(\alpha_N, \alpha_{N-1}) \cdots K(\alpha_2, \alpha_1) K(\alpha_1, 1) \quad (28)$$

将 § 2-b 中的解释加以推广，我们可以将这个乘积解释为粒子从点 1(\mathbf{r}_1, t_1)出发，顺次通过图 3-23 中诸点 $\alpha_i(\mathbf{r}_{\alpha_i}, t_{\alpha_i})$ 而到达点 2(\mathbf{r}_2, t_2)的几率幅。我们要注意，在公式(27)中，要对在每个时刻 t_{α_i} 的一切可能的位置 \mathbf{r}_{α_i} 求积分。

现在我们令 N 趋向无穷大^①。诸点 α_i 的一个序列便确定了空-时中从点 1 到点 2 的一条路径，而与此相联系的乘积(28)就变成粒子遵循这条路径的几率幅。当然，公式(27)便应含有无穷多个积分。但是我们知道，对于在每一时刻的一组可能的位置求和相当于对一组可能的路径求和。于是， $K(2,1)$ 就是这样一个和(实际上是一个积分)，这个和对应于与点 1 和 2 之间的一切可能的空-时路径相联系的几率幅的相干叠加。

c. 费曼假设

利用传播函数的概念和空-时路径的概念，我们可以重新表述关于物理体系随时间演变的假定。在这里，我们就无自旋粒子的情况来说明这种表达的一般概念。

我们直接将 $K(2,1)$ 定义为粒子于时刻 t_1 从点 \mathbf{r}_1 出发，于时刻 t_2 到达点 \mathbf{r}_2 的几率幅。现在，我们假设：

- (i) 空-时中的点 (\mathbf{r}_1, t_1) 和点 (\mathbf{r}_2, t_2) 之间的每一条路径都有一个对应的部分幅， $K(2,1)$ 就是这无限多个部分幅的总和。
- (ii) 对应于某一条路径 Γ 的部分幅 $K_\Gamma(2,1)$ 可按下述方式求得：假设 S_Γ 是沿路径 Γ 计算出来的经典作用量，即

$$S_\Gamma = \int_{(\Gamma)} \mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dt \quad (29)$$

式中 $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 是粒子的拉氏函数(参看附录 III)；则 $K_\Gamma(2,1)$ 由下式确定：

^① 在这里我们无意追求数学上的严密性。

$$K_{\Gamma}(2,1) = N e^{\frac{i}{\hbar} S_{\Gamma}} \quad (30)$$

其中 N 是归一化因子(而且我们可以将它明显地表出).

可以证明,薛定谔方程将是这两个假设的推论.同样,我们还可以由此推出可观察量 \mathbf{R} 和 \mathbf{P} 的诸分量之间的正则对易关系式.因此,从这两个假设可以构成量子力学的另一种表述,它不同于但又等价于第三章中的表述.

d. 经典极限:与哈密顿原理的关系

讨论到量子力学和经典力学之间的联系时,我们刚才概述过的表述就显得特别有意义.

我们来考察作用量 S_{Γ} 甚大于 \hbar 的情况.这时,在两条不同的路径之间作用量的改变量 ΔS_{Γ} (即使其相对值很小,即 $\frac{\Delta S_{\Gamma}}{S_{\Gamma}} \ll 1$)一般说来总是比 \hbar 大得多.因而, $K_{\Gamma}(2,1)$ 的相位变化得十分迅速,绝大多数路径 Γ 对总幅度 $K(2,1)$ 的贡献便因干涉而互相抵消.但是,如果存在这样一条路径 Γ_0 ,与它对应的作用量是稳定的(意思是说,从 Γ_0 过渡到一条无限邻近的路径时,在一级近似下,作用量没有变化),那么,幅度 $K_{\Gamma_0}(2,1)$ 将与靠近 Γ_0 的那些路径的幅度相长地相干,这是因为现在它们的相位实际上是保持一致的.因此,如果作用量 S_{Γ} 甚大于 \hbar ,那么,我们遇到的便是“准经典的”情况,这时,要得到 $K(2,1)$,我们只需考虑 Γ_0 和与它无限邻近的路径,其他路径都可忽略;而且我们可以说,在点 1 和点 2 之间粒子通过的路径就是 Γ_0 .但是,这里所说的路径正是经典意义下的路径,因为哈密顿原理所确定的就是在其上作用量为极小值的路径.由此可见,费曼假设在经典极限下包含着哈密顿最小作用量原理,这些假设为最小作用量原理提供一个假想的解释:与粒子相联系的波,“试探”了各条可能的路径,终于选出在其上作用量为最小的那条路径.

量子力学的拉格朗日表述还有很多其他优点,我们不在这里详细讨论.作为例子,我们指出,用这种表述方式很容易进行相对论性的推广,这是因为我们在空-时中直接进行推证.此外,我们还可以将这种表述方式应用到受变分原理支配的一切经典体系(不一定是力学体系,例如可以是场).

但是,这种表述方式在数学上却有一些不方便之处(对无穷多条路径求和, $N \rightarrow \infty$ 时的极限, …).

参考文献和阅读建议:

Feynman 的原始论文(2.38); Feynman 和 Hibbs(2.25); Bjorken 和 Drell(2.6), 第 6, 7 章.

补充材料 K_{III}

不稳定态、寿命

1. 引言
2. 寿命的定义
3. 对态的非稳定性的唯象描述

1. 引言

我们考虑一个保守系(即哈密顿算符 H 与时间无关的体系).假设 $t=0$ 时,体系的态是哈密

顿算符的一个本征态 $|\varphi_n\rangle$, 对应的能量是 E_n :

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_n\rangle \quad (1)$$

其中 $|\varphi_n\rangle$ 满足下式:

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (2)$$

在这种情况下, 体系将无限期地停留在同一个态(即定态, 参看第三章 § D-2-b).

到第七章, 我们将研究氢原子, 要解它的哈密顿算符的本征值方程, 这个问题中的哈密顿算符就是与时间无关的. 由这种方法所确定的氢原子的能级(即其能量的各种可能值)与实验上测得的能量值符合得很好. 可是, 我们知道, 大部分能级实际上是不稳定的. 如果 $t=0$ 时, 原子处于某一激发态, 即这样一个本征态 $|\varphi_n\rangle$, 与它对应的能量 E_n 高于基态(最低能态)的能量, 那么, 在一般情况下, 原子将“落回”基态, 同时发射出一个或若干个光子. 因此, 在这种情况下, 态 $|\varphi_n\rangle$ 并不真正是一个定态.

这个问题的起因在于: 在第七章中的那种类型的运算中, 我们是将所研究的体系(氢原子)当作完全孤立的体系来看待的; 其实, 体系和电磁场之间随时都有相互作用. 虽然“原子+电磁场”的总体系的演变, 可以由一个哈密顿算符完全描述, 但我们不可能严格地单独为氢原子定义一个哈密顿算符[参看补充材料 E_{XII} 的 § 5-b 的附注(V)]. 不过, 原子和场之间的耦合凑巧是很弱的(可以证明, 这种耦合的“力”是由精细结构常数 $\alpha \approx \frac{1}{137}$ 来表征的; 在第七章将引入这个常数). 因此, 完全忽略电磁场的近似计算, 能给出很好的结果; 当然, 如果我们要专门去研究能态的不稳定性, 那就又当别论了.

附注

- (i) 一个孤立的严格保守系的初态如果是若干定态的组合, 则体系的态将随时间演变, 因而它不会总是停留在同一个态. 但它的哈密顿函数是一个运动常量, 因而(参看第三章 § D-2-c), 能量的任何一个值出现的几率, 如同能量的平均值一样, 是与时间无关的. 反之, 在非稳态的情况下, 在一个态和另一个态之间会发生不可逆的过渡, 同时体系的能量有所损失, 这部分能量被发射出去的光子所带走^①.
- (ii) 原子的激发态的不稳定性起因于光子的自发发射; 基态是稳定的, 因为没有比它更低的能态. 可是, 我们要注意, 原子也可能吸收光的能量, 而过渡到更高的能态.

在这篇材料里, 我们试图说明, 怎样唯象地考虑态的不稳定性. 由于我们继续将体系看作是孤立的, 因此我们不可能对此进行严格的描述, 而只能以很简单的方式将不稳定性纳入对体系的量子描述之中.

在补充材料 D_{XIII} 中我们对这个问题作了较精确的处理. 从那里可以看出, 这里的唯象描述是合理的.

2. 寿命的定义

实验证明, 常常可以只用一个具有时间量纲的参量 τ 来描述能态不稳定性; 我们称这个参量为能态的寿命. 更精确地说, 如果我们使体系在 $t=0$ 时处于非稳态 $|\varphi_n\rangle$, 那么, 可以验证: 在以

^① 这些光子也可以带走动量和角动量.

后的某时刻 t , 体系仍然停留在这个态的几率 $\mathcal{D}(t)$ 应为:

$$\mathcal{D}(t) = e^{-t/\tau} \quad (3)$$

这个结果也可以叙述如下: 如果使很多个 (N 个) 独立的全同体系, 在 $t=0$ 时都处于同一个态 $|\varphi_n\rangle$, 则到时刻 t , 仍然处于这个态的体系还有 $N(t) = N e^{-t/\tau}$ 个。在时刻 t 到 $t+dt$ 之间, 脱离了这个非稳定态的体系的数目为:

$$dn(t) = N(t) - N(t+dt) = -\frac{dN(t)}{dt} dt = N(t) \frac{dt}{\tau} \quad (4)$$

对于在时刻 t 仍然处于 $|\varphi_n\rangle$ 态的 $N(t)$ 个体系中的每一个, 我们可以定义一个几率:

$$dw(t) = \frac{dn(t)}{N(t)} = \frac{dt}{\tau} \quad (5)$$

它表示这些体系在时刻 t 以后的一段时间 dt 内脱离这个态的几率。我们看到 $dw(t)$ 是与 t 无关的, 因此, 我们说: 每单位时间内体系脱离非稳态的几率是 $1/\tau$ 。

附注:

(i) 我们来计算体系停留在非稳态的时间的平均值, 其值为:

$$\int_0^\infty t e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau \quad (6)$$

可见 τ 就是体系在态 $|\varphi_n\rangle$ 中度过的平均时间, 正因为如此, 我们才把它称为这个态的寿命。

对于稳定态来说, $\mathcal{D}(t)$ 永远等于 1, 寿命 τ 为无穷大。

(ii) 寿命 τ 有一个很值得注意的性质, 就是它与我们使体系进入非稳态的方法无关, 也就是说, 它与体系过去的“历史”无关。因此, 寿命是非稳态本身的一个特征。

(iii) 根据时间-能量测不准关系式(第三章 § D-2-e), 表征非稳态演变的时间 τ , 与一能量不确定度 ΔE 相联系, 它由下式给出:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (7)$$

实际上, 我们发现不能以任意高的精确度去稳定非稳态的能量, 至少要带有数量级为 ΔE 的不确定度。因此, 我们称 ΔE 为该能级的自然宽度, 就氢原子而言, 各能级的自然宽度和各能级间的间隔相比, 小到可以忽略, 因此在一级近似下我们可以把它们当作是稳定的。

3. 对态的非稳定性的唯象描述

首先考虑一个保守系, 假设在初始时刻, 我们将它的态制备在哈密顿算符 H 的本征态 $|\varphi_n\rangle$ 。根据第三章的规则(D-54), 到时刻 t , 态矢量将变为:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n t / \hbar} |\varphi_n\rangle \quad (8)$$

在 t 时刻进行观测, 发现体系处于态 $|\varphi_n\rangle$ 的几率 $\mathcal{D}_n(t)$ 为:

$$\mathcal{D}_n(t) = |e^{-iE_n t / \hbar}|^2 \quad (9)$$

能量 E_n 是实数(因为 H 是一个可观察量), 因此, 这个几率是不变的而且等于 1。于是我们又看到 $|\varphi_n\rangle$ 是一个定态。

如果在(9)式中, 将能量 E_n 换成下列复数:

$$E'_n = E_n - i\hbar \frac{\nu_n}{2} \quad (10)$$

情况将会怎样呢？这时几率 $\mathcal{D}_n(t)$ 变为：

$$\mathcal{D}'_n(t) = |\mathrm{e}^{-i(E_n - \frac{1}{2}\hbar\gamma_n)t/\hbar}|^2 = \mathrm{e}^{-\gamma_n t^2} \quad (11)$$

在这种情况下，如同在公式(3)中那样，我们发现体系处于态 $|\varphi_n\rangle$ 的几率按指数规律随时间衰减。因此，为了唯象地考虑寿命为 τ_n 的态 $|\varphi_n\rangle$ 的不稳定性，只需如(10)式那样，在这个态的能量上附加一个虚部，并令

$$\gamma_n = \frac{1}{\tau_n} \quad (12)$$

附注：

如果将 E_n 换成 E'_n ，(8)式中的态矢量的模将变为 $\mathrm{e}^{-\gamma_n t/2}$ ，它将随时间而变化。这个结果并不奇怪，在第三章 § D-1-c 中我们已经看到，态矢量的模之所以不变化，是因为哈密顿算符具有厄密性；但是，本征值为复数（如 E'_n ）的算符不可能是厄密算符。当然，正如我们在 § 1 中说过的那样，原因在于我们所研究的体系是更大的体系的一部分（该体系与电磁场有相互作用），而且严格说来，我们不可能用哈密顿算符来描述它的演变。引入一个具有复本征值的“哈密顿算符”，就能简单地说明这种体系的演变，这是颇为引人注意的。

补充材料 L_{III}

练习

1. 在一维问题中，假设有一个粒子，它的波函数是

$$\psi(x) = N \frac{\mathrm{e}^{ip_0 x / \hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}}$$

式中 a 和 p_0 都是实常数， N 是归一化系数。

- a. 确定 N 的值以使 $\psi(x)$ 归一化。
 - b. 如果测量粒子的位置，所得结果介于 $-\frac{a}{\sqrt{3}}$ 和 $+\frac{a}{\sqrt{3}}$ 之间的几率是多大？
 - c. 试计算粒子动量的平均值。
2. 在一维问题中，考虑一个质量为 m 的粒子，它的波函数在时刻 t 为 $\psi(x, t)$ 。
- a. 设想在时刻 t 测量粒子到原点 O 的距离 d ，试以 $\psi(x, t)$ 的函数来表示测得的结果大于给定长度 d_0 的几率 $\mathcal{D}(d_0)$ ，求 $\mathcal{D}(d_0)$ 在 $d_0 \rightarrow 0$ 及 $d_0 \rightarrow \infty$ 时的极限。
 - b. 不作 a 中的测量，而测粒子在时刻 t 的速度 v ，试以 $\psi(x, t)$ 的函数来表示测得的结果大于给定值 v_0 的几率。
3. 在一维问题中，自由粒子的波函数在 $t=0$ 时的表达式为：

$$\psi(x, 0) = N \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-ikx} e^{ikx}$$

式中 a_0 和 N 都是常量。

- a. 设想在 $t=0$ 时测量粒子的动量，试求所得结果介于 $-p_1$ 和 $+p_1$ 之间的几率 $\mathcal{D}(p_1, 0)$ ，简略地描绘函数 $\mathcal{D}(p_1, 0)$ 。

b. 如果在时刻 t 进行测量, 几率 $\mathcal{P}(p_1, t)$ 变成什么函数? 试解释之.

c. 在 $t=0$ 时, 波包的形状如何? 试计算这个时刻的乘积 $\Delta X \cdot \Delta P$; 由此得出什么结论? 试定性地描述波包以后的演变.

4. 自由波包的扩展

考虑一个自由粒子.

a. 应用厄任费斯脱定理, 证明: $\langle X \rangle$ 是时间的线性函数, 而平均值 $\langle P \rangle$ 则保持为常值.

b. 试写出平均值 $\langle X^2 \rangle$ 和 $\langle X P + P X \rangle$ 演变的方程, 并积分这些方程.

c. 适当选择时间的原点, 试证: 方均根偏差 ΔX 可由下式给出:

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{m^2} (\Delta P)_0^2 t^2 + (\Delta X)_0^2$$

式中 $(\Delta X)_0$ 和 $(\Delta P)_0$ 是初始时刻的方均根偏差.

波包的宽度怎样随时间变化(参看补充材料 G, 的 § 3-c)? 试从物理上予以解释.

5. 受恒力作用的粒子

我们考虑一维问题中的一个粒子, 其势能为 $V(X) = -fX$, 此处 f 是一个正常数($V(X)$, 譬如, 来源于重力场或均匀电场).

a. 试就粒子的位置 X 和动量 P 的平均值写出厄任费斯脱定理; 积分这些方程, 并与经典运动比较.

b. 试证方均根偏差 ΔP 不随时间改变.

c. 在 $\{|p\rangle\}$ 表象中, 写出薛定谔方程. 由此导出 $\frac{\partial}{\partial t} |\langle p|\psi(t)\rangle|^2$ 与 $\frac{\partial}{\partial t} |\langle p|\psi(t)\rangle|^2$ 之间的关系式; 积分由此得到的方程, 并从物理上予以解释.

6. 考虑下列的三维波函数

$$\psi(x, y, z) = N e^{-[\frac{|x|}{2a} + \frac{|y|}{2b} + \frac{|z|}{2c}]}$$

其中的 a, b, c 是表示长度的正数.

a. 计算能使 ψ 归一化的 N .

b. 计算测量 X 得到的结果介于 0 与 a 之间的几率.

c. 计算同时测量 Y 及 Z 而得到的结果分别介于 $-b$ 与 $+b$ 以及 $-c$ 与 $+c$ 之间的几率.

d. 计算测量动量得到的结果在以点 $p_x = p_y = 0; p_z = \frac{\hbar}{c}$ 为中心的元素 $dp_x dp_y dp_z$ 内的几率.

7. 假设 $\psi(x, y, z) = \psi(r)$ 是一个粒子的归一化的波函数. 试用 $\psi(r)$ 来表示下述各种情况下的几率:

a. 测量坐标 X , 得到的结果介于 x_1 与 x_2 之间.

b. 测量动量分量 P_x , 得到的结果介于 p_1 与 p_2 之间.

c. 同时测量 X 和 P_z , 得到

$$x_1 \leq x \leq x_2$$

$$p_z \geq 0$$

d. 同时测量 P_x, P_y, P_z , 得到

$$p_1 \leq p_x \leq p_2$$

$$p_3 \leq p_y \leq p_4$$

$$p_5 \leq p_z \leq p_6$$

试证: 如果 $p_1, p_5 \rightarrow -\infty; p_4, p_6 \rightarrow +\infty$, 就又得到与题 b 相同的结果.

e. 测量位置的组合量 $L = \sqrt{\frac{1}{3}}(X + Y + Z)$, 得到的结果介于 u_1 与 u_2 之间.

8. 假设质量为 m 的粒子的态由波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 描述, 与此函数相联系的几率流为 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ [第三章, (D-17) 式和(D-19) 式].

a. 试证

$$m \int d^3r \mathbf{J}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{P} \rangle$$

式中 $\langle \mathbf{P} \rangle$ 是动量的平均值.

b. 试考虑算符 \mathbf{L} (轨道角动量), 其定义为 $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$. 试问, \mathbf{L} 的三个分量是不是厄密算符? 试建立关系式

$$m \int d^3r [\mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r})] = \langle \mathbf{L} \rangle$$

9. 我们试图证明: 给出了几率密度 $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ 和几率流 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, 就可以完全确定一个(无自旋)粒子的物理状态.

a. 假设 $\psi(\mathbf{r})$ 是已知的, 并设 $\xi(\mathbf{r})$ 是它的幅角, 即

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \cdot e^{i\xi(\mathbf{r})}$$

试证:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \rho(\mathbf{r}) \nabla \xi(\mathbf{r})$$

由此证明: 如果两个波函数给出同一个几率密度 $\rho(\mathbf{r})$ 和同一个几率流 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, 则这两个函数只相差一个总的相位因子.

b. 假设 $\rho(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 是任意的已知函数, 试证: 只有当 $\nabla \times \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0$ 时, 才有一个量子态 $\psi(\mathbf{r})$ 与这两个函数相联系, 这里的 $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r}) / \rho(\mathbf{r})$ 是与几率“流体”相联系的速度.

c. 现在假设粒子受到磁场 $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ 的作用 [参看第三章中关于这种情况下的几率流的定义(D-20) 式]. 试证:

$$\mathbf{J} = \frac{\rho(\mathbf{r})}{m} [\hbar \nabla \xi(\mathbf{r}) - q \mathbf{A}(\mathbf{r})]$$

及

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

10. 维里定理

a. 考虑一维问题中的一个粒子, 它的哈密顿算符为:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(X)$$

其中

$$V(X) = \lambda X^n$$

试计算对易子 $[H, XP]$ 。如果在势场 V 中存在一个或若干个定态 $|\varphi\rangle$, 试证: 在这些态中, 动能的平均值 $\langle T \rangle$ 和势能的平均值 $\langle V \rangle$ 满足关系式 $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$

b. 在一个三维问题中, H 可以写成:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})$$

试计算对易子 $[H, \mathbf{R} \cdot \mathbf{P}]$ 。假设 $V(\mathbf{R})$ 是变量 X, Y, Z 的 n 次齐次函数。对于处在定态中的粒子, 平均动能和平均势能之间一定存在什么关系?

将所得结果应用于在势场 $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ 中运动的一个粒子(氢原子)。

注意: 我们提示一下, 变量 x, y, z 的 n 次齐次函数的定义是:

$$V(\alpha x, \alpha y, \alpha z) = \alpha^n V(x, y, z)$$

这种函数满足欧勒恒等式:

$$x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} = nV(x, y, z)$$

c. 设想一个体系含有 N 个粒子, 各粒子的位置为 \mathbf{R}_i , 动量为 \mathbf{P}_i ($i = 1, 2, \dots, N$)。如果体系的势能为全体分量 X_i, Y_i, Z_i 的(n 次)齐次函数, 上面得到的结果是否可以推广到这种情况? 本题的结果可以用来研究一个任意的分子, 它由电荷为 $-Z_i g$ 的核与电荷为 q 的电子所组成。这些粒子两两之间都有库仑力相互作用。当分子处于定态时, 全体粒子的动能与它们的相互作用势能之间存在着什么关系?

11. 两个粒子的波函数

在一维问题中, 设想由两个粒子(1)和(2)构成的体系, 与此体系相联系的波函数为 $\psi(x_1, x_2)$ 。

a. 测量两粒子的位置 X_1 和 X_2 时, 得到结果

$$x \leq x_1 \leq x + dx$$

$$\alpha \leq x_2 \leq \beta$$

的几率如何?

- b. 发现粒子(1)的位置介于 x 和 $x + dx$ 之间的几率如何[不对粒子(2)进行观测]?
- c. 至少发现一个粒子的位置介于 α 和 β 之间的几率如何?
- d. 发现一个而且只发现一个粒子的位置介于 α 和 β 之间的几率如何?
- e. 测得粒子(1)的动量介于 p' 和 p'' 之间而且粒子(2)的位置介于 α 和 β 之间的几率如何?
- f. 测量两个粒子的动量 P_1 和 P_2 , 得到的结果为 $p' \leq p_1 \leq p''$; $p''' \leq p_2 \leq p''''$ 的几率如何?
- g. 假设只测量第一个粒子的动量 P_1 , 试先用题 e 的结果, 再用题 f 的结果来计算测量结果介于 p' 和 p'' 之间的几率, 并比较所得的两个结果。

- h. 假设测量两粒子之间的距离的代数值 $X_1 - X_2$, 得到的结果介于 $-d$ 和 $+d$ 之间的几率如何? 求出这个距离的平均值.

12. 一维无限深势阱

考虑一个质量为 m 的粒子, 它所在的势场为:

$$V(x) = 0, \text{ 若 } 0 \leq x \leq a$$

$$V(x) = +\infty, \text{ 若 } x < 0 \text{ 或 } x > a$$

用 $|\varphi_n\rangle$ 表示体系的哈密顿算符 H 的本征态, 属于本征值 $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ (参看补充材料 H₁). $t=0$ 时, 粒子的态为:

$$|\psi(0)\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + a_3|\varphi_3\rangle + a_4|\varphi_4\rangle$$

- a. 如果测量粒子在 $|\psi(0)\rangle$ 这个态的能量, 得到的结果小于 $\frac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$ 的几率如何?
- b. 试求粒子在 $|\psi(0)\rangle$ 这个态中的能量的平均值和方均根偏差.
- c. 试求在时刻 t 的态矢量 $|\psi(t)\rangle$. 在题 a 和题 b 中求得的 $t=0$ 时的那些结果, 在任意时刻 t , 是否毫无变化?
- d. 如果测量能量得到结果 $\frac{8\pi^2\hbar^2}{ma^2}$, 测量之后体系的态如何? 再次测量能量, 将得到什么结果?

13. 二维无限深势阱(参看补充材料 G₁₁)

在二维问题中, 考虑一个质量为 m 的粒子, 它的哈密顿算符是:

$$H = H_x + H_y$$

其中

$$H_x = \frac{P_x^2}{2m} + V(X), H_y = \frac{P_y^2}{2m} + V(Y)$$

若 x (或 y) 在区间 $[0, a]$ 以内, 势能 $V(x)$ [或 $V(y)$] 为零, 在其他点, 势能均为无穷大.

- a. 在下面这些算符集合

$$\{H\}, \{H_z\}, \{H_x, H_y\}, \{H, H_x\}$$

中, 哪些构成一个 ECOC?

- b. 考虑这样一个粒子, 当 $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq a$ 时, 其波函数为:

$$\psi(x, y) = N \cos \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi y}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} \sin \frac{2\pi y}{a}$$

而在其他点, 波函数均为零 (N 是一个常数).

- a. 粒子能量的平均值 $\langle H \rangle$ 如何? 如果测量能量 H , 可能得到什么结果? 这些结果出现的几率如何?

- b. 测量可观察量 H_x , 可能得到什么结果? 这些结果出现的几率如何? 若这个测量的结果是 $\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$, 然后再测量 H_y , 将得到什么结果? 这些结果出现的几率如何?

v. 取代上面的那些测量, 改为同时测量 H_x 和 P_y , 得到

$$E_x = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

而且

$$p_0 \leq p_x \leq p_0 + dp$$

的几率如何?

14. 我们考虑这样一个物理体系, 它的态空间是三维的, 其中的一个正交归一基是三个右矢 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle$. 在这个基中, 体系的哈密顿算符以及两个可观察量 A 及 B 可以分别写作:

$$H = \hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}; \quad A = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad B = b \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

其中 ω_0, a 及 b 都是正的实常数.

$t=0$ 时, 体系处于态

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{1}{2}|u_2\rangle + \frac{1}{2}|u_3\rangle$$

a. 在 $t=0$ 时, 测量体系的能量, 我们将以多大的几率得到什么结果? 若体系处于态 $|\psi(0)\rangle$, 试计算平均值 $\langle H \rangle$ 和方均根偏差 ΔH .

b. 在 $t=0$ 时, 不测量 H 而测量 A , 我们将以多大的几率得到什么结果? 刚刚测量之后的态矢量如何?

c. 计算体系在时刻 t 的态矢量 $|\psi(t)\rangle$.

d. 计算 A 及 B 在时刻 t 的平均值 $\langle A \rangle(t)$ 及 $\langle B \rangle(t)$; 对此应附加什么注解?

e. 若在时刻 t 测量可观察量 A , 将会得到什么结果? 如果测量 B 呢? 试解释所得结果.

15. 相互作用绘景

(我们建议读者在做这个练习之前先阅读补充材料 F_{III}, 必要时还要看 G_{III}).

我们考虑一个任意的物理体系, 用 $H_0(t)$ 表示它的哈密顿算符, 用 $U_0(t, t')$ 表示对应的演变算符;

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_0(t, t_0) = H_0(t) U_0(t, t_0) \\ U_0(t_0, t_0) = I \end{cases}$$

现在假设体系受到微小扰动, 以致它的哈密顿算符变为:

$$H(t) = H_0(t) + W(t)$$

在“相互作用绘景”中, 体系的态矢量 $|\psi_i(t)\rangle$ 是由薛定谔绘景中的态矢量 $|\psi_s(t)\rangle$ 通过下列关系式来定义的:

$$|\psi_i(t)\rangle = U_0^\dagger(t, t_0) |\psi_s(t)\rangle$$

a. 试证 $|\psi_i(t)\rangle$ 的演变由下式给出:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_i(t)\rangle = W_i(t) |\psi_i(t)\rangle$$

这里的 $W_I(t)$ 是 $W(t)$ 经 $U_0^*(t, t_0)$ 实施幺正变换后所得的算符，即

$$W_I(t) = U_0^*(t, t_0) W(t) U_0(t, t_0)$$

试定性地解释：为什么在微扰 $W(t)$ 甚小于 $H_0(t)$ 时，矢量 $|\psi_I(t)\rangle$ 的演变比 $|\psi_S(t)\rangle$ 的演变慢得多？

b. 试证：上列微分方程等价于下列积分方程：

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' W_I(t') \psi_I(t') \rangle$$

式中 $|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle$ 。

c. 用迭代法解出这个积分方程，从而证明右矢 $|\psi_I(t)\rangle$ 可以按 W 的各次幂展开如下：

$$|\psi_I(t)\rangle = \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' W_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' W_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' W_I(t'') + \dots \right\} |\psi_I(t_0)\rangle.$$

16. 两个粒子间的相互关系

(我们建议读者在做这个练习中的题 e 之前，先阅读补充材料 E_{III})。

考虑一个物理体系，其中有两个粒子(1)和(2)，质量都是 m ，两者之间并无相互作用，这两个粒子同在一个宽度为 a 的无限深势阱中（参看补充材料 H_I 的 § 2-c）。我们用 $H(1)$ 和 $H(2)$ 分别表示两个粒子的哈密顿算符；用 $|\varphi_n(1)\rangle$ 与 $|\varphi_n(2)\rangle$ 表示第一粒子与第二粒子的本征态，它们所对应的能量分别为 $\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ 及 $\frac{q^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ 。在总体系的态空间中，我们选定由 $|\varphi_n \varphi_q\rangle$ 构成的基，它的定义是：

$$|\varphi_n \varphi_q\rangle = |\varphi_n(1)\rangle \otimes |\varphi_q(2)\rangle.$$

a. 试求体系的总哈密顿算符 $H = H(1) + H(2)$ 的本征态和本征值，给出两个最低能级的简并度。

b. 假设 $t=0$ 时，体系处于态

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |\varphi_1 \varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\varphi_1 \varphi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |\varphi_2 \varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\varphi_2 \varphi_2\rangle$$

c. 在时刻 t ，体系处于什么态？

β . 如果测量总能 H ，我们将以什么几率得到什么结果？

γ . 如果不测量 H 而测量 H_1 ，又将以什么几率得到什么结果？

c. a. 试证 $|\psi(0)\rangle$ 是一个张量乘积态。试计算当体系处于这个态时的下列平均值： $\langle H(1)\rangle$ ， $\langle H(2)\rangle$ 及 $\langle H(1)H(2)\rangle$ 。试比较 $\langle H(1)\rangle$ ， $\langle H(2)\rangle$ ，与 $\langle H(1)H(2)\rangle$ ；怎样解释所得的结果？

β . 试证：如果体系处于题 b 中算出的态 $|\psi(t)\rangle$ ，上面的结果仍然成立。

d. 现设态 $|\psi(0)\rangle$ 由下式给出：

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} |\varphi_1 \varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |\varphi_1 \varphi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} |\varphi_2 \varphi_1\rangle$$

试证 $|\psi(0)\rangle$ 不可能写成张量积的形式，这时题 c 中各问题的答案又如何？

e. a. 试在诸矢量 $|\varphi_n \varphi_q\rangle$ 构成的基中，写出对应于题 b 中的 $|\psi(0)\rangle$ 的密度算符 $\rho(0)$ 的矩阵。

阵。试求时刻 t 的密度矩阵 $\rho(t)$ ，试计算 $t=0$ 时的部分迹：

$$\rho(1) = \text{Tr}_2 \rho \text{ 和 } \rho(2) = \text{Tr}_1 \rho$$

密度算符 ρ , $\rho(1)$ 及 $\rho(2)$ 所描述的态是不是纯态？试比较 ρ 和 $\rho(1) \otimes \rho(2)$ ，并加以解释。

β . 取题 d 中的右矢作为 $|\psi(0)\rangle$ ，再做本题 a 中的各题。

以下各题都与密度算符有关，我们假设读者已经掌握补充材料 E_{III} 中的概念和结果。

17. 假设 ρ 是任一体系的密度算符，用 $|X_i\rangle$ 和 π_i 表示 ρ 的本征矢和本征值。试将 ρ 和 ρ^2 表示为 $|X_i\rangle$ 和 π_i 的函数；如果 ρ 描述的是纯态，在基 $\{|X_i\rangle\}$ 中表示这两个算符的矩阵的形式如何？如果 ρ 描述的是态的统计混合，这些矩阵的形式又如何？（应该证明：对于纯态， ρ 只有一个对角元不等于零而等于 1；对于态的统计混合， ρ 有好几个对角元在 0 和 1 之间）。试证：当而且仅当 ρ^2 的迹等于 1 时， ρ 才对应于纯态。

18. 考虑密度算符为 $\rho(t)$ 的一个体系，它在哈密顿算符 $H(t)$ 的影响下演变。试证： ρ^2 的迹不随时间而变。试问：体系会不会交替地处于纯态与态的统计混合？

19. 设总体系 (1)+(2) 由子体系 (1) 和 (2) 构成， A 和 B 是在态空间 $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ 中起作用的两个算符。试证：如果 A （或 B ）只在空间 $\mathcal{E}(1)$ 中起作用，也就是说，如果 A （或 B ）可以写作：

$$A = A(1) \otimes I(2) \quad [\text{或 } B = B(1) \times I(2)]$$

那么， $\text{Tr}_1(AB)$ 和 $\text{Tr}_1(BA)$ 这两个部分迹相等。

应用：如果总体系的哈密顿算符 H 是一个只在 $\mathcal{E}(1)$ 中起作用的算符与一个只在 $\mathcal{E}(2)$ 中起作用的算符之和，即

$$H = H(1) + H(2)$$

试计算约化密度算符 $\rho(1)$ 的变化率 $\frac{d}{dt} \rho(1)$ ；并从物理上解释所得结果。

练习 5 参考文献：Flügge (1.24), §§ 40 和 41; Landau 和 Lifshitz (1.19), § 22.

练习 10 参考文献：Levine (12.3), 第 14 章; Eyring 等 (12.5), § 18b.

练习 15 参考文献：参看补充材料 G_{III} 中的文献。

再回到一维问题

现在我们已经比较熟悉量子力学的数学体系和物理内容了。我们再将在第一章中得到的一些结果精确化，并予以补充。在下面的三篇补充材料中，我们将对处在任意标量势场^①作用下的粒子的量子性质进行一般性的研究。为简单起见，只讨论一维问题。我们将顺序讨论粒子的束缚态，与此对应的能量构成分立谱（补充材料 M_{III}）；以及非束缚态，与此对应的能量构成连续谱（补充材料 N_{III}）。此外，我们还要考察在应用上，特别是在固体物理中十分重要的一个特例，即周期势的情况（补充材料 O_{III}）。

补充材料 M_{III}

在任意形状的“势阱”中粒子的束缚态

1. 束缚态能量的量子化
2. 基态能量的极小值

在补充材料 H_I 中，我们对一种特殊情况（有限深或无限深“方形”势阱）研究了势阱中粒子的束缚态，在那里，我们发现了束缚态的一些性质：能谱是分立的，基态能量大于经典能量的极小值。其实，这些性质都是普遍的，而且在物理上引起很多后果。这些正是这篇材料所要说明的。

如果一个粒子的势能具有极小值，如图 3-24-a 所示，我们就说粒子处在一个“势阱”中^②。在定性地讨论处在这种势阱中的量子粒子的定态之前，我们先回顾一下一个经典粒子在同样情况下是怎样运动的。如果粒子的能量 E_{cl} 取可以允许的极小值 $E_{cl} = -V_0$ (V_0 是势阱的深度)，那么，它在坐标为 x_0 的点 M_0 处是不动的。在 $-V_0 < E_{cl} < 0$ 的情况下，粒子将在势阱中摆动，摆动的幅度是 E_{cl} 的增函数。最后，如果 $E_{cl} > 0$ ，则粒子将脱离势阱而奔向无限远处。因此，经典粒子的“束缚态”对应于从 $-V_0$ 到 0 的一切负能值。

就量子粒子而言，情况就大不相同了。完全确定的能态 E 都是定态，这些态的波函数 $\varphi(x)$ 是哈密顿算符的本征值方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (1)$$

的解。不论为 E 选取什么值，这个二阶微分方程都有无穷多个解；这是因为任意取定了 $\varphi(x)$ 及其导数在某一点的值，我们便可以通过开拓而求得每一点 x 处的 φ 。因此，单凭方程(1)并不能限制能量的可能值。但是我们即将证明，如果再对 $\varphi(x)$ 提出某些边界条件，那么只有 E 的某些值才是被允许的（即能量的量子化）。

1. 束缚态能量的量子化

如果波函数 $\varphi(x)$ 满足本征值方程(1)而且是平方可积的〔要使 $\varphi(x)$ 确能描述粒子的物理状

^① 矢势 \mathbf{A} 的作用放到以后（主要是在补充材料 E_{VI} 中）再去研究。

^② 当然，势能只能确定到相差一个常数；我们仍按惯例，取无穷远处的势能为零。

态, 这个条件是不可少的], 我们便称这些函数所描述的态为“粒子的束缚态”。这些态都是定态; 对于这样的态, 粒子出现的几率密度 $|\varphi(x)|^2$ 只在空间的某一有限范围内才有显著的值 [为使积分 $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi(x)|^2$ 收敛, $|\varphi(x)|^2$ 在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时必须充分快地趋于零]。因此, 我们可以说, 束缚态类似于经典运动中粒子在势阱中摆动而永不逸出的情况, 也就是能量 E_{el} 为负 (但仍大于 $-V_0$) 的情况。

在量子力学中, 我们将会看到, 由于规定了 $\varphi(x)$ 必须平方可积, 从而使得可能的能量值组成分立的集合, 但这些值仍然介于 $-V_0$ 和 0 之间。为了说明这一点, 我们回到图 3-24 a 所示的势场。为简单起见, 我们假设在区间 $[x_1, x_2]$ 之外, $V(x)$ 严格地等于零, 如果 $x < x_1$ (区域 I), 则 $V(x) = 0$ 。于是可以立即写出方程(1)的解:

若 $E > 0$:

$$\varphi_1(x) = A e^{ikx} + A' e^{-ikx} \quad (2)$$

式中

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3)$$

若 $E < 0$

$$\varphi_1(x) = B e^{\rho x} + B' e^{-\rho x} \quad (4)$$

式中

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (5)$$

我们要找的是平方可积的解, 那就必须舍去(2)式, 因为这个等式中的 $\varphi_1(x)$ 是振幅恒定的平面波的叠加, 故积分

$$\int_{-\infty}^{x_1} dx |\varphi_1(x)|^2 \quad (6)$$

是发散的。于是只剩下(4)式这一种可能性, 从而我们便得到第一个结果: 粒子的束缚态都具有负能量。在(4)式中, 我们还应舍去 $e^{-\rho x}$ 项, 因为它在 $x \rightarrow -\infty$ 时是发散的。于是, 只剩下

$$\varphi_1(x) = e^{\rho x} \quad \text{若 } x < x_1 \quad (7)$$

[我们已略去了比例因子 B , 因为方程(1)的齐次性使我们确定 $\varphi(x)$ 可以只确定到差一个倍乘系数]。

为了得到 $\varphi(x)$ 在区间 $x_1 \leq x \leq x_2$ (区域 II) 中的值, 可以将 $\varphi_1(x)$ 开拓出去; 就是说, 我们应该找到方程(1)的这样一个解, 它在 $x = x_1$ 处的值为 $e^{\rho x_1}$, 它的导数在该点的值为 $\rho e^{\rho x_1}$ 。按这种方法求得的函数 $\varphi_{II}(x)$ 依赖于 ρ , 当然也依赖于 $V(x)$ 的具体形式。但因(1)式是一个二阶微分方程, 所以 $\varphi_{II}(x)$ 由前述的边界条件唯一地确定; 而且可以看出, 它是一个实函数 (正因为如此, 我们才能作出象图 3-24-b, 3-24-c 和 3-24-d 中那样的曲线)。

现在剩下的事情就是求出 $x > x_2$ (区域 III) 时的解, 这个解可以写作:

$$\varphi_{III}(x) = \tilde{B} e^{\rho x} + \tilde{B}' e^{-\rho x} \quad (8)$$

式中 \tilde{B} 和 \tilde{B}' 都是实常数, 决定于 $\varphi(x)$ 和 $d\varphi/dx$ 在 $x = x_2$ 处的两个连续性条件; \tilde{B} 和 \tilde{B}' 除依赖

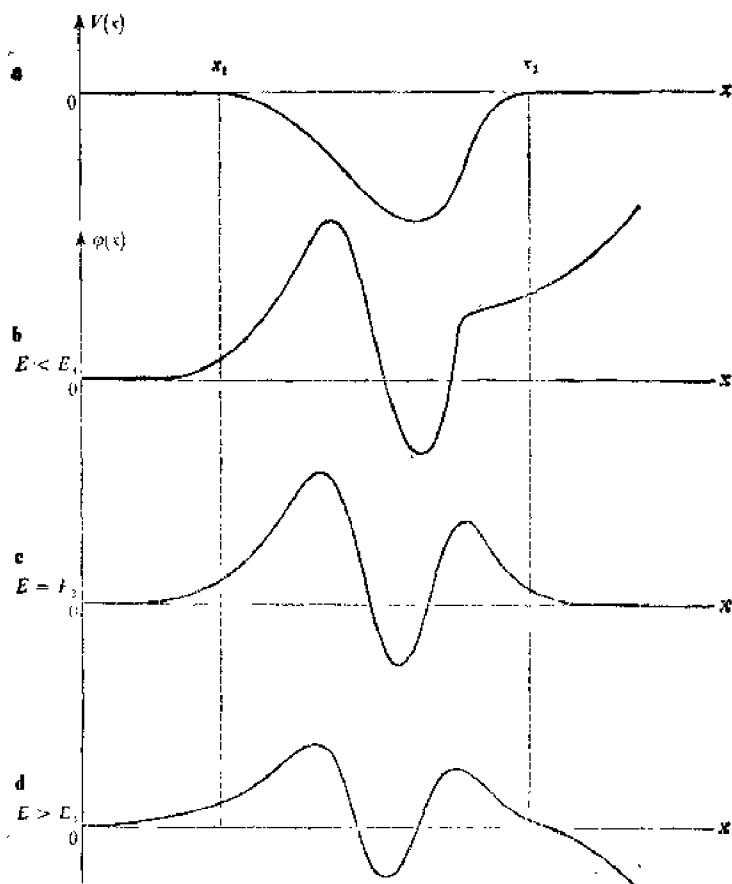


图 3-24

位于点 $x=x_1$ 和点 $x=x_2$ 之间的、深度为 V_0 的势阱(图 a)。我们将 H 的本征值方程的解 $\varphi(x)$ 取作这样一个函数: 在 $x < x_1$ 的区域中, 若 $x \rightarrow -\infty$, 它按指数规律减小到零; 然后将这个解开拓到整个 x 轴上。对于能量 E 的任意一个值, 当 $x \rightarrow +\infty$ 时, $\varphi(x)$ 按 $\tilde{B}(E) e^{\rho x}$ 的规律发散; 图 b 表示 $\tilde{B}(E) > 0$ 的情况, 图 d 表示 $\tilde{B}(E) < 0$ 的情况。但是, 如果选择能量 E 使得 $\tilde{B}(E)=0$, 则当 $x \rightarrow +\infty$ 时, $\varphi(x)$ 将按指数律趋于零(图 c), 从而 $\varphi(x)$ 是平方可积的。

于函数 $V(x)$ 以外还依赖于 ρ 。

于是, 我们便构成方程(1)的这样一个解, 如图 3-24-b 所示, 这个解是否平方可积呢? 从(8)式可以看出, 在一般情况下它不是平方可积的, 除非 $\tilde{B}=0$ (图 3-24-c 中示出这种特殊情况)。但是, 对于一个给定的函数 $V(x)$ 来说, \tilde{B} 通过 ρ 而成为 E 的函数。因此, 只有对应于束缚态的那些 E 值才是方程 $\tilde{B}(E)=0$ 的解。这些解 E_1, E_2, \dots (参看图 3-25)组成一个分立谱, 它当然依赖于已选定的势函数 $V(x)$ (在下一段中, 我们将会看到所有的能量值 E_i 都大于 $-V_0$)。

现在我们得到下述结果: 处于任意形状的势阱中的粒子, 其束缚态能量的可能值组成一个分立谱(我们常说束缚态的能量是量子化的)。这个结果可以和空腔内电磁振荡模式的量子化相比; 但是在经典力学中找不到类比, 因为我们已经看到, 在经典力学中从 $-V_0$ 到 0 的一切能量值

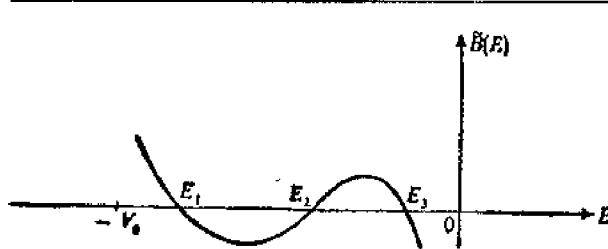


图 3-25

表示函数 $\tilde{B}(E)$ 的曲线。 $\tilde{B}(E)$ 的零点给出 E 的一系列数值，对于这些数值而言， $\varphi(x)$ 是平方可积的（即对应于图 3-24-c 的情况）；也就是说，这些数值就是束缚态的能量 E_1, E_2, E_3, \dots ；这些能量值都介于 $-V_0$ 和 0 之间。

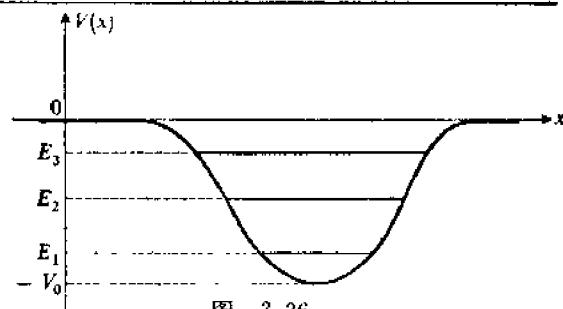


图 3-26

表示势阱中粒子的束缚态的示意图。对于每一个这样的定态，画一条横线，使它的纵坐标等于对应的能量。只保留这条横线被 $V(x)$ 的曲线截取的那一段；也就是说，只保留相同能量的经典运动所能覆盖的区段，这个区段大体上标志波函数的展延范围。

都是允许的。在量子力学中，最低的能量级 E_1 叫做 **基态能级**、次低的能量级 E_2 叫**第一激发(态)能级**，能级 E_3 叫做**第二激发能级**，等等。我们可以用下述的简图来表示这些能态：在表示 $V(x)$ 的势阱的内部画一条横线，它在垂直方向上的位置表示该能态的能量值，它在势阱内的那一段长度则大体上标志波函数的空间展延的范围（在坐标轴上和这段直线对应的所有各点就是具有相同能量的经典粒子可能到达的那些点）。对于这组能级，我们得到图 3-26 那样的示意图。

在第一章中我们已经看到，能量量子化的现象是导致人们建立量子力学的现象之一。很多物理体系都有这种现象：原子的分立能级（参看第七章，氢原子），谐振子的能级（参看第五章）以及原子核的能级，等等。

2. 基态能量的极小值

在这一段里，我们要证明能量值 E_1, E_2, \dots 都大于势能 $V(x)$ 的最小值 $-V_0$ ；以后我们将会看到，以海森伯测不准关系为依据，这个结果是很容易理解的。

设 $\varphi(x)$ 是方程(1)的一个解；我们用 $\varphi^*(x)$ 乘这个方程，再积分所得的等式，便得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} dx V(x) |\varphi(x)|^2 = E \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\varphi(x)|^2 \quad (9)$$

对于一个束缚态，我们可将函数 $\varphi(x)$ 归一化，因而(9)式可简单地写作：

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (10)$$

其中

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \frac{d}{dx} \varphi(x) \right|^2 \quad (11)$$

[在这里我们已经进行过一次分部积分，并使用了 $|x| \rightarrow \pm \infty$ 时 $\varphi(x)$ 应为零这一条件]以及

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx V(x) |\varphi(x)|^2 \quad (12)$$

(10) 式简明地表示 E 是两项之和，一项是动能的平均值：

$$\langle T \rangle = \langle \varphi \left| \frac{P^2}{2m} \varphi \right\rangle \quad (13)$$

另一项是势能的平均值

$$\langle V \rangle = \langle \varphi_1 V(x) | \varphi_1 \rangle \quad (14)$$

从(11)式和(12)式，立即得到：

$$\langle T \rangle > 0 \quad (15)$$

$$\langle V \rangle \geq \int_{-\infty}^{+\infty} dx (-V_0) |\varphi(x)|^2 = -V_0 \quad (16)$$

因而有

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle > \langle V \rangle \geq -V_0 \quad (17)$$

但在 § 1 中我们证明过 E 是负的，于是我们看到：和在经典力学中一样，束缚态的能量永远介于 $-V_0$ 和 0 之间。

但是，在经典现象和量子现象之间有一个重要的差别：虽然在经典力学中，粒子的能量可以等于 $-V_0$ （粒子静止于点 M_0 处的情况）或略大于 $-V_0$ （微小摆动的情况），但在量子力学中情况却不是这样，在量子力学中，能量的最低可能值是基态能量 E_1 ，其值一定大于 $-V_0$ 。（参看图 3-26）。海森伯测不准关系可以帮助我们理解这个结果的物理上的原因，下面我们就来说明这一点。

如果我们试图为粒子构成这样一个态，在这个态的平均势能为最小可能值，那么，从(12)式可以看出，我们应该取这样一个波函数，它实际上定域在 M_0 这一点。这样一来，方均根偏差 ΔX 将非常小，从而 ΔP 一定非常大。由于

$$\langle P^2 \rangle = (\Delta P)^2 + \langle P \rangle^2 \geq (\Delta P)^2 \quad (18)$$

因而动能 $\langle T \rangle = \langle P^2 \rangle / 2m$ 也非常大。这就是说，如果粒子的势能逼近它的最小值，那么，它的动能将无限制地增大。基态波函数便对应于这两种能量之和为极小值的折衷情况。因此，量子粒子的基态总是由在空间有一定展延范围的波函数来描述的（参看图 3-26），而基态能量又总是大于 $-V_0$ ；与在经典力学中发生的情况相反，粒子“静止”在势阱底部的那种完全确定的能态，在量子力学中是不存在的。

附注：

由于束缚态的能量介于 $-V_0$ 和 0 之间，只有当势函数 $V(x)$ 在 Ox 轴上的某一个或某几个区段内取负值时，这样的态才可能存在。正因为如此，在这篇材料中我们才列举出图 3-24-a 所描绘的那种“势阱”（在下一篇文章中，我们所考虑的情况就不限于势阱了）。

但是，这不排除对 x 的某些值 $V(x)$ 可能取正值的情况，例如，“势阱”可能坐落在两个“势垒”之间，如图 3-27 所示（我们总是假定无限远处的势能为零）。在这种情况下，对于某些正的能量值，经典粒子仍然有受束缚的运动，但是在量子力学中，仿照上面的分析，可以证明束缚态的能量永远介于 $-V_0$ 和 0 之间。从物理上看，产生这种差别的原因在于：具有有限高度的势垒决不能使量子粒子完全反射回去，由于隧道效应，粒子透过势垒的几率永远不会为零。

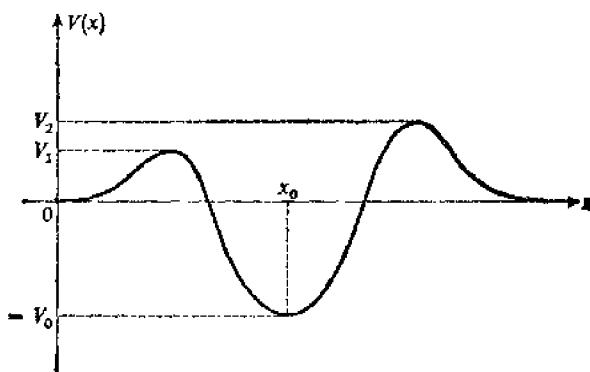


图 3-27

深度为 $-V_0$ 的势阱坐落在高度为 V_1 和 V_2 的两个势垒之间（例如，我们设 $V_1 \leq V_2$ ）。在经典力学中，能量介于 $-V_0$ 和 V_1 之间的运动是存在的，这种运动被限制在两个势垒之间。在量子力学中，能量介于 0 和 V_1 之间的粒子由于隧道效应可以贯穿势垒；因而，束缚态的能量永远介于 $-V_0$ 和 0 之间。

参考文献和阅读建议：

Feynman III(1.2), § 16-6; Messiah(1.17), 第 III 章 § 11; Ayant 和 Belorizky(1.10), 第 IV 章 §§1, 2, 3; Schiff(1.18), § 8.

补充材料 N_{III}

遇到任意形状的势阱或势垒时粒子的非束缚态

1. 透射矩阵 $M(k)$
 - a. $M(k)$ 的定义
 - b. $M(k)$ 的性质
2. 反射系数和透射系数
3. 例

在补充材料 M_{III} 中，我们已经证明：在势场 $V(x)$ 的作用下，粒子的束缚态对应于负能量 ①，而且只有当 $V(x)$ 为引力势（即势阱，在其中也可以出现受束缚的经典运动）时，这种态才存在。由于在能量取正值时哈密顿算符的本征函数 $\varphi(x)$ 在无限远处为非平方可积的指数函数 $e^{\pm ikx}$ 的叠加，我们应该排除能量的正值。但是，早在第一章中我们就已看到，将这些指数函数线性叠加，可以构成一个平方可积的波函数 $\psi(x)$ （即波包），因而可以用它来表示粒子的物理状态。当然，这样得到的态含有 k 的（亦即能量的）若干个值，因而这些态已不是定态；因此，波函数 $\psi(x)$ 随时间演变，波包边传播边变形。但是，根据 $\psi(x)$ 可直接按诸本征函数 $\varphi_k(x)$ 展开这一事实，很容易计算这种演变[例如，我们在补充材料 J_I 中正是这样做的：根据 $\varphi_k(x)$ 的性质，我们曾计算过势垒的透射系数和反射系数以及反射延迟，等等]。因此，尽管每一个 $\varphi_k(x)$ 不能表示一物理状态，但是

① 注意，这样选择能量的原点，以使 $V(x)$ 在无限远处为零。

研究 H 的属于正能值的本征函数 ① 还是有意义的,正如我们在补充材料 H_1 中就某些方形势所研究过的一样.

在这篇材料里, 我们将普遍地研究(但仍限于一维问题)势 $V(x)$ 对属于正能值的本征函数 $\varphi_k(x)$ 的影响; 在这里我们假设 $V(x)$ 在 Ox 轴上的有限区间 $[x_1, x_2]$ 之外处处为零, 除此之外, 我们不再对 $V(x)$ 的形状做任何假设, 它可以呈现一个或多个势垒, 势阱等等. 我们将证明, 在所有这些情况下, $V(x)$ 对函数 $\varphi_k(x)$ 的影响都可以用一个 2×2 的矩阵 $M(k)$ 来描述, 这种矩阵具有一些普遍的性质. 我们将得到与所取的势 $V(x)$ 的形状无关的一些结果; 例如, 就一个(对称的或不对称的)势垒而言, 不论对于来自左方的粒子, 还是对于具有相同能量的来自右方的粒子, 其反射系数和透射系数都一样. 此外, 在补充材料 O_{III} 中, 我们将要研究处在周期势场 $V(x)$ 中的粒子的性质, N_{III} 这篇材料正是后面的运算的出发点.

1. 透射矩阵 $M(k)$

a. $M(k)$ 的定义

在一维情况下, 我们来考察一个势函数 $V(x)$, 在长度为 l 的区间 $[x_1, x_2]$ 以外, 其值为零; 在此区间内, 其变化情况是任意的(图 3-28). 我们将 Ox 轴的原点取在区间 $[x_1, x_2]$ 的中点. 这样,

$V(x)$ 的变化便出现在 $|x| < \frac{l}{2}$ 的区间内. 与能量为 E 的定态相联系的波函数 $\varphi(x)$ 所满足的方程为:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} \varphi(x) = 0 \quad (1)$$

在这篇材料的下文中, 我们用一个参数 k 来代替能量, 其定义是:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2)$$

在 $x < -\frac{l}{2}$ 的区域中, 函数 e^{ikx} 满足方程(1); 我们将这方程的一个解记作 $v_k(x)$, 它在 $x < -\frac{l}{2}$ 时与 e^{ikx} 全同. 当 $x > \frac{l}{2}$ 时, 它必须是方程(1)的两个独立解 e^{ikx} 和 e^{-ikx} 的线性组合. 于是我们有:

$$\begin{cases} \text{若 } x < -\frac{l}{2}: v_k(x) = e^{ikx} \\ \text{若 } x > +\frac{l}{2}: v_k(x) = F(k)e^{ikx} + G(k)e^{-ikx} \end{cases} \quad (3-a)$$

$$\begin{cases} \text{若 } x > +\frac{l}{2}: v_k(x) = F(k)e^{ikx} + G(k)e^{-ikx} \end{cases} \quad (3-b)$$

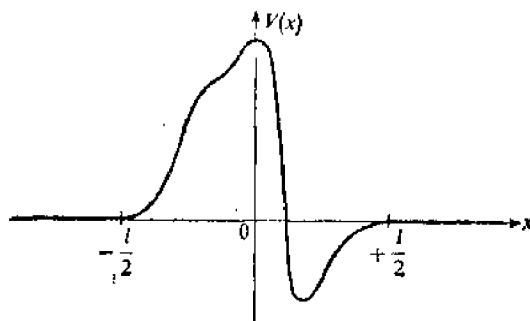


图 3-28

我们所要考虑的势函数在区间 $-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2}$ 内以任意方式变化, 在此区间外, 其值为零.

① 我们也可以研究 H 的属于负能值的非平方可积的本征函数(与它们对应的能量不属于在补充材料 M_{III} 中得到的分离谱). 但是这些函数在无限远处(按指数律)发散得非常快, 因而不可能把它们线性地叠加起来而得到平方可积的波包.

式中系数 $F(k)$ 和 $G(k)$ 不仅依赖于势的形状而且依赖于 k 。同样，我们也可以引入另一个解 $v'_k(x)$ ，它在 $x < -\frac{l}{2}$ 时等于 e^{-ikx} ：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{若 } x < -\frac{l}{2}: v'_k(x) = e^{-ikx} \\ \text{若 } x > +\frac{l}{2}: v'_k(x) = F'(k)e^{ikx} + G'(k)e^{-ikx} \end{array} \right. \quad (4-a)$$

对于 E 的（亦即 k 的）某一给定值，方程(1)（对于 x 是二阶的）的最普遍的解应是 v_k 和 v'_k 的线性组合：

$$\varphi_k(x) = Av_k(x) + A'v'_k(x) \quad (5)$$

等式(3-a)和(4-a)告诉我们：

$$\text{若 } x < -\frac{l}{2}: \varphi_k(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} \quad (6-a)$$

而等式(3-b)和(4-b)则告诉我们：

$$\text{若 } x > +\frac{l}{2}: \varphi_k(x) = \tilde{A}e^{ikx} + \tilde{A}'e^{-ikx} \quad (6-b)$$

式中

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= F(k)A + F'(k)A' \\ \tilde{A}' &= G(k)A + G'(k)A' \end{aligned} \quad (7)$$

我们定义一个 2×2 的矩阵 $M(k)$ ：

$$M(k) = \begin{pmatrix} F(k) & F'(k) \\ G(k) & G'(k) \end{pmatrix} \quad (8)$$

利用这个矩阵，可将(7)式写成下列的矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \tilde{A} \\ \tilde{A}' \end{pmatrix} = M(k) \begin{pmatrix} A \\ A' \end{pmatrix} \quad (9)$$

因此， $M(k)$ 使我们能够根据波函数在势场左侧的行为(6-a)，推知它在势场右侧的行为(6-b)。我们称 $M(k)$ 为势场的“透射矩阵”。

附注：

与波函数 $\varphi(x)$ 相联系的几率流为

$$J(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\varphi^*(x) \frac{d\varphi}{dx} - \varphi(x) \frac{d\varphi^*}{dx} \right] \quad (10)$$

将此式求导：

$$\frac{d}{dx} J(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\varphi^*(x) \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \varphi(x) \frac{d^2\varphi^*}{dx^2} \right] \quad (11)$$

考虑到(1)式，便有：

$$\frac{d}{dx} J(x) = 0 \quad (12)$$

由此可见，与定态相联系的几率流 $J(x)$ 在 Ox 轴上处处相同。此外，还可以看出，(12)式不过是下列关系式

$$\operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0 \quad (13)$$

在一维情况下的形式[根据第三章的公式(D-11), 对于在三维空间中运动的粒子的一切定态, 公式(13)都成立]. 由(12)式可知, $\varphi_k(x)$ 或取(6-a)的形式或取(6-b)的形式, 与 $\varphi_k(x)$ 相联系的几率流 $J_k(x)$ 在任意点 x 的值都可以计算出来:

$$J_k(x) = \frac{\hbar k}{m} [A]^2 - [A']^2 = \frac{\hbar k}{m} [\tilde{A}]^2 - [\tilde{A}']^2 \quad (14)$$

b. $M(k)$ 的性质

$\alpha.$ 函数 $V(x)$ 是一个实函数, 根据这一点便很容易证明: 如果 $\varphi(x)$ 是方程(1)的一个解, 那么, $\varphi^*(x)$ 也是它的一个解. 现在我们考虑函数 $v_k^*(x)$, 它是方程(1)的一个解; 比较(3-a)和(4-a)便可看出, 若 $x < -\frac{l}{2}$, 这个函数与 $v_k'(x)$ 全同. 因而, 对任意的 x , 我们有:

$$v_k^*(x) = v_k'(x) \quad (15)$$

将(3-b)和(4-b)代入此式, 便得到:

$$F^*(k) = G'(k) \quad (16)$$

$$G^*(k) = F'(k) \quad (17)$$

从而可将矩阵 $M(k)$ 写成下列简单形式:

$$M(k) = \begin{pmatrix} F(k) & G^*(k) \\ G(k) & F^*(k) \end{pmatrix} \quad (18)$$

$\beta.$ 在前面[见(12)式]我们已经看到, 对于定态而言, 具率流 $J(x)$ 与 x 无关. 于是, 不论 A 与 A' 如何, 我们应有[参看(14)式]:

$$[A]^2 - [A']^2 = [\tilde{A}]^2 - [\tilde{A}']^2 \quad (19)$$

由(9)式和(18)式可以得到:

$$\begin{aligned} [\tilde{A}]^2 - [\tilde{A}']^2 &= [F(k)A + G^*(k)A'] [F^*(k)A^* + G(k)A'^*] \\ &\quad - [G(k)A + F^*(k)A'] [G^*(k)A^* + F(k)A'^*] \\ &= [|F(k)|^2 - |G(k)|^2] [|A|^2 - |A'|^2] \end{aligned} \quad (20)$$

于是条件(19)等价于:

$$|F(k)|^2 - |G(k)|^2 = \text{Det} M(k) = 1 \quad (21)$$

附注:

- (i) 对于势函数的形状我们没有提出过任何特殊的假设. 如果它是一个偶函数, 即若 $V(x) = V(-x)$, 那么矩阵 $M(k)$ 还有一个附带的性质: 我们可以证明 $G(k)$ 是一个纯虚数.
- (ii) 等式(6)表明, 系数 A 和 \tilde{A}' 属于“进来”的平面波, 与这种波相联系的粒子分别来自 $x = -\infty$ 和 $x = +\infty$ 处并进入势场作用范围(入射粒子); 另一方面, 系数 \tilde{A} 和 A' 属于“出去”的平面波, 与这种波相联系的粒子是离开势场的(即透射的和反射的粒子). 有趣的是, 我们可以引入一个矩阵 S , 它使我们能够根据入射波的振幅计算出射波的振幅:

$$\begin{pmatrix} \tilde{A} \\ A' \end{pmatrix} = S(k) \begin{pmatrix} A \\ \tilde{A}' \end{pmatrix} \quad (22)$$

$S(k)$ 不难表示为 $M(k)$ 的矩阵元的函数. 事实上, 由下列等式:

$$\tilde{A} = F(k)A + G^*(k)A' \quad (23-a)$$

$$\tilde{A}' = G(k)A + F^*(k)A' \quad (23-b)$$

可以推知

$$A' = \frac{1}{F^*(k)} [\tilde{A}' - G(k) A] \quad (24)$$

将这个等式代入(23-a)式,便得到:

$$\tilde{A} = \frac{1}{F^*(k)} [(F(k)F^*(k) - G(k)G^*(k)) A - G^*(k)\tilde{A}'] \quad (25)$$

注意到(21)式,便可将矩阵 $S(k)$ 写作:

$$S(k) = \frac{1}{F^*(k)} \begin{pmatrix} 1 & G^*(k) \\ -G(k) & 1 \end{pmatrix} \quad (26)$$

再用一次(21)式,便很容易证明:

$$S(k)S'(k) = S'(k)S(k) = 1 \quad (27)$$

这就是说, $S(k)$ 是么正的、这个矩阵在碰撞理论中是十分重要的。其实,我们也可以根据演变算符(参看补充材料 F_{II})的么正性来证明这个矩阵的么正性;而演变算符的么正性实质上表示在 Ox 轴上任一点找到粒子的总几率(波函数的模方)对时间而言是守恒的。

2. 反射系数和透射系数

为了计算粒子遇到势场 $V(x)$ 时的反射系数和透射系数,从原则上说,我们应该象在补充材料 J_I 中那样,用刚才研究过的 H 的本征函数构成一个波包。例如,我们来考虑一个能量为 E_1 的来自左方的入射粒子,与它对应的波包就是取 $\tilde{A}'=0$ 时诸函数 $\varphi_k(x)$ 以 $g(k)$ 为系数叠加的结果,而函数 $g(k)$ 在点 $k=k_1=\sqrt{2mE/\hbar^2}$ 附近具有显著的峰值。详细的计算与补充材料 J_I 中的完全一样,这里不再重复,最后得到的反射系数和透射系数分别为 $|A'(k_1)/A(k_1)|^2$ 和 $|\tilde{A}(k_1)/A(k_1)|^2$ 。

由于 $\tilde{A}'=0$, 等式(22)和(26)给出:

$$\tilde{A}(k) = \frac{1}{F^*(k)} \cdot A(k) \quad (28)$$

$$A'(k) = -\frac{G(k)}{F^*(k)} A(k)$$

从而反射系数和透射系数为

$$R_1(k_1) = \frac{|A'(k_1)|^2}{|A(k_1)|^2} = \frac{|G(k_1)|^2}{|F(k_1)|^2} \quad (29-a)$$

$$T_1(k_1) = \frac{|\tilde{A}(k_1)|^2}{|A(k_1)|^2} = \frac{1}{|F(k_1)|^2} \quad (29-b)$$

[很容易检验,条件(21)保证 $R_1(k_1) + T_1(k_1) = 1$].

如果粒子来自右方,则应取 $A=0$,于是得到:

$$\begin{aligned} \tilde{A}(k) &= \frac{G^*(k)}{F^*(k)} \cdot \tilde{A}'(k) \\ A'(k) &= \frac{1}{F^*(k)} \cdot \tilde{A}'(k) \end{aligned} \quad (30)$$

现在透射系数和反射系数则为:

$$T_2(k) = \frac{|A'(k)|^2}{|\tilde{A}'(k)|^2} = \frac{1}{|F(k)|^2} \quad (31-a)$$

和

$$R_2(k) = \left| \frac{\tilde{A}(k)}{\tilde{A}'(k)} \right|^2 = \left| \frac{G(k)}{F(k)} \right|^2 \quad (31\text{-b})$$

比较(29)式和(31)式可以看出, $T_1(k) = T_2(k)$ 而且 $R_1(k) = R_2(k)$; 这就是说, 只要能量已经给定, 一个势垒(不论是否对称)的可穿透性对于来自左方与来自右方的粒子永远是一样的.

此外, 根据(21)式, 我们还有

$$|F(k)| \geq 1 \quad (32)$$

此式中的等号成立时, 反射系数等于零, 而透射系数等于1(即共振). 但是与此相反的情况是不可能的, 因为(21)式告诉我们 $|F(k)| > |G(k)|$, 我们永远不会得到 $T=0$ 和 $R=1$ [$|F(k)|$ 和 $|G(k)|$ 同时趋于无限大的极限情况除外].

3. 例

我们再来考虑在补充材料 H₁ 的 §2-b 中研究过的方形势: 在区域 $-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2}$ 中 $V(x)$ 等于常数 V_0 ①(参看图 3-29, 在图中我们取 V_0 为一正数).

首先假设 E 小于 V_0 , 并令

$$\rho = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (33)$$

进行类似于补充材料 H₁ 中的一些初等运算, 可以得到:

$$M(k) = \begin{pmatrix} \left[\cosh \rho l + i \frac{k^2 - \rho^2}{2k\rho} \sinh \rho l \right] e^{-ikl} & -i \frac{k_0^2}{2k\rho} \sinh \rho l \\ i \frac{k_0^2}{2k\rho} \sinh \rho l & \left[\cosh \rho l - i \frac{k^2 - \rho^2}{2k\rho} \sinh \rho l \right] e^{ikl} \end{pmatrix} \quad (34)$$

式中

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad (35)$$

(我们已假设 $E < V_0$, 所以 V_0 一定是正数).

现在假定 $E > V_0$, 并令:

$$k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \quad (36)$$

及

$$k_0 = \sqrt{e \frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad (37)$$

(式中 $e = +1$, 若 $V_0 > 0$; $e = -1$, 若 $V_0 < 0$).

于是我们得到:

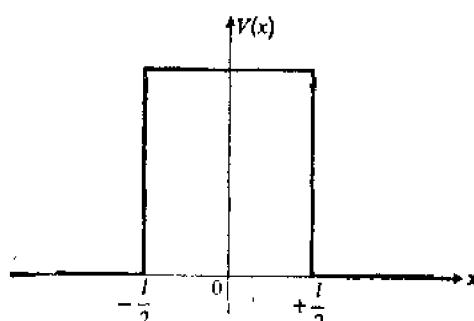


图 3-29

方形势垒

① 其实, 这里的势垒相对于补充材料 H₁ 中的势垒平移了一段距离, 因为这里的势垒是在 $x = -\frac{l}{2}$ 与 $x = +\frac{l}{2}$ 之间, 而不是在 $x = 0$ 和 $x = l$ 之间.

$$M(k) = \begin{pmatrix} \left[\cos k'l + i \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin k'l \right] e^{-ikl} & -ie \frac{k_0^2}{2kk'} \sin k'l \\ ie \frac{k_0^2}{2kk'} \sin k'l & \left[\cos k'l - i \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin k'l \right] e^{ikl} \end{pmatrix} \quad (38)$$

很容易根据(34)式和(38)式中的矩阵 $M(k)$ 来验证关系式(16)、(17)及(21)。

参考文献和阅读建议:

Merzbacher (1.16), 第 6 章, §§5, 6, 8; 还可参看补充材料 M_{III} 中的参考文献。

补充材料 O_{III}

一维周期势场中粒子的量子性质

1. 顺序通过若干个相同的势垒

- a. 符号
- b. 衔接条件
- c. 迭代矩阵 $Q(\alpha)$
- d. $Q(\alpha)$ 的本征值

2. 讨论: 容许能带和禁戒能带的概念

- a. 波函数 $\varphi_n(x)$ 的行为
- b. 布喇格反射: 周期势场中粒子的可能能量

3. 周期势场中能量的量子化; 边界条件的影响:

- a. 施加于波函数的条件
- b. 容许能带: 晶格内部粒子的定态
- c. 禁戒能带: 定域在边界上的定态

在这篇材料里, 我们打算研究处于周期势场 $V(x)$ 中的粒子的量子性质。我们将要考虑的函数不一定是严格意义上的周期函数, 只要在 Ox 轴上一段有限区间内具有周期函数的形状即可 (图 3-30), 也就是说, 它可以是同一个图案顺序重复出现 N 次的结果 [仅在 N 为无限大的极限情况下, $V(x)$ 才是真正的周期函数]。

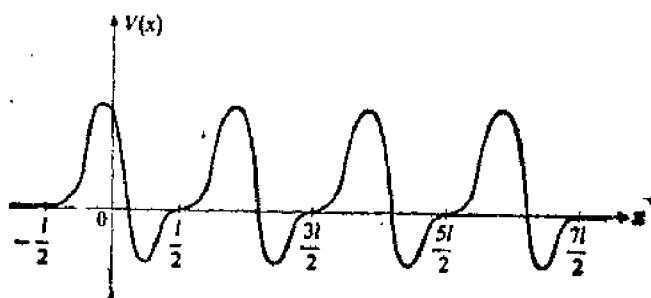


图 3-30
使同一型主重复 N 次 (图中取 $N=4$), 便得到具有周期结构的势 $V(x)$ 。

譬如, 线性分子由 N 个全同原子 (或原子团) 在空间中等间距地排列而成。在研究这类分子时, 我们就会遇到周期势。又如在固体物理中, 若要通过一维模型来研究晶体中电子的能级图的

形状，也会遇到周期势。如果 N 很大（线性大分子或宏观晶体的情况），那么，在足够宽的空间区域中，势 $V(x)$ 可以用一个周期函数来表示，而且我们可以预期，粒子在这种情况下的性质应与它在 $V(x)$ 确为周期函数时的性质几乎相同。但是，从物理的观点来看， N 为无穷大这种极限是永远达不到的，因此，我们只讨论 N 任意大的情况。

为了研究势场 $V(x)$ 对哈密顿算符 H 的属于本征值 E 的本征函数 $\varphi(x)$ 的影响，我们将引入一个 2×2 的矩阵，即所谓迭代矩阵 Q ，它是依赖于 E 的。我们将证明，函数 $\varphi(x)$ 的行为视迭代矩阵的本征值为实数或为复数而完全不同。由于这些本征值依赖于已选定的能量值 E ，我们自然要区分对应于实本征值的能量范围，与导致虚本征值的能量范围，从而出现容许能带和禁戒能带的概念。

附注

- (i) 为方便起见，我们用“势垒”这个词表示型主(motif)，将型主重复 N 次，便得到势 $V(x)$ (图 3-30)。但是，这个型主也可以是“势阱”，或具有任意形状。
- (ii) 与我们至今所循的惯例相反，在固体物理中，人们习惯于用字母 k 表示定态波函数中的一个参数，这个参数并不简单地正比于能量的平方根。为了适应这种用法，下面我们将补充材料 N_{III} 中的符号略微改变一下，即用 α 代替 k ，也就是令

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1)$$

到后面，我们再引入字母 k （我们将会看到，若矩阵 Q 的本征值为复数，则 k 与这些本征值直接相关）。

1. 顺次通过若干个相同的势垒

我们考虑如图 3-30 所示由 N 个势垒并列而成的势 $V(x)$ 。各个势垒的中点依次在点 $x=0, x=l, x=2l, \dots, x=(N-1)l$ 处。在这里，我们打算研究通过所有这些势垒时，本征函数 $\varphi_a(x)$ 的行为如何；这里的 $\varphi_a(x)$ 是 H 的本征值方程

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} \varphi_a(x) = 0 \quad (2)$$

的解，式中 E 和 α 由(1)式联系。

a. 符号

在 N 个势垒的左侧，即在 $x \leq -\frac{l}{2}$ 的区域中， $V(x)$ 为零，于是方程(2)的通解为：

$$\text{若 } x \leq -\frac{l}{2}, \text{ 则 } \varphi_a(x) = A_1 e^{i\alpha x} + A'_1 e^{-i\alpha x} \quad (3-a)$$

象在补充材料 N_{III} 中的 §1-a 那样，我们考虑两个函数 $v_k(x)$ 和 $v'_k(x)$ ，现在应将它们记作 $v_a(x)$ 和 $v'_a(x)$ 。在以点 $x=0$ 为中心的第一势垒的范围内，可将(2)的通解写作：

$$\text{若 } -\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2}, \text{ 则 } \varphi_a(x) = A_1 v_a(x) + A'_1 v'_a(x) \quad (3-b)$$

同样，在以点 $x=l$ 为中心的第二个势垒的范围内，应得到：

$$\text{若 } \frac{l}{2} \leq x \leq \frac{3l}{2}, \text{ 则 } \varphi_a(x) = A_2 v_a(x-l) + A'_2 v'_a(x-l) \quad (3-c)$$

依此类推，在以点 $x = (n-1)l$ 为中心的第 n 个势垒的范围内，应有：

$$\text{若 } (n-1)l - \frac{l}{2} \leq x \leq (n-1)l + \frac{l}{2}, \text{ 则 } \varphi_a(x) = 1_n v_s x - (n-1)l] + A'_n v'_s [x - (n-1)l] \quad (3-d)$$

最后，在 N 个势垒的右侧，即在 $x \geq (N-1)l + \frac{l}{2}$ 的区域中， $V(x)$ 仍然等于零，于是应有：

$$\text{若 } x \geq (N-1)l + \frac{l}{2}, \text{ 则 } \varphi_a(x) = C_0 e^{i\alpha[x-(N-1)l]} + C'_0 e^{-i\alpha[x-(N-1)l]} \quad (3-e)$$

现在，我们必须在 $x = -\frac{l}{2}, +\frac{l}{2}, \dots, (N-1)l + \frac{l}{2}$ 这些点将 $\varphi_a(x)$ 的这些表达式衔接起来，这就是下一段要解决的问题。

b. 衔接条件

函数 $v_s(x)$ 和 $v'_s(x)$ 依赖于我们所选择的势的具体形式。但是我们即将看到，利用补充材料 N_{III} 中的结果，很容易算出这两个函数以及它们的导数在每一个势垒的两个端点处的数值。

为了证明这一点，我们设想除了中心在 $x = (n-1)l$ 处的第 n 个势垒以外，其他势垒都已取消；在这个势垒内部永远成立的解(3-d)式应该通过平面波的叠加向左右两侧开拓出去，这些平面波可以得自 N_{III} 中的(6-a)式及(6-b)式，只须将 x 换成 $x - (n-1)l$ ，将 k 换成 α ，并给 A ， A' ， \tilde{A} ， \tilde{A}' 附以下标 n 。如果第 n 个势垒是孤立的，那么这种做法将使我们得到：在 $x \leq (n-1)l - \frac{l}{2}$ 时，有

$$A_n e^{i\alpha[x - (n-1)l]} + A'_n e^{-i\alpha[x - (n-1)l]} \quad (4)$$

在 $x \geq (n-1)l + \frac{l}{2}$ 时，有

$$\tilde{A}_n e^{i\alpha[x - (n-1)l]} + \tilde{A}'_n e^{-i\alpha[x - (n-1)l]} \quad (5)$$

诸系数之间有下列关系：

$$\begin{pmatrix} \tilde{A}_n \\ \tilde{A}'_n \end{pmatrix} = M(\alpha) \begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix} \quad (6)$$

在这里我们已经改变了符号， $M(\alpha)$ 就是在补充材料 N_{III} 中引入的矩阵 $M(k)$ 。因而，在第 n 个势垒的左端，由(3-d)式所确定的函数 $\varphi_a(x)$ 与平面波的叠加结果(4)具有相同的函数值和相同的导数值。同样，在这个势垒的右端， $\varphi_a(x)$ 和(5)式有相同的函数值及相同的导数值。我们利用这些结果就很容易写出周期势场中的衔接条件。

由此可见，在第一个势垒的左端（即在 $x = -\frac{l}{2}$ 处），只须注意(3-a)式中的函数应与 $A_1 e^{i\alpha x} + A'_1 e^{-i\alpha x}$ 具有相同的函数值和相同的导数值，便得到：

$$\begin{cases} A_0 = A_1 \\ A'_0 = A'_1 \end{cases} \quad (7)$$

（从补充材料 N_{III} 看来，这个结果是明显的）。

在第一个势垒的右端，也就是第二个势垒的左端，只须注意 $\tilde{A}_1 e^{i\alpha x} + \tilde{A}'_1 e^{-i\alpha x}$ 与 $A_2 e^{i\alpha(x-l)} +$

$A'_2 e^{-i\alpha(x-1)}$ 具有相同的函数值和相同的导数值, 便得到:

$$\begin{cases} A_2 = \tilde{A}_1 e^{i\alpha l} \\ A'_2 = \tilde{A}'_1 e^{-i\alpha l} \end{cases} \quad (8)$$

同样, 在第 n 个势垒和第 $(n+1)$ 个势垒的衔接点 ($x = nl + \frac{l}{2}$ 处), 将(4)式中的 n 换成 $(n+1)$, 并令所得结果的函数值及导数值分别等于(5)式的函数值及导数值, 我们得到:

$$\begin{cases} A_{n+1} = \tilde{A}_n e^{i\alpha l} \\ A'_{n+1} = \tilde{A}'_n e^{-i\alpha l} \end{cases} \quad (9)$$

在最后一个势垒的右端 [$x = (N-1)l + \frac{l}{2}$], 必须使(5)式中的 n 换为 N 所得结果的函数值及导数值分别等于(3-e)式的函数值及导数值, 于是得到:

$$\begin{cases} C_0 = \tilde{A}_N \\ C'_0 = \tilde{A}'_N \end{cases} \quad (10)$$

c. 迭代矩阵 $Q(\alpha)$

我们引入一个矩阵 $D(\alpha)$, 其定义是:

$$D(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{i\alpha l} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha l} \end{pmatrix} \quad (11)$$

利用这个矩阵可以将衔接条件(9)写成下列形式:

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix} = D(\alpha) \begin{pmatrix} \tilde{A}_n \\ \tilde{A}'_n \end{pmatrix} \quad (12)$$

考虑到(6)式, 又可将此式写作

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix} = D(\alpha) M(\alpha) \begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix} \quad (13)$$

迭代这个关系式, 并利用(7)式, 我们便得到:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix} &= [D(\alpha) M(\alpha)]^n \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} \\ &= [D(\alpha) M(\alpha)]^n \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

最后, 利用(6)式和(14)式, 可以将衔接条件(10)变换为:

$$\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix} = M(\alpha) \begin{pmatrix} A_N \\ A'_N \end{pmatrix} = M(\alpha) [D(\alpha) M(\alpha)]^{N-1} \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

这也就是

$$\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix} = \underbrace{M(\alpha) D(\alpha) M(\alpha) D(\alpha) \cdots D(\alpha) M(\alpha)}_{\text{共含 } N \text{ 个 } M(\alpha) \text{ 矩阵}} \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

利用这个公式可以从 $\begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix}$ 过渡到 $\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix}$, 上式中每一个矩阵 $M(\alpha)$ 与一个势垒相联系, 每一个矩阵

$D(\alpha)$ 与两相邻势垒之间的区间相联系。

(13) 式和(14)式表明矩阵

$$Q(\alpha) = D(\alpha) M(\alpha) \quad (17)$$

的重要性，当我们希望从 $\begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix}$ 过渡到 $\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix}$ 时，也就是当我们将图形沿着周期结构平移一段距离 nl 时，就会出现这个矩阵的 n 次幂。因此，我们称 $Q(\alpha)$ 为“迭代矩阵”。利用补充材料 N_{III} 中的公式(18)和 $D(\alpha)$ 的表达式(11)，我们得到：

$$Q(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{i\alpha l} F(\alpha) & e^{i\alpha l} G^*(\alpha) \\ e^{-i\alpha l} G(\alpha) & e^{-i\alpha l} F^*(\alpha) \end{pmatrix} \quad (18)$$

如果变换一下基，使 $Q(\alpha)$ 成为对角形的， $[Q(\alpha)]^n$ 的计算就比较简单；为此，我们必须研究 $Q(\alpha)$ 的本征值。

d. $Q(\alpha)$ 的本征值

用 λ 表示 $Q(\alpha)$ 的一个本征值，矩阵(18)的特征方程可以写作：

$$[e^{i\alpha l} F(\alpha) - \lambda][e^{-i\alpha l} F^*(\alpha) - \lambda] - |G(\alpha)|^2 = 0 \quad (19)$$

注意到补充材料 N_{III} 中的关系式(21)，上式也就是：

$$\lambda^2 - 2\lambda X(\alpha) + 1 = 0 \quad (20)$$

式中 $X(\alpha)$ 是复数 $e^{i\alpha l} F(\alpha)$ 的实部：

$$X(\alpha) = \operatorname{Re}[e^{i\alpha l} F(\alpha)] = \frac{1}{2} \operatorname{Tr} Q(\alpha) \quad (21)$$

我们提醒一下[参看补充材料 N_{III} 的(21)式]， $F(\alpha)$ 的模大于 1；因此， $e^{i\alpha l} F(\alpha)$ 的模也大于 1。

二次方程(20)的判别式为：

$$\Delta' = [X(\alpha)]^2 - 1 \quad (22)$$

这里有两种可能：

(i) 如果能量 E 的值使得

$$|X(\alpha)| \leq 1 \quad (23)$$

(以图 3-31 为例， α 介于 α_0 与 α_1 之间就属于这种情况)；我们可以令：

$$X(\alpha) = \cos[k(\alpha)l] \quad (24)$$

其中

$$0 \leq k(\alpha) \leq \frac{\pi}{l} \quad (25)$$

简单的计算表明， $Q(\alpha)$ 的本征值由下式给出：

$$\lambda = e^{\pm ik(\alpha)l} \quad (26)$$

因此，本征值是一对共轭复数，其模等于 1。

(ii) 反之，如果能量 E 所给出的 α 值使得

$$|X(\alpha)| > 1 \quad (27)$$

(例如, 如果在图 3-31 中, α 介于 α_1 和 α_2 之间, 我们就令:

$$X(\alpha) = e \cosh [\rho(\alpha) L] \quad (28)$$

其中

$$\rho(\alpha) \geq 0 \quad (29)$$

而且, 如果 $X(\alpha)$ 为正, 则 $e = +1$; 如果 $X(\alpha)$ 为负, 则 $e = -1$. 于是我们得到:

$$\lambda = e e^{\pm \rho(\alpha) L} \quad (30)$$

在这种情况下, $Q(\alpha)$ 的两个本征值都是实数而且互为倒数.

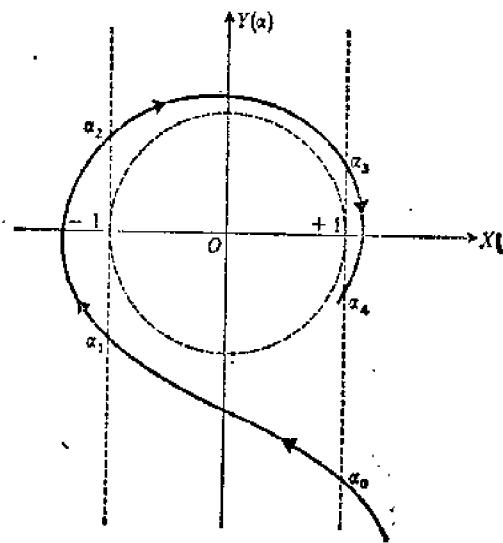


图 3-31

复数 $e^{i\alpha} F(\alpha) = X(\alpha) + iY(\alpha)$ 随 α 变化的情况. 由于 $|F(\alpha)| > 1$, 所以在复平面上作出的曲线应在以 O 点为圆心的单位圆外. 正文中的讨论表明, 如果 $|X(\alpha)|$ 小于 1, 也就是说, 如果由选定的 α 值所确定的曲线上点位于图中的两条垂直虚线之间, 那么, 对应的能量便落在“容许能带”内; 反之, 对应的能量便落在“禁戒能带”内.

2. 讨论: 容许能带和禁戒能带的概念

a. 波函数 $\varphi_n(x)$ 的行为

为了应用(14)式, 我们先计算与 $Q(\alpha)$ 的本征矢相联系的两个列矩阵 $A_1(\alpha)$ 和 $A_2(\alpha)$, 它们分别对应于本征值 λ_1 和 λ_2 ; 然后再将矩阵 $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_1' \end{pmatrix}$ 分解为下列形式:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_1' \end{pmatrix} = c_1(\alpha) A_1(\alpha) + c_2(\alpha) A_2(\alpha) \quad (31)$$

从这个关系式立即可以得到:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ A_n' \end{pmatrix} = \lambda_1^{-1} c_1(\alpha) A_1(\alpha) + \lambda_2^{-1} c_2(\alpha) A_2(\alpha) \quad (32)$$

从这个等式可以看出, 在我们涉及的能量范围内, $|X(\alpha)|$ 是小于还是大于 1, 将使波函数的行

为大不相同。事实上，在前一种情况下，公式(26)表明：通过一连串势垒的效果在(32)式中表现为列矩阵 $\begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix}$ 的两个分量相对于 $A_1(\alpha)$ 和 $A_2(\alpha)$ 的相移。这时 $\varphi_\alpha(x)$ 的行为类似于虚指数函数的叠加结果的行为。反之，如果能量的大小使得 $|X(\alpha)| > 1$ ，则公式(30)表明：两个本征值中只有一个（例如 λ_1 ）的模大于1。对于充分大的 n ，我们便有：

$$\begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix} \approx e^{n-1} e^{(n-1)\rho(\alpha)} c_1(\alpha) A_1(\alpha) \quad (33)$$

因而 A_n 和 A'_n 是按指数律随 n 增大的[$c_1(\alpha) = 0$ 的特殊情况除外]；由此可见，顺次通过一个一个的势垒，波函数 $\varphi_\alpha(x)$ 的模将变得越来越大，它的行为很象实指数函数叠加结果的行为。

b. 布喇格反射：周期势场中粒子的可能能量

根据 $\varphi_\alpha(x)$ 的行为象实指数函数还是象虚指数函数的叠加，可以预期对应的现象可能是大不相同的。

例如，对于 N 个全同势垒的集合，我们来计算一下透射系数 $T_N(\alpha)$ 。等式(15)表明，对这个集合而言，矩阵 $M(\alpha)[Q(\alpha)]^{N-1}$ 的作用相当于只有一个势垒时矩阵 $M(\alpha)$ 的作用。但是，根据补充材料 N III 中的关系式(29-b)，透射系数 $T(\alpha)$ 可以通过这个矩阵中第一行第一列的元素来表示[$T(\alpha)$ 的倒数则等于这个矩阵元的模的平方]。如果这样来选择粒子的能量 E ，使得 $Q(\alpha)$ 的本征值为实数，亦即由(30)式所给出的结果，情况将会怎样呢？如果 N 充分大，则本征值 $\lambda_1 = e^{\alpha i(\alpha)}$ 将占绝对优势，而矩阵 $[Q(\alpha)]^{N-1}$ 则按指数律随 N 增大[(33)式所表示的就是这种情况]；因而，透射系数应按指数律减小：

$$T_N(\alpha) \propto e^{-2N\rho(\alpha)} \quad (34)$$

在这种情况下，对于大的 N 值，粒子实际上必然遭到这 N 个势垒的反射。这个结果也可以解释如下：在遭到各个势垒散射的波中，透射的那些波完全是相消相干的，而反射的那些波则是相长相干的。因此，我们可以将这个现象和布喇格反射相类比。此外，我们还要注意，即使能量 E 大于势垒的高度（在经典力学中，这时粒子可以透过势垒），透射波的相消干涉仍然可能发生。

但是，我们可能注意到，如果一个孤立势垒的透射系数非常接近1，我们便有 $|F(\alpha)| \approx 1$ （例如在图 3-31 中，如果 α （亦即能量）趋于无穷大，则 $|F(\alpha)| \rightarrow 1$ ），这样一来，表示复数 $e^{i\alpha} F(\alpha)$ 的点将非常靠近以0点为中心的单位圆。在图 3-31 中可以看到，能量轴上 $|X(\alpha)| > 1$ 的那些区段，亦即发生全反射的那些区段，是非常狭窄的，实际上表现为孤立的能值。在物理上可以解释如下：如果入射粒子的能量 E 远大于势 $V(x)$ 变化的幅度，则粒子的动量（如同对应的波长那样）是完全确定的。于是由布喇格条件 $l = n\frac{\lambda}{2}$ （ n 为整数）算出的能量是完全确定的。

反之，如果粒子的能量 E 落在本征值的模为1的范围内，如在(26)式中那样，矩阵 $[Q(\alpha)]^{N-1}$ 的元素就不再随 N 趋于无穷大。在这些条件下，势垒的数目增多时，透射系数 $T_N(\alpha)$ 并不趋于零。现在我们所涉及的现象仍然是纯量子性的，是与波函数的振荡特性相关的，由于这种特性，波才能在规则的周期势场中传播而没有指数量衰减。特别值得注意的是，透射系数

$T_s(\alpha)$ 非常不同于各单个势垒的透射系数之积(由于这个乘积中的每一个因子都比 1 小, 故 $N \rightarrow \infty$ 时这个乘积趋于零).

还有一个有趣的问题: 当粒子处在一连串规则排列的势阱中时, 也就是当粒子处在呈现周期性结构的势场 $V(x)$ 的作用下时, 能级的量子化问题; 这个问题主要是在固体物理中遇到的. 我们将在下面的 §3 中详细研究这个问题. 不过, 我们现在就可以推测到能谱的概况. 事实上, 如果我们假设粒子具有这样的能量, 它使得 $|X(\alpha)| > 1$, 则方程(33)表明, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 系数 A_n 和 A'_n 都趋向无穷大. 这时波函数不再保持为有界的, 我们显然应该排除这种可能性, 于是对应的能量便是被禁戒的; 因此, 我们称与 $|X(\alpha)| > 1$ 对应的能域为禁戒能带. 反之, 假设粒子的能量使得 $|X(\alpha)| < 1$, 则当 $x \rightarrow \infty$ 时, A_n 和 A'_n 都保持有界. 这时我们称能量轴上的对应区域为容许能带. 归结起来, 能谱由这两种区域相间而成: 一种有限区域中所有的能量值都是适合的(即容许能带), 另一种区域中所有的能量值都是被禁止的.

3. 周期势场中能量的量子化: 边界条件的影响

我们考虑一个质量为 m 的粒子, 它处在图 3-32 所示势场 $V(x)$ 中. 在 $-\frac{l}{2} \leq x \leq Nl + \frac{l}{2}$ 的区域中, $V(x)$ 呈现周期函数的形状, 这个函数由 $N+1$ 个高度为 V_0 的势垒首尾相接而组成, 它们的中心顺次在点 $x=0, l, 2l, \dots, Nl$; 在这个区域之外, 在长度和 l 差不多大的区间中, $V(x)$ 的变化是任意的, 然后变为正常数 V_∞ . 在下文中, 我们称区间 $[0, Nl]$ 为“晶格的内部”, 而称点 $x \approx -\frac{l}{2}$ 附近和 $x \approx Nl + \frac{l}{2}$ 附近为“晶格的端点(或边缘)”.

从物理上说, 这样的函数 $V(x)$ 可用来表示一个电子在线性分子中, 或在晶体中(若取一维模型)遇到的势场. 因而, 位于点 $x = \frac{l}{2}, \frac{3l}{2}, \dots$ 处的那些势阱便对应于诸离子施于电子的引力; 远离

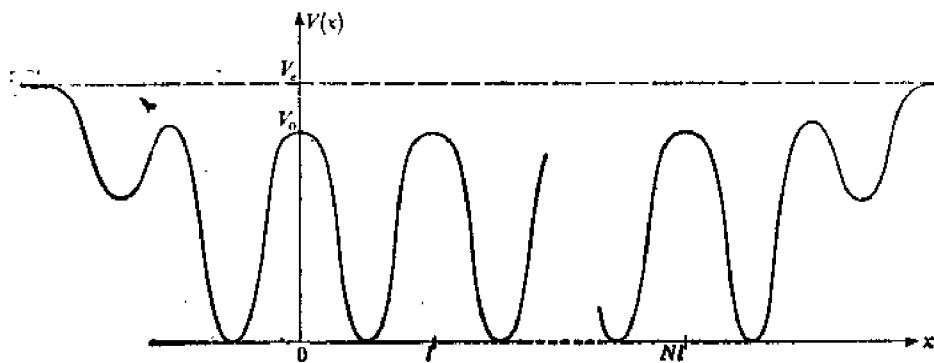


图 3-32

在“一维晶体”内部及其边缘处电子所遇到的势场随 x 变化的情况. 在晶体内, 势具有周期结构; 在离子之间, $V(x)$ 取极大值(即在点 $x=0, l, 2l, \dots$ 处的势垒), 而在离子的位置上 $V(x)$ 取极小值(即在点 $x=\frac{l}{2}, \frac{3l}{2}, \dots$ 处的势阱). 在晶体的边缘, 在和 l 差不多大的距离上, $V(x)$ 的变化是比较复杂的, 然后就很快地趋向常数 V_∞ .

晶体(或分子)的电子不再受到任何引力的作用。因此,一旦脱离区域 $-\frac{l}{2} \leq x \leq Nl + \frac{l}{2}$, $V(x)$ 就很快变为常数。

除了能量的原点有所改变以外,我们现在所取的势 $V(x)$ 完全和补充材料 M_{III} 中的一致。我们已经知道粒子的束缚态的能谱是小于 V_e 的能量所构成的分立谱。但是,我们现在所取的势 $V(x)$ 还有一个值得注意的特点,就是它具有前面 §1 中研究过的那种周期结构;我们将根据这一段的结果证明,补充材料 M_{III} 中的那些结论在目前情况下具有特殊的形式。例如,在补充材料 M_{III} 中曾经强调过一点:引起能量量子化的原因是边界条件 [$x \rightarrow \pm\infty$ 时, $\varphi(x) \rightarrow 0$]。我们可能以为,目前这个问题中的边界条件,即势在晶格边缘的变化情况,应该是决定能量的可能值的关键。实际上,完全不是这样。我们可以证实,这些能量实际上只依赖于 $V(x)$ 在它呈周期形状的区域内的值,并不依赖于边缘效应(当然,必须假设势阱的数目非常多)。此外,我们还可以证实前面的 §2-b 中直观地得到的结果,为此,只须证明:能量的大部分可能值都归并在容许能带之内,只有若干个定域在边缘的定态与 $V(x)$ 在边缘附近的变化紧密相关,并且对应的能量将落在禁戒能带之内。

下面的研究基本上仿照补充材料 M_{III} 中的进行。首先,我们要精确地考察一下加于定态波函数 $\varphi_n(x)$ 上的条件。

a. 施加于波函数的条件

在 $V(x)$ 呈周期形状的区域内,波函数 $\varphi_n(x)$ 的形式由关系式(3-d)给出,系数 A_n 和 A'_n 则由(32)式决定。为了将后一等式写成较明显的形式,我们令:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha) A_1(\alpha) &= \begin{pmatrix} f_1(\alpha) \\ f'_1(\alpha) \end{pmatrix} \\ c_2(\alpha) A_2(\alpha) &= \begin{pmatrix} f_2(\alpha) \\ f'_2(\alpha) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (35)$$

于是得到

$$\begin{aligned} A_n &= f_1(\alpha) \lambda_1^{n-1} + f_2(\alpha) \lambda_2^{n-1} \\ A'_n &= f'_1(\alpha) \lambda_1^{n-1} + f'_2(\alpha) \lambda_2^{n-1} \end{aligned} \quad (36)$$

现在我们来考察限制波函数 $\varphi_n(x)$ 的边界条件。首先,在左边远离晶格的区域中, $V(x)$ 等于 V_e , 我们可将 $\varphi_n(x)$ 写成下列形式:

$$\varphi_n(x) = B e^{\mu(\alpha)x} \quad (37-a)$$

其中

$$\mu(\alpha) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_e - E)} \quad (37-b)$$

(我们舍去一个解 $e^{-\mu(\alpha)x}$, 因为它在 $x \rightarrow -\infty$ 时是发散的)。与(37)式中的函数相联系的几率流等于零(参看补充材料 B_{III} 的 §1);但对定态而言,几率流是与 x 无关的[参看补充材料 N_{III} 中的(12)式];因而,在所有的点 x 处它都等于零,自然在晶格内部也是这样。根据补充材料 N_{III} 的(14)式可知,系数 A_n 和 A'_n 必有相同的模。因此,如果我们要用含有系数 A_1 与 A'_1 的关系式来表

示左端的边界条件[也就是说,如果我们要写出 $\varphi_\alpha(x)$ 在区间 $-\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2}$ 内的表达式是波函数(37)的开拓],那么,我们可找到下列形式的等式:

$$\frac{A_1}{A'_1} = e^{ix(\alpha)} \quad (38-a)$$

式中 $X(\alpha)$ 是 α 的(因而也是能量 E 的)实函数,它依赖于 $V(x)$ 在晶格左端边缘处的变化细节[在下文中,我们并不需要 $X(\alpha)$ 的具体表达式;要紧的是,左端的边界条件具有(38-a)的形式].

同样的推理显然也适用于右端($x > +\infty$),这一端的边界条件可以写作

$$\frac{A_{N+1}}{A'_{N+1}} = e^{ix'(\alpha)} \quad (38-b)$$

这里的实函数 $X'(\alpha)$ 依赖于 $V(x)$ 在晶格右端边缘处的变化情况.

总之,我们可以接下述方法得到能量的量子化:

我们从满足(38-a)式的两个系数 A_1 和 A'_1 开始,该式保证了当 $x \rightarrow -\infty$ 时 $\varphi_\alpha(x)$ 保持为有界.由于 $\varphi_\alpha(x)$ 只能确定到差一个常数因子,所以我们可以选择,例如:

$$\begin{aligned} A_1 &= e^{ix(\alpha)/2}, \\ A'_1 &= e^{-ix(\alpha)/2} \end{aligned} \quad (39)$$

然后,利用(36)式计算系数 A_n 和 A'_n ,以便将已经选定的波函数开拓到整个晶体中去.注意,条件(39)暗示我们, $\varphi_\alpha(x)$ 是实函数(参看补充材料 N_{III} 的 §1-b),因此,计算 A_n 和 A'_n 一定得到:

$$A'_n = A_n^* \quad (40)$$

最后,我们令系数 A_{N+1} 和 A_N 满足(38-b)式,这个关系保证当 $x \rightarrow +\infty$ 时 $\varphi_\alpha(x)$ 保持为有界.事实上,(40)式表明,比值 $\frac{A_{N+1}}{A'_{N+1}}$ 必然是模等于 1 的复数;因此,条件(38-b)变成两个复数的幅角之间的关系式.于是我们便得到一个关于 α 的实方程,它有若干个实数解,这些解便确定了容许的能量值.

我们将按 $Q(\alpha)$ 的本征值为实数 [$|X(\alpha)| > 1$] 或虚数 [$|X(\alpha)| < 1$] 两种情况来应用上述方法.

b. 容许能带;晶格内部粒子的定态

首先假设能量 E 在 $|X(\alpha)| < 1$ 的值域.

c. 量子化方程的形式

考虑到(26)式,便可将(36)式写作:

$$\begin{cases} A_n = f_1(\alpha) e^{i(n-1)k(\alpha)t} + f_2(\alpha) e^{-i(n-1)k(\alpha)t} \\ A'_n = f'_1(\alpha) e^{i(n-1)k(\alpha)t} - f'_2(\alpha) e^{-i(n-1)k(\alpha)t} \end{cases} \quad (41)$$

同时我们又看到,不论 n 取什么值,按(39)式选择 A_1 和 A'_1 便导致 $A'_n = A_n^*$.但容易证明只有当

$$\begin{aligned} f_1^*(\alpha) &= f'_2(\alpha) \\ f_2^*(\alpha) &= f'_1(\alpha) \end{aligned} \quad (42)$$

时, 关系式(41)才给出一对共轭复数, 于是条件(38-b)可以写作:

$$\frac{f_1(\alpha)e^{2iNk(\alpha)t} - f_2(\alpha)}{f_2^*(\alpha)e^{2i(Nk(\alpha)t)}} = e^{ix'(\alpha)} \quad (43)$$

关于 α 的这个方程就是确定能量量子化的关系式, 为了将它解出, 我们令

$$\Theta(\alpha) = \text{Arg} \left\{ \frac{f_1^*(\alpha)e^{ix'(\alpha)/2} - f_2(\alpha)e^{-ix'(\alpha)/2}}{f_1(\alpha)e^{-ix'(\alpha)/2} - f_2^*(\alpha)e^{ix'(\alpha)/2}} \right\} \quad (44)$$

[$\Theta(\alpha)$ 原则上可以从 $X(\alpha)$ 、 $X'(\alpha)$ 及矩阵 $Q(\alpha)$ 算出], 于是可将方程(43)写成很简单的形式:

$$e^{2iNk(\alpha)t} = e^{i\Theta(\alpha)} \quad (45)$$

因此, 能级由下式给出:

$$k(\alpha) = \frac{\Theta(\alpha)}{2Nt} + p \frac{\pi}{Nl} \quad (46)$$

其中

$$p = 0, 1, 2, \dots, (N-1) \quad (47)$$

[p 的其他数值应予排除, 因为现在条件(25)规定 $k(\alpha)$ 在长度为 π/l 的区间内变化]. 从现在起, 我们注意, 如果 N 非常大, 实际上可将方程(46)写成下面的简单形式:

$$k(\alpha) \approx p \frac{\pi}{Nl} \quad (48)$$

B. 作图求解; 能级的定位

如果将定义 $k(\alpha)$ 的(24)式代入(46)式, 我们便得到关于 α 的一个方程, 由它便可确定能量的容许值. 为了用图解法来解这个方程, 我们先作出表示函数 $X(\alpha) = \text{Re}[e^{i\alpha t} F(\alpha)]$ 的曲线; 由于这里含有虚指数函数 $e^{i\alpha t}$, 可以料到这曲线具有图 3-33-a 所示的振荡特性. 由于 $|F(\alpha)|$ 比 1 大 (参看补充材料 Nm 的(32)式), 故振荡的幅度比 1 大, 以至于曲线与两直线 $X(\alpha) = \pm 1$ 相交于很多点, 交点处的 $\alpha = \alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots$. 在 α 轴上这些交点之间的区域内, 如果条件 $|X(\alpha)| < 1$ 不成立, 我们便将这些区域一律舍去; 这样便得到曲线 $X(\alpha)$ 上的很多弧段, 利用这些弧便可将函数 $k(\alpha)$ 表示为:

$$k(\alpha) = \frac{1}{l} \text{Arc cos } X(\alpha) \quad (49)$$

注意到函数 Arc cos 的形状(参看图 3-34), 我们便可得到如图 3-33-b 所示的曲线. 方程(46)表明, 由这条曲线与曲线 $\frac{\Theta(\alpha)}{2Nt} + p \frac{\pi}{Nl}$ [若 $N \gg 1$, 这些曲线实际上是水平直线 $y = p \frac{\pi}{Nl}$ ($p = 0, 1, 2, \dots, N-1$)] 的交点便可以决定各能级.

于是, 在由 $\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq \alpha \leq \alpha_3, \dots$ 等区间所限定的每一容许能带内, 出现 N 个能级, 这些能级对应于 $k(\alpha)$ 的诸等间隔数值; 禁戒能带则位于容许能带之间(到 §c 我们再详细探讨禁戒能带的性质).

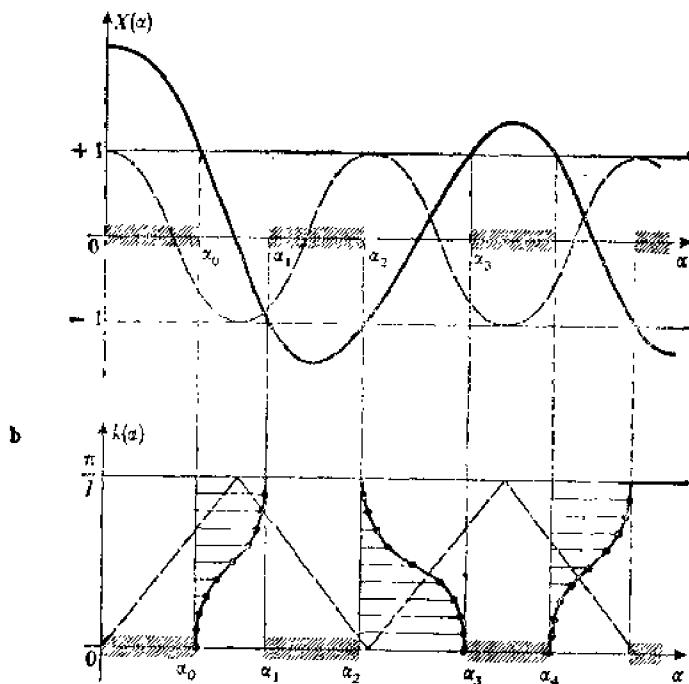
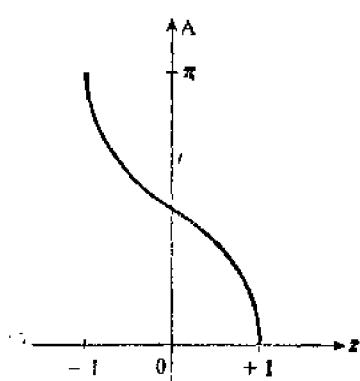
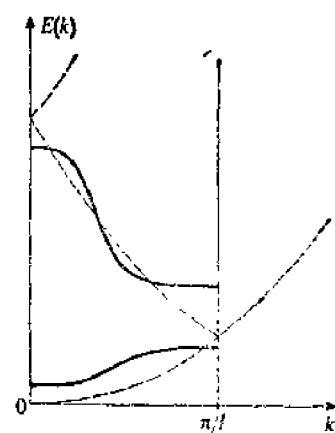


图 3-33

函数 $X(\alpha) = \operatorname{Re}[F(\alpha)e^{i\alpha}]$ (参看图 3-31) 和函数 $k(\alpha) = \frac{1}{l} \operatorname{Arc} \cos [X(\alpha)]$ 随 α 变化的情况。实际上 (若 $N \gg 1$)，由曲线 $k(\alpha)$ 与诸水平直线 $y = \frac{p\pi}{Nl}$ ($p = 0, 1, 2, \dots, N-1$) 的交点便可得到与定态相联系的 α 的值 (亦即能量 E 的值)。这样便出现容许能带 (在 $\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_1$ 等区间内)，每一能带包含 N 个非常靠近的能量；以及禁戒能带 (在划阴影的 $\alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2$ 等区间内)。

用虚线描绘的曲线对应于 $V(x) = 0$ (自由粒子) 的特例。

图 3-34
反余弦函数图 3-35
能量随参变量 k 变化的情况。实曲线表示头两个容许能带中的能量 (确定各能级的 k 的值在 $0 \leq k \leq \frac{\pi}{l}$ 区间中是等间距的)。虚曲线对应于 $V(x)$ 为零 (自由粒子) 的特例：这时容许能带邻接，禁戒能带不复存在。

如果要考察某一个特定的容许能带，我们可以用 $k(\alpha)$ 的值来标记对应的能级。这种做法相当于取 k 为变量，而将 α 从而能量 E 看作 k 的函数 $\alpha(k)$ 和 $E(k)$ 。图 3-33-b 中的曲线直接给出 α 随 k 变化的规律，因此，由函数 $\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$ 就可以得到能量 $E(k)$ ；对应的曲线具有图 3-35 所示的形状。

附注：

从图 3-33-b 可以明显看出，给定 k 的一个值，便有 α 的若干个（亦即能量的若干个）对应值；因此，在图 3-35 中出现若干段弧线。但是，在某一指定的容许能带内，如果 $X(\alpha)$ 不断从 -1 增加到 +1（或不断从 +1 减少到 -1），那么，在这个能带中，与 k 的每一个值对应的能级只有一个，因而，这个能带包含 N 个能级。

2. 讨论

前面的计算说明：当 N 从 1 开始增加到很大的数值时，我们是怎样从分立能级的集合过渡到容许能带的。严格说来，这些能带仍然是由分立能级构成的，不过对于宏观晶体来说，诸能级之间的间隔非常小，以致实际上表现为连续分布。如果取 k 作为参量，那么态密度（在 k 的每单位间隔内可能的能级数）是恒定的并等于 Nl/π ；这个颇为方便的性质说明为什么我们通常取 k 作变数。

从(46)式过渡到(48)式的时候，我们就可以看出很重要的一点：通过函数 $X(\alpha)$, $X'(\alpha)$ [在(46)式中则是通过 $\Theta(\alpha)$] 才能引入的晶格边缘的效应，当 N 很大时不会产生任何影响；为了确定可能的能量值，只有晶格内部的周期势的形状才是重要的。

考虑下述两种极限情况是很有意义的：

(i) 若 $V(x)=0$ (自由粒子)，我们有

$$\begin{cases} F(\alpha) = 1 \\ X(\alpha) = \cos \alpha l \end{cases} \quad (50)$$

因而可以得到

$$\begin{cases} \text{若 } 0 \leq \alpha \leq \pi/l: & k(\alpha) = \alpha \\ \text{若 } \frac{\pi}{l} \leq \alpha \leq \frac{2\pi}{l}: & k(\alpha) = \frac{2\pi}{l} - \alpha \end{cases} \quad (51)$$

（与此对应的折线在图 3-33-b 中用虚线画出）。等式(50)表明，条件 $|X(\alpha)| \leq 1$ 是永远具备的，于是我们再次看到，就自由粒子而言，禁戒能带是不存在的。

我们可以利用图 3-35 来观察势函数 $V(x)$ 对曲线 $E(k)$ 的影响。在出现禁戒能带的同时，表示能量的曲线在点 $k=0$ 及 $k=\pi/l$ 处（容许能带的边缘）的方向趋于水平方向。与自由粒子的情况相反，对于每一个能带而言，都存在一个转折点，在这里能量随 k 线性地变化。

(ii) 如果透射系数 $T(\alpha)$ 实际上等于零，我们便有 [参看补充材料 N_{III} 中的方程 (29) 和 (21)]：

$$\begin{cases} |F(\alpha)| \gg 1 \\ |G(\alpha)| \gg 1 \end{cases} \quad (52)$$

在图 3-31 中，表示复数 $e^{i\alpha} F(\alpha)$ 的点离原点很远，于是从这个图可以看出， α 轴上的符合条件

$|X(\alpha)| < 1$ 的区域都非常窄，因此，如果基元势垒的透射系数减小，那么容许能带就会变窄；在透射系数为零的极限情况下，这些能带就变成孤立势阱中的一个个的能极。反之，只要粒子通过隧道效应从一个势阱进入下一个势阱，那么，势阱中的每一个分立能级都产生一个能带，透射系数越大，能带越宽。在补充材料 F_{3.1} 中，我们还要讨论这个性质。

c. 禁戒能带：定域在边界上的定态

a. 万程的形式；能级

现设 α 属于 $|X(\alpha)| > 1$ 的区间，根据(30)式，我们将(36)式写作：

$$\begin{aligned} A_n &= e^{n-1} [f_1(\alpha) e^{-(n-1)\beta(\alpha)t} + f_2(\alpha) e^{-(n-1)\beta(\alpha)t}] \\ A'_n &= e^{n-1} [f'_1(\alpha) e^{-(n-1)\beta(\alpha)t} + f'_2(\alpha) e^{-(n-1)\beta(\alpha)t}] \end{aligned} \quad (53)$$

对任意的 n , $A'_n = A_n^*$ 这一事实理应必然导致

$$\begin{aligned} f'_1(\alpha) - f_1(\alpha) \\ f'_2(\alpha) - f_2(\alpha) \end{aligned} \quad (54)$$

于是量子化条件(38·b)应取下述形式：

$$\frac{A'_n}{A_n^*} = \frac{f'_1(\alpha) - f_1(\alpha) e^{-2N\beta(\alpha)t}}{f'_2(\alpha) - f_2(\alpha) e^{-2N\beta(\alpha)t}} = e^{i\chi'(\alpha)} \quad (55)$$

这就是说，

$$e^{-i\chi'(\alpha)t} = L(\alpha) \quad (56)$$

实函数 $L(\alpha)$ 则由下式确定：

$$L(\alpha) = -\frac{f'_1(\alpha) e^{-i\chi'(\alpha)/2} - f_1(\alpha) e^{-i\chi'(\alpha)/2}}{f'_2(\alpha) e^{-i\chi'(\alpha)/2} - f_2(\alpha) e^{-i\chi'(\alpha)/2}} \quad (57)$$

我们考虑 $N \gg 1$ 的情况；这时 $e^{-i\chi'(\alpha)/2} \approx 0$ ，而方程(56)变为：

$$L(\alpha) = 0 \quad (58)$$

因此，禁戒能带中的能级决定于函数 $L(\alpha)$ 的零点（参看图 3-36）。由于 N 既不出现在(57)式中，

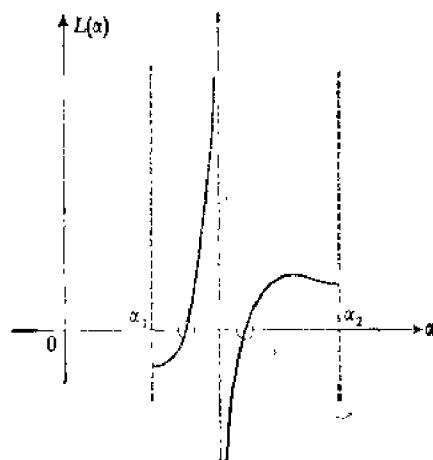


图 3-36

在一个禁戒能带中， $L(\alpha)$ 随 α 变化的情况。定域在晶格边缘的定态，由 $L(\alpha)$ 的零点确定。

也不出现在(58)式中, 所以这些能级的数目与 N 无关 (这与容许能带中的能级数相反). 因而, 当 $N \gg 1$ 时, 我们可以说, 实际上所有的能级都被纳入容许能带之中.

β . 讨论

这里的情况与在前面的 §b 中遇到的情况, 是根本不同的. N 这个数, 亦即晶格的长度, 只要充分大, 是不起作用的; 反之, 定义 $L(\alpha)$ 的(57)式表明, 函数 $Z(\alpha)$ 和 $Z'(\alpha)$ 起着重要作用. 我们已经知道这些函数与 $V(x)$ 在晶格边缘上的行为有关, 因此, 可以预期得到定域在这些区域中的态.

情况正是这样. 实际上, 方程(57)和(58)提供两种可能:

(i) 如果 $f_1(\alpha) \neq 0$, 则 $L(\alpha)$ 为零的条件是:

$$\frac{f_1(\alpha)}{f_1^*(\alpha)} = \frac{f_1(\alpha)}{f_1'(\alpha)} = e^{iC_1(\alpha)} \quad (59)$$

我们再回到定义 $f_1(\alpha)$ 及 $f_1'(\alpha)$ 的(35)式; 我们看到, (59)式的意义其实是说由 $Q(\alpha)$ 的第一个本征矢所构成的波函数满足右端的边界条件. 这是很容易理解的: 如果我们在 $x=0$ 处从任意一个满足左端的边界条件的波函数着手, 则矩阵 $\begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix}$ 的分量在 $Q(\alpha)$ 的两个本征矢上; 因而, 系数 A_{y+1} 和 A'_{y+1} 实际上 (只要 $N \gg 1$) 由(33)式确定, 此式表明矩阵 $\begin{pmatrix} A_{y+1} \\ A'_{y+1} \end{pmatrix}$ 正比于 $Q(\alpha)$ 的第一本征矢的列矩阵.

注意, 因为本征值 $\lambda_1(\alpha)$ 大于 1, 故当 x 增大时, 波函数将按指数律增长. 因此, 由 $Q(\alpha)$ 的第一本征矢给出的定态, 定域在晶格的右端.

(ii) 如果 $f_1(\alpha) = 0$, 则由(54)式得 $f_1'(\alpha) = 0$, 而由(35)式得出 $C_1(\alpha) = 0$. 可见对应的定态是与 $Q(\alpha)$ 的第二本征矢相联系的. 现在的定态定域在晶格左端, 除此以外, 在(i) 中得到的结论仍然有效.

参考文献和阅读建议:

Merzbacher(1.16), 第 6 章, § 7; Flügge(1.24), §§28, 29; Landau 和 Lifshitz(1.19), §104; 还可以参看固体物理方面的著作 (参考书目第 13 节).

第四章

量子力学的假定在简单情况下的应用：
自旋 $1/2$ 和二能级体系

第四章提纲

§ A. 自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子: 角动量的量子化

1. 实验显示

- a. 斯特恩-革拉赫实验的装置
- b. 偏转的经典计算
- c. 结果和结论

2. 理论上的描述

- a. 可观察量 S_z 和自旋态空间
- b. 自旋的其他可观察量

§ B. 就自旋为 $\frac{1}{2}$ 的情况说明量子力学的假定

1. 各自旋态的具体制备

- a. 自旋态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 的制备
- b. 状态 $|\pm\rangle_x$, $|\pm\rangle_y$ 和 $|\pm\rangle_z$ 的制备
- c. 最普遍的态的制备

2. 自旋的测量

- a. 第一个实验
- b. 第二个实验
- c. 第三个实验
- d. 平均值

3. 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的态在均匀磁场中的演变

- a. 相互作用的哈密顿算符和薛定谔方程
- b. 拉莫尔进动

§ C. 二能级体系的一般研究

1. 问题的梗概

- a. 记号
- b. 耦合的后果

2. 静态方面: 耦合对体系的定态的影响

- a. H 的本征值及本征态的表示式
- b. 讨论
- c. 重要应用: 量子共振现象

3. 动态方面: 体系在两个未微扰态之间的振荡

- a. 态矢量的演变
- b. $\varphi_{12}(t)$ 的计算: 拉比公式
- c. 讨论
- d. 在两个态之间振荡的例子

在这一章，我们打算通过一些例子来说明已经在第三章中陈述并讨论过的那些量子力学假定；我们将把这些假定应用于一些简单的具体问题，这些问题涉及的态空间都是有限多维的，确切地说是二维的。这些例子之所以重要，不仅因为它们在数学上很简洁，而且因为通过这些例子我们可以更深刻地理解那些假定及其后果。这些例子在物理上也是重要的，因为它们展现了一些很容易为实验所证实的典型量子效应。

在 § A 和 § B 中，我们要研究自旋为 $\frac{1}{2}$ 的情况（到第九章我们还要更全面地研究这个问题）。首先（§ A-1），我们描述一个基本实验，这个实验可以显示一个简单的物理量（角动量）的量子化。我们将会看到，一个顺磁性中性原子的角动量（或磁矩）沿 Oz 方向的分量只能取某一分立集合中的若干个数值。例如，就一个基态的银原子而言，其角动量的分量 S_z 只有两个可能值（ $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ ）。因此，我们说一个基态银原子是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子。然后（§ A-2），我们将说明量子力学怎样描述这一类粒子的“自旋变量”。如果没有必要对“外部参量” r 和 p 进行量子力学的处理，那么粒子的态空间（“自旋态空间”）仅仅是二维的。接着我们就在这种特别简单的情况下说明和讨论量子力学的假定（§ B）：我们将先说明，在一个具体的实验中，怎样制备处于事先指定的某一自旋态的银原子；然后说明，对银原子的自旋这个物理量的测量怎样从实验上证实量子力学的假定。最后，通过积分对应的薛定谔方程，来研究自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子在均匀磁场中的演变（拉莫尔进动）。在 § C 中，我们再研究二能级体系。虽然一般说来，它们并不是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的体系，但对它们的研究将导致与 § A、§ B 中的计算非常相似的计算。我们还将详细研究外界微扰对一个二能级体系的定态的影响，并且通过这个非常简单的模型来阐明一些重要的物理效应。

§A. 自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子：角动量的量子化

1. 实验显示

我们首先来描述和分析斯特恩-革拉赫实验，这个实验显示了角动量分量的量子化（有时叫做“空间量子化”）。

a. 斯特恩-革拉赫实验的装置

实验的目的是观测顺磁性中性原子注（在这种场合下用银原子）在非常不均匀的磁场中的偏转。实验装置概略地绘于图 4-1^①。

高温炉 E 中的银原子经过一个小孔射出后，在实验装置内部的高真空中沿直线前进。准

^① 在这里我们只突出这套设备中最重的特点：关于实验技术的详细描述请参看原子物理学方面的书籍。

直狭缝 F 选出速度平行于某一指定方向(在图中取此方向为 Oy 轴)的原子; 这样构成的原子注穿过了电磁铁 A 的磁极间隙, 最终冷凝在板 P 上。

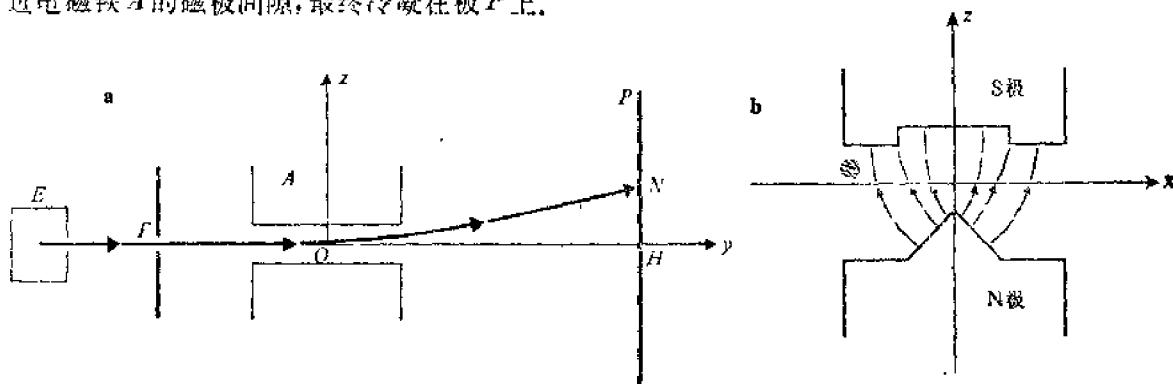


图 4-1

斯特恩-革拉赫实验的示意图。图 a 中画出从高温炉 E 中射出的一个银原子的径迹。这个银原子受到电磁铁 A 的磁场梯度的偏转, 最后冷凝在板 P 上的 N 点。图 b 是电磁铁 A 在 xOz 平面上的剖面图; 虚线表示磁场的方线。图中设 B_z 是正的而 $\partial B_z / \partial z$ 是负的, 因而, 图 a 中的径迹所对应的磁矩分量 M_z 是负的, 也就是说, 对应的 φ_z 的分量是正的(对于银原子来说, γ 是负的);

我们再将电磁铁 A 所产生的磁场 \mathbf{B} 的特征叙述得精确一些。磁场具有一个对称面(在图中取此平面为 yOz 面), 它包含着原子注的原始方向 Oy ; 在磁极间隙中, 在平行于 Oy 轴的任何直线上的所有各点, 磁场都一样(磁极的棱脊平行于 Oy 轴, 边缘效应可以忽略不计)。磁场 \mathbf{B} 沿 Oy 方向没有分量, 其最大的分量在 Oz 方向上。这个分量随 z 剧烈变化, 这个情况在图 4-1-b 中示出: 磁力线在北极附近比在南极附近更为密集。当然, 由于磁场的通量保持恒定($\text{div} \mathbf{B} = 0$), 它在 Ox 方向上也应该有分量, 这个分量随着从对称面算起的距离 x 而变化。

b. 偏转的经典计算^①

首先注意, 银原子是中性的, 它们不受拉普拉斯力的作用。但是, 它们(是顺磁性原子)具有永久磁矩 \mathcal{M} , 由此而产生的力可以从势能

$$W = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{A-1})$$

导出。

就一个原子而言, 电子磁矩 \mathcal{M} 和角动量 \mathcal{S} 的存在有两个来源: 一是电子绕核的运动(电荷的旋转导致轨道磁矩的出现), 二是电子的固有角动量或自旋(参看第九章), 也有与之相联系的自旋磁矩。我们可以证明(但在这里不予证明), 在原子的一个特定的能级中, \mathcal{M} 与 \mathcal{S} 成正比^②。

$$\mathcal{M} = \gamma \mathcal{S} \quad (\text{A-2})$$

比例常数 γ 叫做该能级的回磁比。

^① 这里只讲一个大概, 细节请参看原子物理学方面的书籍。

^② 对于处在基态的银原子(如原子注中的那些原子), 角动量 \mathcal{S} 就是外电子的自旋, 因此, 只有这个电子关系到磁矩 \mathcal{M} 的存在。这是因为, 这个电子的轨道角动量等于零; 此外, 全体内层电子的轨道角动量和自旋角动量也都等于零; 最后, 在我们所达到的实验条件下, 核的自旋所引起的效应是完全可以忽略的。这就说明了为什么基态的银原子像电子一样具有自旋 $\frac{1}{2}$ 。

在银原子注通过电磁铁以前，诸原子的磁矩的取向是无规的（各向同性的）。我们来研究磁场对原子注中某一个原子的影响，在磁极间隙的入口处，这个原子的磁矩 \mathbf{M} 有确定的方向。从势能的表达式(A-1)很容易导出原子所受的合力为：

$$\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}) \quad (\text{A-3})$$

（如果磁场 \mathbf{B} 是均匀的，则此合力为零），以及相对于原子位置的总矩：

$$\Gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (\text{A-4})$$

角动量定理可以写作：

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \Gamma \quad (\text{A-5})$$

亦即

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \gamma \mathcal{S} \times \mathbf{B} \quad (\text{A-6})$$

由此可见，原子的运动很象回转仪（图 4-2）： $d\mathcal{S}/dt$ 垂直于 \mathcal{S} ，角动量围绕着磁场旋转， \mathcal{S} 与 \mathbf{B} 之间的夹角 θ 则始终保持不变；旋转的角速度等于回磁比 γ 与磁场大小的乘积。 \mathbf{M} 的垂直于磁场的分量在零值上下摆动，而平行于 \mathbf{B} 的分量则保持不变。

为了计算力 \mathbf{F} [公式(A-3)]，可以略去 W 中正比于 M_x 与 M_y 的各项，并将 M_z 取作常数，这样可以得到很好的近似。这是因为：由于 \mathbf{M} 的旋转而出现的振荡频率非常高，以至于 M_x 和 M_y 只能以它们对时间的平均值出现在 W 中，而这些平均值都等于零。因此，实际情况相当于原子只受下面这个力的作用：

$$\mathbf{F}' = \nabla(M_z B_z) = M_z \nabla B_z \quad (\text{A-7})$$

另一方面， ∇B_z 沿 Ox 轴和 Oy 轴的分量都等于零： $\partial B_z / \partial y = 0$ ，这是因为磁场与 y 无关（参看上面的 §a）；此外，在对称面 yQz 上各点 $\partial B_z / \partial x = 0$ 。因此，原子受到的力平行于 Oz 轴而正比于磁矩 M_z 。使原子发生偏转 HN 的就是这个力（图 4-1），所以偏转量 HN 正比于 M_z ，亦即正比于 \mathcal{S}_z ；由此可见，测量 HN 就相当于测量 M_z 或 \mathcal{S}_z 。

在磁极间隙的入口处，原子注中诸原子的磁矩分布在一切方向上（ M_z 的大小可以是 $|\mathbf{M}|$ 与 $-|\mathbf{M}|$ 之间的任何数值），因此我们预料原子注应该在板 P 上形成一个对称于 H 的图案。从原则上说，图案的上限 N_1 和下限 N_2 应分别对应于 M_z 的极大值 $|\mathbf{M}|$ 和极小值 $-|\mathbf{M}|$ 。实际上，由于速度的弥散以及狭缝 F 的有限宽度， M_z 为某一数值的那些原子并不凝聚在同一点，而是形成一个斑点，它的中心对应于原子以平均速度注入时形成的凝聚点。

c. 结果和结论

上述实验（1922 年由斯特恩和革拉赫首次完成）的结果和前面的预言相反。

我们所观察到的并不是中心在 H 点的一个斑点，而是两个斑点（图 4-3），其中心在对称于 H 点的 N_1 及 N_2 处（斑点的宽度对应于速度的弥散和狭缝的宽度 F ）。由此可见，经典预言已为实

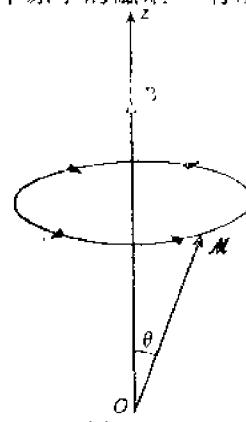


图 4-2

银原子具有磁矩 \mathbf{M} 以及与之成比例的角动量 \mathcal{S} ；因而，均匀磁场 \mathbf{B} 的作用就是使 \mathbf{M} 以恒定角速度围绕 \mathbf{B} 旋转（即拉莫尔进动）。

验所否定。

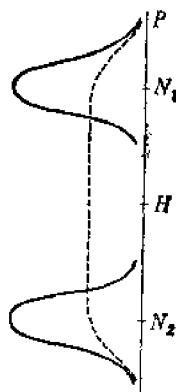


图 1-3

在斯特恩-革拉赫实验中的板 P 上观察到的斑点。从高温炉 E 中射出的原子的磁矩 μ 在空间中的取向是无规的。经典力学预言，测量 μ_z 得到一 $|\mu|$ 和 $-|\mu|$ 之间的一切值的几率相等。因而我们应该只观察到一个斑点(图中的虚线)。实际上，实验结果完全不是这样，我们观察到两个斑点，其中心分别在 N_1 及 N_2 点。这个结果表明，测量 μ_z 只能得到两种可能的结果(测量结果是量子化的)。

现在我们来看怎样解释上述结果。我们可以将银原子的各种物理量分为两类：一类对应于它的外部自由度(也就是说，这一类物理量都是位置 r 和动量 p 的函数)另一类，如 μ 或 S ，对应于它的内部自由度(又叫做自旋自由度)。

我们首先证明，在此实验的条件下，不必用量子力学来处理外部自由度。为此，我们将证明，为了描述银原子的运动，可以构成这样的波包，其宽度 Δz 和动量的弥散 Δp_z 都是完全可以忽略的。我们知道， Δz 和 Δp_z 应该满足测不准关系式：

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim \hbar \quad (\text{A } 8)$$

具体地说，银原子的质量 M 为 $1.8 \times 10^{-25} \text{ kg}$ ， Δz 和速度的不确定度 $\Delta v_z = \Delta p_z / M$ 应该满足下列条件：

$$\Delta z \cdot \Delta v_z \gtrsim \frac{\hbar}{M} \approx 10^{-9} \text{ MKSA} \quad (\text{A } 9)$$

那么，这个问题中涉及哪些相关的长度和速度呢？狭缝 F 的宽度约为 0.1 mm ，两个斑点之间的间隔 $N_1 N_2$ 约为几毫米；磁场在其上有显著变化的距离可以根据磁极间隙中央磁场的大小($B \approx 10^4 \text{ G}$)和磁场的梯度($\partial B / \partial z \approx 10^6 \text{ G/cm}$)导出，结果是 $B / \frac{\partial B_z}{\partial z} \approx 1 \text{ mm}$ 。此外，从 1000 K 的高温炉中射出的银原子，其速度的数量级为 500 m/s ；不论原子注的一致性多么好，在 Oz 方向上，速度的弥散也不会比几 m/s 少很多。于是我们就很容易算出不确定度 Δz 和 Δv_z ，在它们满足(A-9)式的同时，在上述实验的尺度下又是完全可以忽略的。由此可见，现在完全没有必要用量子力学来处理每一个原子的外部变量 r 和 p ；我们只要利用沿经典轨迹前进的几乎呈点状的波包来进行分析就可以了。因此，可以正确地肯定测量偏转 HN 就相当于测量 μ_z 或 S_z 。

根据实验结果，我们只能作出下述结论：如果测量基态银原子的固有角动量分量 S_z ，那么，

我们只能得到对应于偏转 HN_1 和 HN_2 的两个数值中的某一个。因此，我们不得不放弃矢量 \mathcal{S} 可以和磁场成任意角 θ 的经典图象，而承认 S_z 是一个量子化的物理量，它的分立谱只包含两个本征值，将来（第六章）研究角动量的量子理论时，我们将会看到，这两个本征值是 $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ （在这里我们先承认这个结果）；现在我们说基态银原子的自旋是 $\frac{1}{2}$ 。

2. 理论上的描述

下面我们要说明量子力学怎样描述银原子（即自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子）的自由度。

现在我们还不具备提出自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子的一套严格的演绎理论所必需的全部要素。到第九章，在关于角动量的普遍理论的范畴内，我们再开展这方面的研究。因此，我们在这里不得不先承认要推迟到第九章才能证明的一些结论。这样的安排是合理的，因为本章的主要目的是为了使读者学会在简单的具体情况下应用量子力学的表述形式，而不是为了专门研究自旋 $\frac{1}{2}$ 的角动量问题。我们将举出右矢和可观察量的一些具体例子，说明如何据此计算物理预言，以及如何明确区分一个实验的各个阶段（制备、演变、测量）。

在第三章中我们已经看到，在量子力学中，我们应该为每一个可以测量的物理量联系上一个观察算符，它是一个厄密算符，它的全体本征矢可以构成态空间的一个基。因而，我们必须确定态空间，以及对于 \mathcal{S} 的诸分量（即 S_x, S_y, S_z ；一般地可以是 $S_u = \mathcal{S} \cdot u$, u 表示一个任意的单位矢）的观察算符是什么，因为由 §1 我们已经知道这些分量都是可以测量的。

a. 可观察量 S_z 和自旋态空间

我们应该为 S_z 联系上一个观察算符 S_z ，根据 §1 所说的实验结果， S_z 具有两个相反的本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 。我们承认（参看第九章）这两个本征值都是非简并的，并且用 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 来表示对应的正交归一本征矢，即

$$\begin{cases} S_z |+\rangle = +\frac{\hbar}{2} |+\rangle \\ S_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle \end{cases} \quad (\text{A-10})$$

而且

$$\begin{cases} \langle +|+ \rangle = \langle -|- \rangle = 1 \\ \langle +|- \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{A-11})$$

因此， S_z 本身就单独构成一个 ECOC，而自旋态空间就是由它的本征矢 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 所张成的二维空间 \mathcal{E}_s 。这两个右矢构成 \mathcal{E}_s 中的一个基这一事实，可以由封闭性关系式

$$|+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| = 1 \quad (\text{A-12})$$

来表示。空间 \mathcal{E}_s 中的最一般的（归一化的）右矢，是 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 的某种线性叠加：

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad (\text{A-13})$$

其中 α 与 β 应满足下列关系式:

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{A-14})$$

在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, 表示 S_z 的矩阵显然是对角的, 可将它写作:

$$(S_z) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A-15})$$

b. 自旋的其他可观察量

观察算符 S_x 和 S_y , 分别与 \mathcal{S} 的分量 \mathcal{S}_x 和 \mathcal{S}_y 相联系。在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, 算符 S_x 和 S_y 应该用 2×2 的厄密矩阵来表示。

到第六章我们将会看到, 在量子力学中, 一个角动量的三个分量并不互相对易, 而是满足完全确定的对易关系式。根据这一点, 我们可以证明, 在目前所研究的自旋 $\frac{1}{2}$ 的情况下, 在 S_z 的本征矢 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 所构成的基中, S_x 和 S_y 的矩阵是:

$$(S_x) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A-16})$$

$$(S_y) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A-17})$$

目前我们先承认这个结果。

在极角为 θ, φ 的单位矢 \mathbf{u} 的方向上(图 4-4),

\mathcal{S} 的分量 \mathcal{S}_u 应该写作:

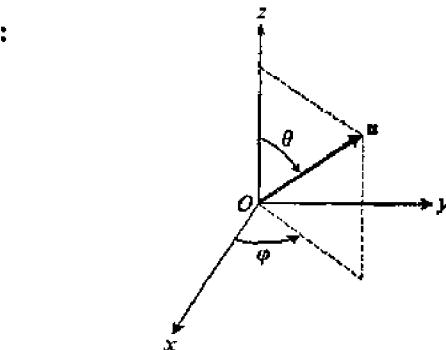


图 4-4 决定单位矢 \mathbf{u} 的极角 θ 和 φ 的定义

$$\mathcal{S}_u = \mathcal{S} \cdot \mathbf{u} = \mathcal{S}_x \sin \theta \cos \varphi + \mathcal{S}_y \sin \theta \sin \varphi + \mathcal{S}_z \cos \theta \quad (\text{A-18})$$

利用(A-15)、(A-16)和(A-17)式, 很容易求得对应的观察算符 $S_u = \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$ 在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中的矩阵:

$$\begin{aligned} (S_u) &= (S_x) \sin \theta \cos \varphi + (S_y) \sin \theta \sin \varphi + (S_z) \cos \theta \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

以后, 我们还要用到观察算符 S_x 、 S_y 和 S_u 的本征值和本征矢。利用矩阵(A-16)、(A-17)、(A-19)可以算出这些结果, 计算并不困难, 我们只给出结果。

算符 S_x 、 S_y 和 S_u 的本征值都与 S_z 的相同, 即 $+\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}$ 。从物理上看, 这个结果是可以预期的; 因为我们可以将斯特恩-革拉赫实验的整个设备旋转一下, 使得由磁场确定的轴平行于 Ox 轴或 Oy 轴或 \mathbf{u} 。由于空间的一切方向的性质都相同, 这样旋转之后, 我们在仪器的板 P 上观察到的现象也应该是一样的; 也就是说, 每次, 测量 \mathcal{S}_x 或 \mathcal{S}_y 或 \mathcal{S}_u 只能得到 $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 这两个结果中的一个。

我们将 S_x, S_y, S_z 的本征矢分别记作 $| \pm \rangle_x, | \pm \rangle_y, | \pm \rangle_z$ (右矢括号内的符号就是对应的本征值的符号)。这些右矢在 S_z 的本征矢 $| \pm \rangle$ 所构成的基中可以展开为：

$$| \pm \rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + \rangle_x | - \rangle] \quad (\text{A-20})$$

$$| \pm \rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + \rangle_y + i | - \rangle] \quad (\text{A-21})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} | + \rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\pi/2} | + \rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\pi/2} | - \rangle \\ | - \rangle_u = - \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\pi/2} | + \rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\pi/2} | - \rangle \end{array} \right. \quad (\text{A-22-a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} | + \rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\pi/2} | + \rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\pi/2} | - \rangle \\ | - \rangle_u = - \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\pi/2} | + \rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\pi/2} | - \rangle \end{array} \right. \quad (\text{A-22-b})$$

§B. 就自旋为 $\frac{1}{2}$ 的情况说明量子力学的假定

具备了上面这一套概念和关系，我们就准备将量子力学中的那些假定应用到若干实验，这些实验都是可以利用斯特恩-革拉赫的设备对银原子实际进行的。这样，我们就可以针对一种具体情况来讨论那些假定所带来的后果。

1. 各自旋态的具体制备

为了能够预言测量的结果，我们必须知道刚刚要测量时体系的态（这里指一个银原子的自旋）。我们将会看到怎样实际地制备一种银原子注，使其中的每个原子都处于指定的自旋态。

a. 自旋态 $| + \rangle$ 和 $| - \rangle$ 的制备

假设在图 4-1-a 所示仪器的板 P 上，在原来以点 N_1 为中心的那个斑点的位置上，开一个孔（图 4-3）。那么，向下偏转的那些原子仍然凝聚在点 N_2 的周围，但向上偏转的一些原子将会穿过板 P （图 4-5）。于是，在障板右侧，原子注中的每一个原子都是这样一个物理体系——我们刚刚对这个体系测量过可观察量 S_z ，所得结果是 $+\frac{\hbar}{2}$ 。根据第三章中的第 5 个假定，这个原子应处在与此测量结果对应的本征态，即态 $| + \rangle$ （由于 S_z 本身就构成一个 ECOC，所以这个测量结果是以确定体系在这次测量之后的态）。由此可见，利用图 4-5 的设备便可以制备这样一种原子

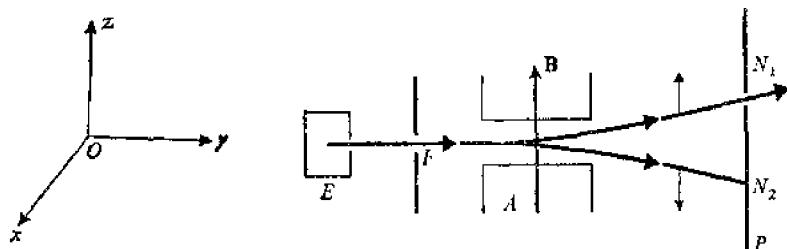


图 4-5

如果在板 P 上原来斑点 N_1 的位置开一个孔，那么，穿过这个孔的所有原子都处于自旋态 $| + \rangle$ 。可见斯特恩-革拉赫实验设备只有起炮器的功能。

注，其中的每个原子都处于自旋态 $|+\rangle$ 。因为这套设备对于原子所起的作用相当于普通起偏器对于光子所起的作用，所以它具有“原子起偏器”的功能。

当然，若要得到由处于自旋态 $|-\rangle$ 的原子构成的原子注，就应当在板上 N_2 点（而不是在 N_1 点）的周围开一个孔。

b. 状态 $|+\rangle_x$ 、 $|+\rangle_y$ 及 $|+\rangle_z$ 的制备

由于可观察量 S_z 的每一个本征值都是非简并的，所以它本身就构成一个 ECOC。由此可知，为了制备它的本征态中的某一个态，只需在测量过 S_z 之后将下述那些原子挑选出来，即在测量中对这些原子得出的结果等于待制备的那个态所属的本征值。具体地说，只需将图 4-5 中的设备绕着 Oy 轴旋转 $+\frac{\pi}{2}$ ，我们就得到这样的原子注，其中每个原子的自旋态都是 $|+\rangle_z$ （图 4-6）。

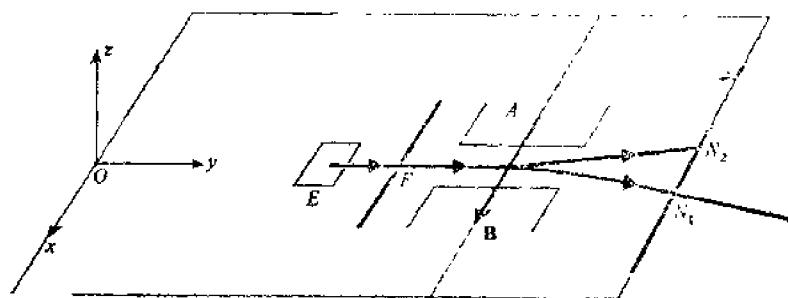


图 4-6

将图 5 中的设备绕 Oy 轴旋转 90° ，便得到一种起偏器，它使每个原子都处于自旋态 $|+\rangle_z$ 。

这个方法马上可以推广：调整斯特恩-革拉赫设备的方位，使磁场方向平行于任意单位矢 \mathbf{u} ，并在障板上的点 N_1 处或点 N_2 处开一个孔，就可制备出处于自旋态 $|+\rangle_u$ 或 $|-\rangle_u$ 的银原子①。

c. 最普遍的态的制备

我们在前面已经指出，自旋态空间中的归一化的最普遍的右矢具有下列形式：

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad (B-1)$$

其中 α 和 β 满足关系式：

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (B-2)$$

我们是否能将原子的自旋态制备成上列右矢 $|\psi\rangle$ 所描述的态呢？

我们来证明：对于任意的 $|\psi\rangle$ ，总存在这样的一些单位矢 \mathbf{u} ，可以使 $|\psi\rangle$ 与右矢 $|+\rangle_u$ 共线。为此，我们取满足条件 (B-2) 的两个复数 α 和 β ，除此以外没有其他限制。从 (B-2) 式可以看出，一定存在某一角度 θ 使得

$$\begin{cases} \cos \frac{\theta}{2} = |\alpha| \\ \sin \frac{\theta}{2} = |\beta| \end{cases} \quad (B-3)$$

① 原子注的方向不再一定是 Oy 轴，但这对我们的问题无关紧要。

此外，如果我们限定：

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad (\text{B-4})$$

θ 就由方程 $\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \left| \frac{\beta}{\alpha} \right|$ 唯一地确定了。我们已经知道，与物理预言有关的仅是 α 和 β 的相位之差；因此，我们令

$$\varphi = \operatorname{Arg} \beta - \operatorname{Arg} \alpha \quad (\text{B-5})$$

$$\chi = \operatorname{Arg} \beta + \operatorname{Arg} \alpha \quad (\text{B-6})$$

于是，便有

$$\operatorname{Arg} \beta = \frac{1}{2} \chi + \frac{1}{2} \varphi$$

$$\operatorname{Arg} \alpha = \frac{1}{2} \chi - \frac{1}{2} \varphi \quad (\text{B-7})$$

采用这些记号，我们便可将右矢 $|\psi\rangle$ 写作：

$$|\psi\rangle = e^{i\frac{\chi}{2}} \left[\cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \right] \quad (\text{B-8})$$

将此式与 (A-22-a) 式比较一下，便可看出， $|\psi\rangle$ 与右矢 $|+\rangle_u$ （对应于由 θ 和 φ 所决定的单位矢 u ）只差一个没有物理意义的相位因子 $e^{i\frac{\chi}{2}}$ 。

因此，为了制备处于态 $|\psi\rangle$ 的银原子，只须调整斯特恩-革拉赫实验的设备（板上的孔开在点 N_1 处），使它的轴线和 u 一致， u 的极角则通过公式 (B-3) 和 (B-5) 由 α 和 β 确定。

2. 自旋的测量

从 §A 我们知道，用斯特恩-革拉赫设备可以测量银原子的角动量 S 在指定方向上的分量。我们刚才在 §B-1 里又指出，这套设备可以用来制备这样一种原子注，其中所有的原子都处于指定的自旋态。由此看来，如果将两套斯特恩-革拉赫电磁铁一一前一后地安装在一起，我们就可以用实验来检验根据量子力学假定得出的预言。第一套设备用作“起偏器”：由此射出的原子注含有大量的银原子，每个原子都处于同样的自旋态。这个原子注随即射入第二套设备，我们可以用它来测量角动量 S 的一个指定分量；可以说这就是一个“检偏器”（注意它和第一章 §A-3 所述光学实验的相似性）。在 §B-2 这一段里，我们将假设：从原子注离开“起偏器”直到进入“检偏器”（也就是说，从制备到测量）这段时间内，每个原子的自旋态都不改变。要取消这个假定也很容易，只要用薛定谔方程来确定从制备的时刻到测量的时刻之间自旋态的演变即可（参看 §B-3）。

a. 第一个实验

我们使两套设备的轴线平行于 Oz 轴，（图 4-7）。第一套设备制备处于态 $|+\rangle$ 的原子，第二套设备测量 S_z 。我们在第二套设备的板上将会看到什么呢？

由于待研究的体系的状态就是我们想要测量的可观察量 S_z 的本征态，量子力学的假定告诉我们测量结果是确定的；这就是说，我们一定会得到对应的本征值 $(+\frac{\hbar}{2})$ 。因而，所有的原子都应

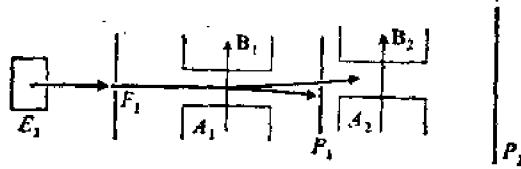


图 4-7

第一套设备(一部分是原子注源,包括高温炉 E_1 及准直狭缝 F_1 ; 另一部分是起偏器,包括电磁铁 A_1 和开着孔的板 P_1)制备处于态 $|+\rangle$ 的原子; 第二套设备(由电磁铁 A_2 和板 P_2 组成的检偏器)测量分量 S_z 。测量结果是确定的($+\frac{\hbar}{2}$)。

该在第二套设备的板上凝聚为一个斑点,其位置对应于 $+\hbar/2$ 。

实验结果正是如此:所有的原子都落在第二块板的点 N_1 周围,没有一个落在点 N_2 附近。

b. 第二个实验

现在调整第一套设备,使其轴线平行于极角为 $\theta, \varphi=0$ 的单位矢 \mathbf{u} (因此, \mathbf{u} 在 xOz 平面上);保持第二套设备的轴线仍然平行于 Oz 轴(图 4-8)。根据(A-22-a)式,在原子从“起偏器”射出的时刻,其自旋态为:

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}|-\rangle \quad (B-9)$$

“检偏器”测量这些原子的 S_z 。测得的结果如何呢?

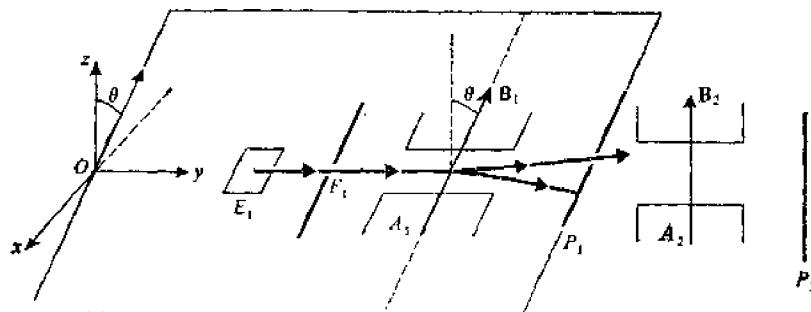


图 4-8

第一套设备制备处于态 $|+\rangle$ 的自旋(\mathbf{u} 是 xOz 平面上的单位矢,它与 Oz 轴的夹角为 θ); 第二套设备测量分量 S_z 。可能的结果是 $+\frac{\hbar}{2}$ (几率为 $\cos^2\frac{\theta}{2}$)和 $-\frac{\hbar}{2}$ (几率为 $\sin^2\frac{\theta}{2}$)。

这一次,虽然所有原子的态都是以同样方式制备的,我们却发现一些原子凝聚在点 N_1 ,另一些原子则凝聚在点 N_2 ;可见就每一个原子而言,在测量时其个体的行为是带有不确定性的。根据谱分解假定,我们只能预言每一个原子落到点 N_1 或点 N_2 的几率。由于等式(B-9)就是原子的自旋态按所要测量的可观察量的本征态的展开式,故由此立即可以看出两种结果的几率分别

为 $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$. 实际上，如果凝聚在板上的原子数目足够多，我们就可以证实斑点 N_1 和 N_2 所对应的原子数分别正比于 $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$.

附注

因此，不论角度 θ 的大小如何（除了其值刚好为 0 或 π 以外），测量 S_z 时，我们总是得到两个结果： $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$. 在某种程度上，这个预言显得有点奇怪。例如，假设 θ 非常小，那么，在第一套设备的出口处，自旋实际也指向 Oz 轴的方向。但在测量 S_z 时，我们不仅得到 $-\frac{\hbar}{2}$ ，而且也会得到 $+\frac{\hbar}{2}$ （而在经典力学中结果应为 $\frac{\hbar}{2} \cos \theta \approx \frac{\hbar}{2}$ ）。但是， θ 越小，得到 $+\frac{\hbar}{2}$ 这个结果的几率也越小。此外，我们将会看到[公式(B-11)]，很多次全同实验所得结果的平均值为 $\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta$ ，这是和经典结果一致的。

c. 第三个实验

我们仍将“起偏器”象上面 § 2-b 所说的那样安置，这就是说，要将原子的状态制备成(B-9)式中的态；调整“检偏器”，使其轴线平行于 Ox 轴，这就是说，我们打算测量角动量分量 S_x 。

在这种情况下，为了计算量子力学假定所作的预言，我们应该将态(B-9)按可观察量 S_x 的本征态展开[公式(A-20)]，很容易求得：

$$\begin{cases} {}_x\langle +|\psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \frac{\theta}{2} + \sin \frac{\theta}{2} \right) = \cos \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) \\ {}_x\langle -|\psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \frac{\theta}{2} - \sin \frac{\theta}{2} \right) = \sin \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) \end{cases} \quad (\text{B-10})$$

由此可以看出，得到 S_x 的本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 的几率是 $\cos^2 \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right)$ ，得到 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率是 $\sin^2 \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right)$ 。

我们可以检验这些预言。为此，只需测量安置在第二套斯特恩-革拉赫设备出口处的障板上的两个斑点的强度。

附注

这里出现 $\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right)$ 是不足为奇的，因为在 § 2-b 中，两套设备的轴线之间的夹角是 θ ；旋转第二套设备之后，这个角度变成 $\left(\frac{\pi}{2} - \theta \right)$ 。

d. 平均值

在 § 2-b 的情况下，从实验上我们已经知道，当原子数 N 充分大时，有 $N \cos^2 \frac{\theta}{2}$ 个原子落到点 N_1 处，有 $N \sin^2 \frac{\theta}{2}$ 个原子落到点 N_2 处。因此，若测量 S_z ，对前一类原子，我们得到 $+\frac{\hbar}{2}$ ，对后一类原子，得到 $-\frac{\hbar}{2}$ 。如果计算这些结果的平均值，我们得到：

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N} \cos^2 \frac{\theta}{2} - \frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos \theta\end{aligned}\quad (\text{B-11})$$

利用(B-9)和(A-10)式,很容易证实这个结果就是矩阵元 $\langle \psi | S_z | \psi \rangle$ 的值。

同样,在 § 2-c 的实验中,测量结果的平均值为

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N} \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) - \frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N} \sin^2 \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta\end{aligned}\quad (\text{B-12})$$

为了计算矩阵元 $\langle \psi | S_x | \psi \rangle$,我们可以利用在基 $|+\rangle, |- \rangle$ 中表示 S_x 的矩阵(A-16)。在这个集中,右矢 $|\psi\rangle$ 是用列矩阵 $\begin{pmatrix} \cos \theta/2 \\ \sin \theta/2 \end{pmatrix}$ 来表示的,而左矢 $\langle \psi|$ 则用对应的行矩阵来表示。因而,我们有:

$$\begin{aligned}\langle \psi | S_x | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta\end{aligned}\quad (\text{B-13})$$

S_x 的平均值正好等于相关的可观察量 S_x 在态 $|\psi\rangle$ 中的矩阵元。

很有趣的是,如果我们讨论的是模为 $\frac{\hbar}{2}$ 的经典角动量,它的指向为“起偏器”的轴向,那么,它沿 Ox 轴及 Oz 轴的分量正好就是 $\frac{\hbar}{2} \sin \theta$ 及 $\frac{\hbar}{2} \cos \theta$ 。更普遍地说,如果我们计算[算法和(B-13)式中相同] S_x, S_y, S_z 在态 $|+\rangle_u$ [公式(A-22-a)]中的平均值,便会得到:

$$\begin{cases} u\langle + | S_x | + \rangle_u = -\frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi \\ u\langle + | S_y | + \rangle_u = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi \\ u\langle + | S_z | + \rangle_u = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \end{cases}\quad (\text{B-14})$$

这些平均值等于一个经典角动量的诸分量,这个角动量的模为 $\frac{\hbar}{2}$,其取向沿极角为 θ, φ 的矢量 \mathbf{u} 。于是,在这里,我们通过平均值也可以建立经典力学和量子力学之间的联系。但是不要忘记,对一个给定的原子所作的测量(譬如测 S_x),绝不会得到 $\frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi$;可能得到的结果只是 $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 。只有计算许多次全同测量(对于体系的同一个态,在这里是 $|+\rangle_u$;所测量的是同一个可观察量,在这里是 S_x)给出的结果的平均值时,我们才会得到 $\frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi$ 。

附注：

在这个阶段，我们再讨论一下外部自由度（位置、动量）的问题是有益的。

如果进入第三套斯特恩-革拉赫设备的一个银原子处于由(B-9)式所确定的自旋态 $|\psi\rangle$ ，刚才我们已看到，这个原子落在点 N_1 处还是落在点 N_2 处，是不可能准确预言的。这种不确定性似乎很难与经典的轨道概念协调一致，因为知道了体系的初态，经典轨道便是完全确定的了。

这个矛盾其实是表面上的。我们说对外部自由度可以进行经典处理，这只意味着我们可以构成一个其宽度远小于问题所涉及的一切线度的波包；但这并不一定意味着粒子本身是沿着经典轨道运动的（如我们将要看到的那样）。

首先考虑进入仪器的、初始自旋态为 $|+\rangle$ 的一个银原子，描述这个粒子的外部自由度的波函数是一个很窄的波包，它的中心沿图 4-9-a 中的经典轨道前进。相似地，如果银原子处于自旋态 $|-\rangle$ ，则与它相联系的波包的中心沿图 4-9-b 中的经典轨道前进。

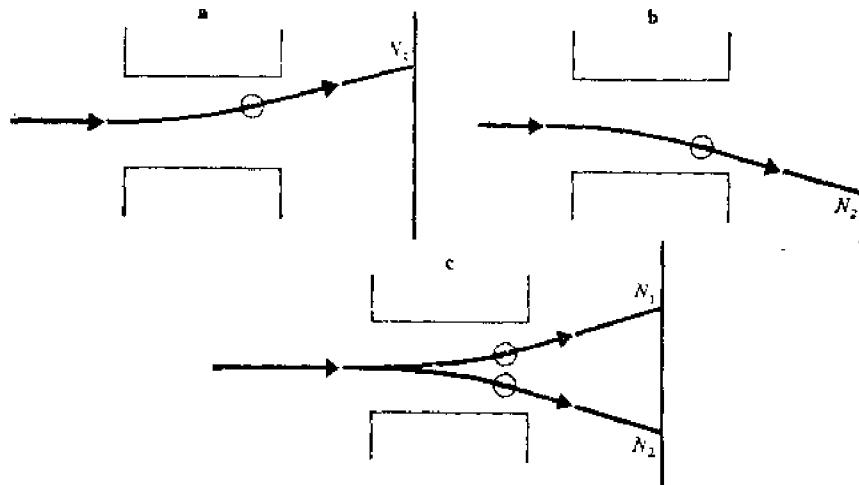


图 4-9

如果自旋态为 $|+\rangle$ （图 a）或 $|-\rangle$ （图 b），则波包的中心将沿着可用经典方法计算的完全确定的轨道前进。如果自旋态是态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 的线性叠加，则波包将分裂成两部分，这时我们就不能再说原子是遵循经典轨道的了（虽然每一个波包的线度仍然甚小于问题所涉及的特征长度）。

如果进入仪器的原子处于(B-9)式所表示的自旋态 $|\psi\rangle$ ，那么对应的初态就是上述两种初态的完全确定的线性叠加。由于薛定谔方程是线性的，所以，在以后某时刻粒子的波函数（图 4-9-c）就是图 4-9-a 和图 4-9-b 中两个波包的线性叠加。因而，这个粒子处于两个波包中的这一个或者那一个中的几率幅是确定的。于是我们看到，粒子根本不是沿经典轨道前进的，这和两个波包中心的运动完全不一样。到达屏上时，波函数的值仅在点 N_1 和 N_2 周围的两个很小的区域内，才不等于零。因而粒子或者出现在 N_1 附近或者出现在 N_2 附近，至于究竟是哪种结局，则不是我们事前所能准确预言的。

我们必须注意，图 4-9-c 中的两个波包并不表示两个互异的粒子，而是表示同一个粒子，它的波函数包含两部分，这两部分高度定域在两个不同点的周围。此外，这两个波包是从同一个初始波包衍生出来的，而这个初始波包又是因磁场 B 的梯度的作用而分裂的，所以这两个波包的相位之间有确定的关系。我们还可以使这两个波包重新合并成一个波包，办法是撤去障板（也就是不进行测量了），并使这两个波包通过另一个磁场梯度，这个梯度的符号和前一磁场梯度相反。

3. 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的态在均匀磁场中的演变

a. 相互作用的哈密顿算符和薛定谔方程

我们考虑一个放在均匀磁场 \mathbf{B}_0 中的银原子，并取 \mathbf{B}_0 的方向沿 Oz 轴，这个原子的磁矩 $\mathcal{M} = \gamma \mathcal{S}$ 的经典势能为：

$$W = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mathcal{M}_z B_0 = -\gamma B_0 \mathcal{S}_z \quad (\text{B-15})$$

式中 B_0 是磁场的大小，我们令

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (\text{B-16})$$

很容易看出 ω_0 的量纲是时间的倒数，也就是角频率的量纲。

由于在这里我们只将粒子的内部自由度量子化，故应该用算符 S_z 来代替 \mathcal{S}_z ，而(B-15)式的经典能量则变成下面的哈密顿算符 H ：

$$H = \omega_0 S_z \quad (\text{B-17})$$

它描述原子的自旋在磁场 \mathbf{B}_0 中的演变。

由于这个算符与时间无关，所以求解对应的薛定谔方程就归结为求解 H 的本征值方程。我们立即看出 H 的本征矢就是 S_z 的本征矢：

$$\begin{aligned} H |+\rangle &= +\frac{\hbar\omega_0}{2} |+\rangle \\ H |-\rangle &= -\frac{\hbar\omega_0}{2} |-\rangle \end{aligned} \quad (\text{B-18})$$

于是有两个能级： $E_+ = +\frac{\hbar\omega_0}{2}$ 和 $E_- = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$ (图

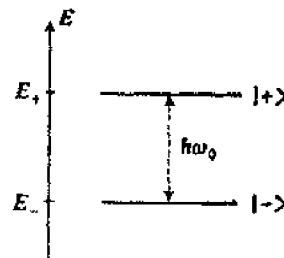


图 4-10

4-10). 它们的间隔 $\hbar\omega_0$ 与磁场成正比；它们确定了唯一的“玻尔频率”：

$$\nu_+ = -\frac{1}{\hbar} (E_+ - E_-) = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{B-19})$$

在平行于 Oz 轴的磁场 \mathbf{B}_0 中自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的能

级(同磁比为 γ)； $\omega_0 = -\gamma B_0$ 。

附注

(i) 若磁场 \mathbf{B}_0 平行于极角为 θ, φ 的单位矢 \mathbf{u} ，则(B-17)应换成

$$H = \omega_0 S_u \quad (\text{B-20})$$

式中的 S_u 是 \mathbf{S} 在 \mathbf{u} 方向上的分量； $S_u = \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$

(ii) 就银原子而言， γ 是负的，因而按(B-16)式， ω_0 便是正的；这就说明了图 4-10 中能级的相对位置是怎样确定的。

b. 拉莫尔进动

假设在 $t = 0$ 时，粒子的自旋态是

$$|\psi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle \quad (\text{B-21})$$

(在 § B-1-c 中我们曾指出，任意一个自旋态都可以写成这种形式)。为了计算任意时刻 $t > 0$ 的态 $|\psi(t)\rangle$ ，我们应用第三章中给出的法则(D-54)式。在(B-21)式中， $|\psi(0)\rangle$ 已经按哈密顿算符

的本征态展开，因而我们得到：

$$|\psi(t)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\omega_0 t/2} e^{-iE_z t/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\omega_0 t/2} e^{-iE_z t/2} |-\rangle \quad (\text{B-22})$$

或利用 E_+ 和 E_- 的值，将此式写作：

$$|\psi(t)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi+\omega_0 t)/2} |-\rangle \quad (\text{B-23})$$

由此可见，磁场 \mathbf{B}_0 的存在使得在右矢 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 的系数之间出现与时间成正比的相移。

比较 $|\psi(t)\rangle$ 的表达式 (B-23) 式和观察算符 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$ 的本征右矢 $|+\rangle$ 的表达式 [即 (A-22-a) 式]，就可以看出，自旋在其上的分量肯定为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的方向 $\mathbf{u}(t)$ 由下列极角确定：

$$\begin{cases} \theta(t) = \theta \\ \varphi(t) = \varphi + \omega_0 t \end{cases} \quad (\text{B-24})$$

这就是说， $\mathbf{u}(t)$ 与 Oz 轴（即磁场 \mathbf{B}_0 的方向）之间的夹角保持不变，但 $\mathbf{u}(t)$ 却以（正比于磁场的大小的）角速度 ω_0 绕 Oz 轴旋转，因而在量子力学中我们又遇到在 § A-1-b 中关于经典磁矩所描述过的现象，这个现象叫做拉莫尔进动。

从哈密顿算符的表达式 (B-17) 可以看出，可观察量 S_z 是一个运动常量。利用 (B-23) 式，我们可以证明，对这个可观察量进行一次测量，得到的结果为 $+\frac{\hbar}{2}$ 或 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率是与时间无关的；这是因为 $e^{\pm i(\varphi+\omega_0 t)/2}$ 的模等于 1，因而这两个几率分别为 $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ 。 S_z 的平均值也不依赖于时间：

$$\langle \psi(t) | S_z | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \quad (\text{B-25})$$

可是， S_x 和 S_y 都不能与 H 对易[这是很容易证实的；为此，只须利用 (A-15)、(A-16) 和 (A-17) 式所给出的表示 S_x 、 S_y 和 S_z 的矩阵]。实际上，公式 (B-14) 在这里变成：

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | S_x | \psi(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos(\varphi + \omega_0 t) \\ \langle \psi(t) | S_y | \psi(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin(\varphi + \omega_0 t) \end{aligned} \quad (\text{B-26})$$

从这两个式子我们又得到体系的唯一的玻尔频率 $\omega_0/2\pi$ 。此外， S_x 、 S_y 和 S_z 的平均值的行为和模为 $\hbar/2$ 的作拉莫尔进动的经典角动量的诸分量的行为一样。

§ C. 二能级体系的一般研究

§ B 中的计算之所以如此简单，是因为态空间仅仅是二维的。

在物理学中还有很多别的问题，如果只需一级近似，也可用同样简单的方式来处理。譬如，我们考虑一个具有两种状态的物理体系，对应于这两个状态的能量相差很小，但这两个能量值与体系的一切其他状态的能量值却又相差很大。现在我们希望计算外界微扰（或以前被忽略了的

内部相互作用)对这两个能级的影响。当扰动的强度足够弱时,可以证明(参看第十一章),如果只需要一级近似,那么要计算扰动对这两个能级的影响,可以完全不考虑该体系的所有其他能级。这样--来,我们就可以在态空间的一个二维子空间中进行全部运算。

在这一节(§ C)中,我们要讨论二能级体系(不一定是自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系)的一些普遍性质,讨论这个问题是很有意义的,它使我们可以通过一个简单的数学模型来阐明一些普遍而又重要的物理观念(例如量子共振,两个能级之间的振荡,等等)。

1. 问题的梗概

a. 记号

我们考虑这样一个物理体系,它的态空间是二维的(前面已经指出,这通常是一种近似,即在某些条件下,我们只需考虑态空间中的一个二维子空间)。我们选择哈密顿算符 H_0 的分别属于本征值 E_1 及 E_2 的两个本征态 $|\varphi_1\rangle$ 及 $|\varphi_2\rangle$ 作为基:

$$\begin{aligned} H_0 |\varphi_1\rangle &= E_1 |\varphi_1\rangle \\ H_0 |\varphi_2\rangle &= E_2 |\varphi_2\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-1})$$

这个基是正交归一的,即

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}; \quad i, j = 1, 2 \quad (\text{C-2})$$

假设现在我们要考虑在 H_0 中原来忽略不计的外界微扰或体系内部的相互作用,则哈密顿算符变为:

$$H = H_0 + W \quad (\text{C-3})$$

我们用 $|\psi_\pm\rangle$ 和 E_\pm 表示 H 的本征态和本征值:

$$\begin{aligned} H |\psi_+\rangle &= E_+ |\psi_+\rangle \\ H |\psi_-\rangle &= E_- |\psi_-\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-4})$$

H_0 通常叫做未微扰的哈密顿算符, W 叫做微扰或耦合。在这里,我们假定 W 不依赖于时间,在由 H_0 的本征态(叫做未微扰的态)组成的基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中, W 由一个厄密矩阵表示:

$$(W) = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C-5})$$

W_{11} 和 W_{22} 都是实数。此外

$$W_{12} = W_{21}^* \quad (\text{C-6})$$

没有耦合时, E_1 和 E_2 是体系的可能的能量值,而态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 都是定态(就是说,如果使体系处于这两个态中的一个,则它将永远处于这个态)。现在的问题是要计算引入耦合 W 之后出现的修正。

b. 耦合的后果

a. E_1 和 E_2 不再是体系的可能的能量值

如果测量体系的能量,我们只能得到 H 的两个本征值 E_+ 和 E_- 中的某一个,一般说来,它们的数值不同于 E_1 和 E_2 。

因此，第一个问题是根据 E_1 、 E_2 和 W 的矩阵元 W_{ij} 计算 E_+ 和 E_- 。也就是要考察耦合对能级位置的影响。

β. $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 不再是定态

一般说来， $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 并不是总哈密顿算符 H 的本征态，因而也不再是定态。例如，如果 $t=0$ 时体系处于态 $|\varphi_1\rangle$ ，则这体系有一定的几率 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 在 t 时刻处于态 $|\varphi_2\rangle$ ；这就是说， W 引起两个未微扰的态之间的跃迁，因此，我们称 W 为（态 $|\varphi_1\rangle$ 和态 $|\varphi_2\rangle$ 之间的）耦合。

W 的作用的动态方面，是我们要讨论的第二个问题。

附注：

在补充材料 C_{IV} 中引入假想自旋这个概念来探讨上面提出的两个问题。实际上，我们可以证明，有待对角化的哈密顿算符 H 的形式和静磁场 \mathbf{B} 中自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的哈密顿算符的形式一样（磁场分量 B_x 、 B_y 及 B_z 可以简单地表示为 E_1 、 E_2 及矩阵元 W_{ij} 的函数）。换句话说，我们可以把任何一个二能级体系当作一个处在静磁场 \mathbf{B} 中的，自旋（即假想自旋）为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，并且可以用同样的哈密顿算符来表示它。在这一段中，我们即将求得的关于二能级体系的全部结果，都可以用磁矩、拉莫尔进动以及在本章的 §A 与 §B 中引入的关于自旋 $\frac{1}{2}$ 的那些概念来进行简单的几何解释。这种几何解释将在补充材料 C_{IV} 中介绍。

2. 静态方面：耦合对体系的定态的影响

a. H 的本征值及本征态的表示式

在基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中，我们可将 H 的矩阵写作：

$$(H) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C-7})$$

矩阵 (C-7) 的对角化并不困难（在补充材料 B_{IV} 中，这个问题已详细解出），求得的本征值是：

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \\ E_- &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \end{aligned} \quad (\text{C-8})$$

（可以检验一下，若令 $W=0$ ，便知 E_+ 和 E_- 分别等于 E_1 和 E_2 ⁽¹⁾）。对应于 E_+ 及 E_- 的本征矢分别是：

$$|\psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \quad (\text{C-9-a})$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \quad (\text{C-9-b})$$

式中 θ, φ 由下式确定：

$$\tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} \quad (\text{其中 } 0 \leq \theta < \pi) \quad (\text{C-10})$$

$$W_{21} = |W_{21}| e^{i\varphi} \quad (\text{C-11})$$

⁽¹⁾ 若 $E_1 > E_2$ ，则当 W 趋于零时， E_+ 趋于 E_1 而 E_- 趋于 E_2 ；反之，若 $E_1 < E_2$ ，则 E_+ 趋于 E_2 而 E_- 趋于 E_1 。

b. 讨论

a. 耦合作用的图示

下面我们将要讨论的一切有趣的效果都起源于微扰 W 具有非对角矩阵元 $W_{12}=W_{21}^*$ (如果 $W_{12}=0$, 那么, H 的本征态就和 H_0 的相同, 新的本征值就是 E_1+W_{11} 和 E_2-W_{22}). 为简单起见, 我们从现在起假设矩阵(W)纯粹是非对角的, 也就是说, $W_{11}=W_{22}=0$ ^①. 这样一来, 公式(C-8)和(C-10)变为:

$$E_+ = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2} \quad (C-12)$$

$$E_- = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 - E_2} \quad 0 \leq \theta < \pi \quad (C-13)$$

现在我们讨论耦合 W 对于能量 E_+ 及 E_- (作为 E_1 和 E_2 的函数)的影响. 为此, 我们假设 W_{12} 是固定的, 并引入下列两个参量

$$E_m = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$$

$$\Delta = \frac{1}{2}(E_1 - E_2) \quad (C-14)$$

从(C-12)式立即可以看出, E_+ 及 E_- 随 E_m 的变化是非常简单的: 改变 E_m 就归结为移动能量轴的原点. 此外, 根据(C-9)、(C-10)及(C-11)式可以证实矢量 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 并不依赖于 E_m . 于是, 我们需要注意的仅仅是参量 Δ 的影响. 我们将四个能量 E_1 、 E_2 、 E_+ 和 E_- 作为 Δ 的函数画在同一张图上. 对于 E_1 和 E_2 , 我们得到两条直线, 其斜率为 $+1$ 和 -1 (图 4-11 中的虚线). 将(C-14)式代入(C-12)式, 便有:

$$E_+ = E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \quad (C-15)$$

$$E_- = E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \quad (C-16)$$

当 Δ 变化时, E_+ 和 E_- 的值描绘出相对于坐标轴为对称的双曲线的两支, 它们的渐近线就是对应于未微扰能级的两条直线, 它们的顶点间的距离为 $2|W_{12}|$ (图 4-11 中的实线)^②.

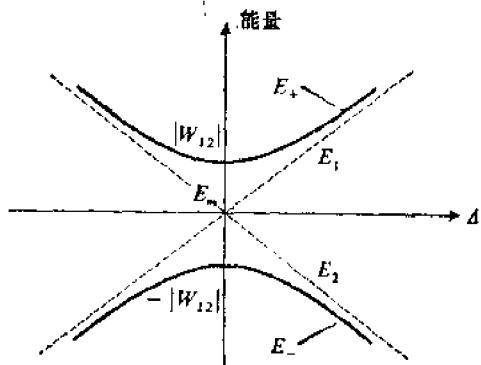


图 4-11

能量 E_+ 和 E_- 随能级差 $\Delta = (E_1 - E_2)/2$ 变化的情况. 耦合不存在时, 两能级在原点相交 (两条虚直线). 在非对角的耦合 W 的影响下, 两个受微扰的能级“互相背离”, 于是出现了“反相交”的情况: E_+ 和 E_- 随 Δ 而变化的曲线是双曲线的两支 (图中的实线), 它们的渐近线就是未微扰能级.

① 如果 W_{11} 和 W_{22} 不为零, 只需令 $\tilde{E}_1 = E_1 + W_{11}$, $\tilde{E}_2 = E_2 + W_{22}$ 即可. 若用 \tilde{E}_1 和 \tilde{E}_2 代替 E_1 和 E_2 , 在这一段中得到的全部结果仍成立.

② 从图 4-11 可以很清楚地看出为什么当 $W \rightarrow 0$ 时:

若 $E_1 > E_2$, 则 $E_+ \rightarrow E_1$, $E_- \rightarrow E_2$;

若 $E_1 < E_2$, 则 $E_+ \rightarrow E_2$, $E_- \rightarrow E_1$.

B. 桥合对能级位置的影响

没有耦合的时候，两个能级的能量 E_1 和 E_2 “相交”于 $\Delta=0$ 处。在图4-11中可以明显看出，在耦合的影响下，两个能级“互相背离”，也就是说，两个能量值的差异增大。因此，我们常称图4-11中的实线图为反相交图。

此外，我们还可以看出，不论 Δ 的值如何，恒有：

$$|E_+ - E_-| \gg |E_1 - E_2|$$

于是我们得到在物理学其他领域中（例如在电路理论中）常见的一个规律：耦合使固有频率互相远离。

在靠近渐近线的区域中，即在 $|\Delta| \gg |W_{12}|$ 的区域中，我们可以将(C-15)式及(C-16)式展开为 $|W_{12}/\Delta|$ 的幂级数：

$$\begin{aligned} E_+ &= E_m + \Delta \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{|W_{12}|}{\Delta} \right)^2 + \dots \right) \\ E_- &= E_m - \Delta \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{|W_{12}|}{\Delta} \right)^2 + \dots \right) \end{aligned} \quad (\text{C-17})$$

反之，在双曲线的中心， $E_2 = E_1 (\Delta = 0)$ ，由(C-15)和(C-16)式得到：

$$\begin{aligned} E_+ &= E_m + |W_{12}| \\ E_- &= E_m - |W_{12}| \end{aligned} \quad (\text{C-18})$$

由此可见，当两个未微扰能级的能量相等时，耦合的影响尤其重要。如(C-18)式所示，在一级近似中这种影响就显露出来了；但当 $\Delta \gg |W_{12}|$ 〔公式(C-17)〕时，在二级近似中才能看出这种影响。

C. 桥合对本征态的影响

利用(C-14)式，我们可将(C-13)式写作：

$$\tan \theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta} \quad (\text{C-19})$$

由此可以看出，若 $\Delta \ll |W_{12}|$ （强耦合），则 $\theta \approx \frac{\pi}{2}$ ；反之，若 $\Delta \gg |W_{12}|$ （弱耦合），则 $\theta \approx 0$ （我们假设 $\Delta \geq 0$ ）。

在双曲线的中心， $E_2 = E_1 (\Delta = 0)$ ，我们有：

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle] \\ |\psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle] \end{aligned} \quad (\text{C-20})$$

而在靠近渐近线的区域中（即若 $\Delta \gg |W_{12}|$ ），如果只写出 $|W_{12}|/\Delta$ 的一次幂，则两个态变为：

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= e^{-i\varphi/2} \left[|\varphi_1\rangle + e^{i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_2\rangle + \dots \right] \\ |\psi_-\rangle &= e^{i\varphi/2} \left[|\varphi_2\rangle - e^{-i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_1\rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{C-21})$$

换句话说,对于弱耦合($E_1 - E_2 \gg |W_{12}|$),微扰态与未微扰态的差异不大。实际上,我们从(C-21)式可以看出,除了总的相位因子 $e^{-i\varphi/2}$ 以外, $|\psi_+\rangle$ 几乎等于 $|\varphi_1\rangle$,因为态 $|\varphi_2\rangle$ 的微小贡献仅引起轻微的修正。反之,对于强耦合($E_1 - E_2 \ll |W_{12}|$),公式(C-20)表明,态 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 完全不同于态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$;这是因为,前者是后者的线性叠加,其系数具有相同的模。

于是,我们看到,与能量的情况相似,在两个未微扰态的交点附近,本征态受到重大修正。

c. 重要应用:量子共振现象

当 $E_1 = E_2 = E_m$ 时, H_0 对应的能量是二度简并的。正如我们刚才所看到的,耦合 W_{12} 将消除这种简并,特别是,出现了这样一个能级,它的能量下降了 $|W_{12}|$ 。换句话说,如果一个物理体系的基本态是二度简并的(而且对应的能级与其他所有能级相隔足够远),那么,这两个态之间的任何(纯粹非对角的)耦合都将降低体系基态的能量,于是体系变得更加稳定。

作为这种现象的第一个例子,可以举出苯分子 C_6H_6 如何因共振而达到稳定。实验表明,六个碳原子的位置在正六角形的顶点上,而且我们可以料到基态包含相邻碳原子之间的三个双键。图4-12-a和4-12-b表示这些键的两种可能的配置。由于核的质量很大,在这里我们假设它们是固定的。因此,对应于图4-12-a和图4-12-b的电子态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 是不同的。如果图4-12-a的构型是唯一可能的,则电子体系的基本能量应为 $E_m = \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle$,其中 H 是在核的势场中电子的哈密顿算符。但是,键的配置也可能如图4-12-b所示的那样。由于对称的缘故,显然应有 $\langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle$,因而我们可以推想分子的基本能级是二度简并的。但是,哈密顿算符 H 的非对角矩阵元 $\langle \varphi_2 | H | \varphi_1 \rangle$ 并不等于零。由于态 $|\varphi_1\rangle$ 和态 $|\varphi_2\rangle$ 之间存在耦合,将会出现两个不同的能级,其中一个能级的能量低于 E_m 。因此,苯分子比我们所预期的要稳定得多。此外,在实际的基态中,分子的构型既不象图4-12-a,也不像图4-12-b那样,这个态应是 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 的线性叠加[叠加的系数,如(C-20)式所示,具有相同的模]。在图4-12中,化学家所常用的双箭头就表示这个意思。

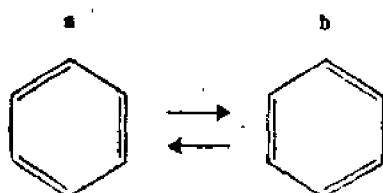


图 4-12
苯分子中双键的两种可能的配置

第二个例子是电离分子 H_2^+ ,它含有两个质子 p_1, p_2 和一个电子。由于质子的质量很大,我们可以把它们看成是固定的。我们把它们之间的距离记作 R ,而把电子定域在 p_1 周围的态和定域在 p_2 周围的态分别记作 $|\varphi_1\rangle$ 及 $|\varphi_2\rangle$,对应的波函数就是以 p_1 为核或以 p_2 为核的氢原子的波函数(图4-13)。和上面的情况相似,由于对称性,哈密顿算符的对角元 $\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle$ 和 $\langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle$ 是相等的,可将它们记作 $E_m(R)$ 。但因矩阵元 $\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle$ 不等于零,故 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ 这两个态并非定态。在这个例子中,仍然有一个低于 $E_m(R)$ 的能级,而且在基态中,电子的波函数是对应于图4-

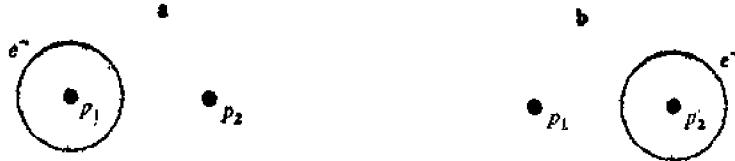


图 4-13

在 H_2^+ 离子中，电子或定域在质子 p_1 周围(图 a)或定域在质子 p_2 周围(图 b)。在离子的基态中，电子的波函数是对应于图 a 和图 b 的波函数的线性叠加。电子出现的几率相对于垂直平分 $p_1 p_2$ 的平面是对称的。

13-a 和图 4-13-b 的波函数的线性组合，因而，电子不再仅仅定域在某一质子的周围；这种离域性(délocalization)，由于它降低了电子的势能，正是化学键的成因①。

3. 动态方面：体系在两个未微扰态之间的振荡

a. 态矢量的演变

假设

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle \quad (C-22)$$

是体系在 t 时刻的态矢量。存在着耦合 W 时， $|\psi(t)\rangle$ 的演变由薛定谔方程决定：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + W) |\psi(t)\rangle \quad (C-23)$$

我们将这个方程投影到基矢 $|\varphi_1\rangle$ ， $|\varphi_2\rangle$ 上，并利用 (C-5) 式 [已令其中的 $W_{11}=W_{22}=0$] 和 (C-22) 式，便得到：

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} a_1(t) &= E_1 a_1(t) + W_{12} a_2(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} a_2(t) &= W_{21} a_1(t) + E_2 a_2(t) \end{aligned} \quad (C-24)$$

如果 $|W_{12}| \neq 0$ ，这两个方程便构成一个线性齐次微分方程组。解这个方程组的经典方法实际上归结为应用第三章的规则 (D-54)：求算符 $H=H_0+W$ [它的矩阵元就是方程组 (C-24) 右端的系数] 的本征矢 $|\psi_+\rangle$ (属于本征值 E_+) 及 $|\psi_-\rangle$ (属于本征值 E_-)，并将 $|\psi(0)\rangle$ 分解到 $|\psi_+\rangle$ 及 $|\psi_-\rangle$ 上：

$$|\psi(0)\rangle = \lambda |\psi_+\rangle + \mu |\psi_-\rangle \quad (C-25)$$

(上式中的 λ 和 μ 由初始条件确定)；于是，我们得到：

$$|\psi(t)\rangle = \lambda e^{-iE_+ t/\hbar} |\psi_+\rangle + \mu e^{-iE_- t/\hbar} |\psi_-\rangle \quad (C-26)$$

[将 $|\psi(t)\rangle$ 投影到 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 上便可以得到 $a_1(t)$ 和 $a_2(t)$]。

我们可以证明，态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 由 (C-26) 式给出的一个体系在两个未微扰的态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 之间振荡。为此，我们假设在 $t=0$ 时体系处在态 $|\varphi_1\rangle$ ：

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle \quad (C-27)$$

然后，我们来计算在 t 时刻发现体系处于态 $|\varphi_2\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 。

① 对于电离分子 H_2^+ 的深入探讨，请参看补充材料 G-1。

b. $\mathcal{P}_{12}(t)$ 的计算：拉比公式

象在(C-25)式中那样，我们将(C-27)式给出的右矢 $|\psi(0)\rangle$ 在基 $\{|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle\}$ 中展开；由(C-9)式我们得到：

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle = e^{i\varphi/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\psi_-\rangle \right] \quad (\text{C-28})$$

由上式和(C-26)式，即可导出：

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\varphi/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} e^{-iE_+ t/\hbar} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{-iE_- t/\hbar} |\psi_-\rangle \right] \quad (\text{C-29})$$

于是，在 t 时刻，发现体系处于态 $|\varphi_2\rangle$ 的几率幅可以写作：

$$\begin{aligned} \langle\varphi_2|\psi(t)\rangle &= e^{i\varphi/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} e^{-iE_- t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{-iE_- t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_-\rangle \right] \\ &= e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} [e^{-iE_- t/\hbar} - e^{-iE_+ t/\hbar}] \end{aligned} \quad (\text{C-30})$$

这个式子可以用来计算 $\mathcal{P}_{12}(t) = |\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle|^2$ 。我们求得：

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}(t) &= \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left[1 - \cos \left(\frac{(E_+ - E_-)t}{\hbar} \right) \right] \\ &= \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{(E_+ - E_-)t}{2\hbar} \right) \end{aligned} \quad (\text{C-31})$$

利用(C-12)及(C-13)式，又可将上式写作：

$$\mathcal{P}_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \sin^2 \left[\sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \frac{t}{2\hbar} \right] \quad (\text{C-32})$$

(C-32)式有时叫做拉比公式。

c. 讨论

从(C-31)式可以看出， $\mathcal{P}_{12}(t)$ 以 $(E_+ - E_-)/\hbar$ 为频率随着时间振荡，这个频率就是体系的唯一的玻尔频率。 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 在零和一个极大值之间变化，根据(C-31)式，极大值为 $\sin^2 \theta$ ，达到这个值的时刻是 $t = (2k+1)\pi\hbar/(E_+ - E_-)$ ，此处 $k = 0, 1, 2, \dots$ (图 4-14)。

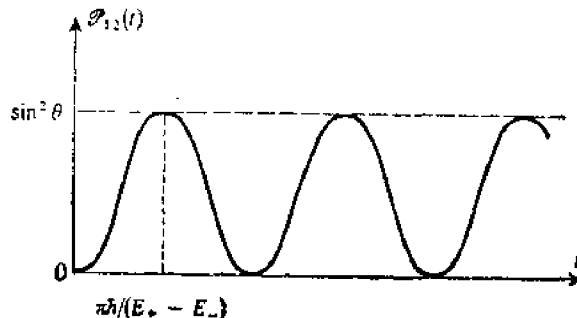


图 4-14

发现体系处于态 $|\varphi_2\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 随时间变化的情况(设体系的初态为 $|\varphi_1\rangle$)。
如果态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 具有相同的未微扰能量，则几率 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 可以达到 1。

振荡频率 $(E_+ - E_-)/\hbar$ 和 $\mathcal{P}_{12}(t)$ 的极大值 $\sin^2\theta$ 都是 $|W_{12}|$ 及 $E_+ - E_-$ 的函数。现在我们来说明这些函数关系的基本特征。

当 $E_+ = E_-$ 时， $(E_+ - E_-)/\hbar$ 等于 $2|W_{12}|/\hbar$ ，而且 $\sin^2\theta$ 也达到它的最大可能值（即 1），即在 $t = (2k+1)\pi\hbar/2|W_{12}|$ 这些时刻，体系的态从初态 $|\varphi_1\rangle$ 演变到态 $|\varphi_2\rangle$ 。因此，两个能量相等的态之间的任何耦合总是使体系在这两个态之间以正比于耦合的频率进行完整的振荡^①。

当 $E_+ - E_-$ 增大时， $(E_+ - E_-)/\hbar$ 也增大，而 $\sin^2\theta$ 却减小了。对于弱耦合 $(E_+ - E_- \gg |W_{12}|)$ ， $E_+ - E_-$ 和 $E_+ + E_-$ 相差很小， $\sin^2\theta$ 则变得很小。因为在弱耦合的情况下，态 $|\varphi_1\rangle$ 非常接近定态 $|\psi_+\rangle$ [参看公式 (C-21)]，得到后一种结果就不足为奇了：从初态 $|\varphi_1\rangle$ 出发，体系的态只有十分微小的变化。

d. 在两个态之间振荡的具体例子

我们再回到离子 H_2^+ 的例子。现在假设在某一时刻电子定域在质子 p_1 周围；例如，电子处于图 4-13-a 所示的态。根据上一段的结果，我们知道电子将在两个质子之间振荡，其频率就是与离子的两个定态 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\varphi_-\rangle$ 相联系的玻尔频率。在由图 4-13-a 和图 4-13-b 所表示的两个态之间的电子振荡对应着分子的电偶极矩的平均值的振荡（当电子定域在两个质子之一的周围时，偶极矩不等于零；依所论的质子为 p_1 或 p_2 ，偶极矩有不同的符号）。于是我们具体地看到，当这离子的态并非定态时，一个振荡的电偶极矩是怎样出现的。我们知道，这样一个振荡的偶极子可以和同频率的电磁波交换能量；因此，这个频率应该出现在 H_2^+ 离子的吸收谱和发射谱中。

在两个态之间振荡的其他例子，将在补充材料 F_{IV}, G_{IV} 和 H_{IV} 中讨论。

参考文献和阅读建议

Stern 和 Gerlach 的实验：原始论文 (3.8)；Cagnac 和 Pebay-Peyroula (11.2)，第 X 章；Eisberg 和 Resnick (1.3)，§ 8-3；Bohm (5.1)，§ 22.5 和 § 22.6；Frisch (3.13)。

二能级体系：Feynman III (1.2) 第 6, 10 和 11 章；Valentin (16.1)，附录 XIII (体系 $K_0 - \bar{K}_0$)；Allen 和 Eberly (15.8)，特别是第 3 章。

^① 在物理学的其他领域中也有类似的现象。例如，考虑悬挂在同一支撑物上的两个频率相同的全同摆 (1) 和 (2)。假设在 $t=0$ 时，我们只推动摆 (1)，由于共同支撑物所提供的耦合，我们知道（参看补充材料 H_{IV}），经过一段时间（耦合越强，这段时间越短），将会出现互补的现象，即摆 (2) 单独振荡起来，其初始振幅与摆 (1) 的相同。依此类推。

第四章补充材料

阅读指南

A_{IV}: 泡利矩阵

B_{IV}: 2×2 厄密矩阵的对角化

C_{IV}: 与二能级体系相联系的虚设的自旋 $\frac{1}{2}$

D_{IV}: 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系

E_{IV}: 自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵

F_{IV}: 在静磁场及旋转磁场中的自旋 $1/2$: 磁共振

G_{IV}: 用简单模型研究氢分子

H_{IV}: 稳态和不稳定态之间的耦合的影响

J_{IV}: 练习

A_{IV}, B_{IV}: 讨论 2×2 矩阵的技术问题; 虽然简单, 但是对于解决许多量子力学问题来说是很重要的.

C_{IV}: 为第四章的 § B 和 § C 建立一种密切的联系; 并为二能级体系的性质提供一个简单的几何解释 (容易理解, 但对以后来说并非必需).

D_{IV}: 通过简单的例子来说明张量积和量子力学的假定 (可以看作是一组已经解出的一些习题).

E_{IV}: 就自旋 $\frac{1}{2}$ 来说明在补充材料 E_{III} 中引入的那些概念.

F_{IV}: 讨论一种具有广泛应用的十分重要的物理现象: 磁共振; 可留到以后学习.

G_{IV}: 讲述一种物理体系的例子, 在一级近似下, 对这种体系的研究可以归结为对二能级体系的研究; 本篇属中等难度.

H_{IV}: 讨论寿命不同的两个能级之间的耦合的影响; 本文不难理解, 但要用到在补充材料 K_{III} 中引入的一些概念.

补充材料 A_{IV}

泡利矩阵

1. 定义: 本征值和本征矢
2. 简单性质
3. 2×2 矩阵空间中一个方便的基

在第四章 § A-2 中, 我们已经给出了在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ (S_z 的本征矢) 中表示自旋 \mathbf{S} 的三个分量 S_x, S_y 及 S_z 的矩阵. 在量子力学中, 引入一个与 \mathbf{S} 成正比而又无量纲的算符 σ 往往是很方便的, 这个算符的定义是:

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (1)$$

在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, 表示 σ 的三个分量的矩阵叫做“泡利矩阵”.

1. 定义：本征值和本征矢

我们再回到第四章的(A-15), (A-16)及(A-17)式，利用(1)式，可以看出泡利矩阵的定义是：

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

这些都是厄密矩阵，它们的特征方程都是：

$$\lambda^2 - 1 = 0 \quad (3)$$

因而 σ_x, σ_y 及 σ_z 的本征值都是：

$$\lambda = \pm 1 \quad (4)$$

从而，我们再一次看到 S_x, S_y 及 S_z 的本征值都是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。

根据(2)式中的定义，我们很容易求得 σ_x, σ_y 及 σ_z 的本征矢，它们分别与 S_x, S_y 及 S_z 的本征矢相同，这些矢量已在第四章 § A-2 中引入：

$$\begin{aligned} \sigma_x |\pm\rangle_x &= \pm |\pm\rangle_x \\ \sigma_y |\pm\rangle_y &= + |\pm\rangle_y \\ \sigma_z |\pm\rangle &= \pm |\pm\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} |\pm\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle \pm |-\rangle] \\ |\pm\rangle_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle \pm i |-\rangle] \end{aligned} \quad (6)$$

2. 简单性质

我们从(2)式中的定义很容易看出，泡利矩阵满足下列等式：

$$\text{Det}(\sigma_j) = -1 \quad j=x, y \text{ 或 } z \quad (7)$$

$$\text{Tr}(\sigma_j) = 0 \quad (8)$$

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \quad (I \text{ 表示 } 2 \times 2 \text{ 单位矩阵}) \quad (9)$$

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i \sigma_z, \quad \sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y = i \sigma_x, \quad \sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = i \sigma_y. \quad (10)$$

有时我们将(9)、(10)两式缩并为下列形式：

$$\sigma_j \sigma_k = i \sum_l \epsilon_{jkl} \sigma_l + \delta_{jk} I \quad (11)$$

这里的 ϵ_{jkl} 对于三个指标中任意两个的交换都是反对称的，它的数值为：

$$\epsilon_{jkl} = \begin{cases} 0, & \text{若 } j, k, l \text{ 并非完全互异} \\ 1, & \text{若 } j, k, l \text{ 是 } x, y, z \text{ 的一个偶排列} \\ -1, & \text{若 } j, k, l \text{ 是 } x, y, z \text{ 的一个奇排列} \end{cases} \quad (12)$$

由(10)式立即可以得到

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i \sigma_z, \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i \sigma_x, \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i \sigma_y. \quad (13)$$

这些等式又给出:

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z, \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x, \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y \end{aligned} \quad (14)$$

到后面我们将会看到(参看第六章),(14)式是角动量的特征关系式.

从(10)式还可看出:

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0 \quad (15)$$

(我们说这些矩阵 σ_i 彼此是反对易的); 考虑到(9)式, 还可得出:

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = iI \quad (16)$$

最后我们提出在量子力学中有时要用到的一个恒等式. 用 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 表示两个矢量, 它们的分量都是数(或者是与在二维自旋态空间中起作用的所有算符都可对易的算符), 则:

$$(\sigma \cdot \mathbf{A})(\sigma \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} I + i\sigma \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \quad (17)$$

实际上, 利用公式(11), 并根据 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 可以和 σ 对易这一事实, 我们可以写出:

$$\begin{aligned} (\sigma \cdot \mathbf{A})(\sigma \cdot \mathbf{B}) &= \sum_{j,k} \sigma_j A_j \sigma_k B_k \\ &= \sum_{j,k} A_j B_{kj} \sum_l e_{jkl} \sigma_l - \delta_{jk} I \\ &= \sum_l \sigma_l \sum_{j,k} e_{jkl} A_j B_k - \sum_j A_j B_j I \end{aligned} \quad (18)$$

我们看出, 第二项就是标量积 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$; 此外, 根据(12)式可以看出 $\sum_{j,k} e_{jkl} A_j B_k$ 其实就是矢积 $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ 的第 l 个分量, 这样便证明了(17)式. 要注意, 如果 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 不可对易, 则它们在恒等式两端出现的顺序应该相同.

3. 2×2 矩阵空间中一个方便的基

我们来考虑一个任意的 2×2 矩阵

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (19)$$

我们总可以将它写作下列四个矩阵:

$$I, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z \quad (20)$$

的线性组合. 实际上, 利用(2)式, 我们可以直接验证:

$$M = \frac{m_{11} + m_{22}}{2} I + \frac{m_{11} - m_{22}}{2} \sigma_z + \frac{m_{12} + m_{21}}{2} \sigma_x + i \frac{m_{12} - m_{21}}{2} \sigma_y \quad (21)$$

因此, 所有的 2×2 矩阵都可以写成下列形式:

$$M = a_0 I + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (22)$$

其中系数 a_0, a_x, a_y, a_z 都是复数.

比较(21)式和(22)式, 可以看出, 当而且仅当系数 a_0 及 \mathbf{a} 都是实数时, M 才是厄密矩阵. 利用矩阵 M , 我们可将这些系数在形式上写作:

$$a_0 = \frac{1}{2} \text{Tr } (M) \quad (23-a)$$

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2} \text{Tr } (M\sigma) \quad (23-b)$$

根据(8)、(9)及(10)式很容易证明这两个公式。

补充材料 B_{IV}

2×2 厄密矩阵的对角化

1. 引言
2. 变换计算本征值的起点
3. 本征值和本征矢的计算
 - a. 角度 θ 与 φ
 - b. K 的本征值
 - c. H 的本征值
 - d. H 的归一化的本征矢

1. 引言

在量子力学中, 我们常常必须将一个 2×2 矩阵对角化。当我们只需求本征值的时候, 解特征方程非常容易, 因为这个方程是二次的。从原则上说, 要计算归一化的本征矢也非常简单, 但是如果刻板地去做, 就可能得到一些毫无必要地复杂化了的式子, 而不便使用。

这篇材料的目的就是要介绍一种简单的计算方法, 这种方法在各种场合下都可以应用。我们首先变换起点, 以便计算本征值, 然后引入由矩阵元所确定的角度 θ 和 φ 。有了这两个角度就可以将归一化的本征矢写成简洁而又便于使用的形式。从物理方面看, 引入角度 θ 和 φ 也是有益的。在补充材料 C_{IV} 中我们将会看到, 为了研究二能级体系, 我们可以赋予它们以有趣的物理意义。

2. 变换计算本征值的起点

我们考虑一个厄密矩阵

$$(H) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (1)$$

其中 H_{11} 与 H_{22} 都是实数, 而且

$$H_{12} = H_{21}^* \quad (2)$$

因此, 在一个正交归一基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中, 矩阵 (H) 表示某一个厄密算符 H ^①。

引用对角元 H_{11} 与 H_{22} 的半和与半差, 可将 (H) 写作下列形式:

^① 使用字母 H 是因为待对角化的厄密算符往往是哈密顿算符, 但是这篇材料所介绍的计算方法显然适用于任意的 2×2 厄密矩阵。

$$(H) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \end{pmatrix} \quad (3)$$

由此可以想见算符 H 本身也可以分解为:

$$H = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})I + \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22})K \quad (4)$$

其中 I 是恒等算符, K 是厄密算符, 在基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中, 由下列矩阵表示:

$$(K) = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2H_{12}}{H_{11}-H_{22}} \\ \frac{2H_{21}}{H_{11}-H_{22}} & -1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

从(4)式可以明显看出, H 与 K 具有相同的本征矢; 如果用 $|\psi_{\pm}\rangle$ 表示这些本征矢, 并将对应于 H 与 K 的本征值记作 E_{\pm} 与 κ_{\pm} , 即有:

$$H|\psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle \quad (6)$$

$$K|\psi_{\pm}\rangle = \kappa_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle \quad (7)$$

于是从(4)式立即得到:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22})\kappa_{\pm} \quad (8)$$

最后, 我们看出, (3)式右方的第一个矩阵是无关紧要的, 只要从新的起点 $\frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})$ 来计算本征值, 这个矩阵就消失了^①.

3. 本征值和本征矢的计算

a. 角度 θ 与 φ

我们用矩阵元 H_{ij} 按如下方式来定义 θ 与 φ :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2|H_{21}|}{H_{11}-H_{22}} \quad (0 \leq \theta < \pi) \quad (9)$$

$$H_{21} = |H_{21}|e^{i\varphi} \quad (0 \leq \varphi < 2\pi) \quad (10)$$

φ 也就是复数 H_{21} 的辐角; 根据(2)式, 应有 $|H_{12}| = |H_{21}|$ 以及

$$H_{12} = |H_{12}|e^{-i\varphi} \quad (11)$$

如果利用(9)、(10)及(11)式, 则矩阵 (K) 变为:

$$(K) = \begin{pmatrix} 1 & \operatorname{tg}\theta e^{-i\varphi} \\ \operatorname{tg}\theta e^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

b. K 的本征值

矩阵(12)的特征方程为:

$$\operatorname{Det}[(K) - \kappa I] = \kappa^2 - 1 - \operatorname{tg}^2\theta = 0 \quad (13)$$

① 无论我们最初选择的是什么样的基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, 这个新起点都一样; 这是因为, 变换正交归一基时 $H_{11} + H_{22} = \operatorname{Tr}(H)$ 是不变的.

由此方程立即可以求得(K)的本征值 κ_+ 和 κ_- :

$$\kappa_+ = +\frac{1}{\cos \theta} \quad (14-a)$$

$$\kappa_- = -\frac{1}{\cos \theta} \quad (14-b)$$

不难看出 κ_+ , κ_- 都是实数(这是厄密矩阵的性质, 参看第二章 § D-2-a). 如果要将 $\frac{1}{\cos \theta}$ 表示为 H_{ij} 的函数, 只需利用(9)式, 并注意当 $0 \leq \theta < \pi$ 时, $\cos \theta$ 与 $\operatorname{tg} \theta$ 同号, 于是得到:

$$\frac{1}{\cos \theta} = \frac{\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}}{H_{11}-H_{22}} \quad (15)$$

c. H 的本征值

利用(8), (14)及(15)式, 我们立即得到

$$E_+ = \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \quad (16-a)$$

$$E_- = \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \quad (16-b)$$

附注

- (i) 正如我们曾经指出的那样, (16)式中的本征值也很容易从矩阵(H)的特征方程求出. 如果我们只需知道 (H)的本征值, 那么, 就没有必要象上面那样引入角度 θ 和 φ . 但是, 在下一段中我们就会看到, 如果还需要使用 H 的归一化的本征矢, 则这个方法是很实用的.
- (ii) 利用公式(16), 我们立即可以证实:

$$E_+ + E_- = H_{11} + H_{22} = \operatorname{Tr}(H) \quad (17)$$

$$E_+ E_- = H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2 = \operatorname{Det}(H) \quad (18)$$

- (iii) 如果要使 E_+ , $-E_-$, 就必须使 $(H_{11}-H_{22})^2 - 4|H_{12}|^2 = 0$, 也就是应该使 $H_{11}=H_{22}$ 及 $H_{12}=H_{21}=0$. 由此可见, 具有简并本征值的 2×2 厄密矩阵一定和单位矩阵成正比.

d. H 的归一化的本征矢

假设 $|\psi_+\rangle$ 在 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 上的分量是 a 和 b . 根据(7), (12)及(14-a)式, 它们应该满足下列关系:

$$\begin{pmatrix} 1 & \operatorname{tg} \theta e^{-i\varphi} \\ \operatorname{tg} \theta e^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\cos \theta} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (19)$$

由此得到:

$$(1 - \frac{1}{\cos \theta})a + \operatorname{tg} \theta e^{-i\varphi}b = 0 \quad (20)$$

上式又可写作:

$$-\left(\sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2}\right)a + \left(\cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2}\right)b = 0 \quad (21)$$

因而, 我们可将归一化的本征矢 $|\psi_+\rangle$ 写作:

$$|\psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \quad (22)$$

类似的计算给出:

$$|\psi_+\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \quad (23)$$

可以验证, $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 是正交的。

附注

虽然利用矩阵元 H_{ij} 可以很简单地表示角 θ 的三角函数 [例如参看公式(9)和(15)], 但是对于角 $\frac{\theta}{2}$, 情况就不一样了。因此, 如果用 H_{ij} 的函数去表示 $\cos \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin \frac{\theta}{2}$, 那么, 给出归一化本征矢 $|\psi_+\rangle$ 与 $|\psi_-\rangle$ 的公式(22)与(23)将变得非常复杂; 这样的公式是很不方便的。在涉及 H 的归一化的本征矢的计算中, 较好的办法是直接使用(22)及(23)式, 并在计算中始终保留 $\cos \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin \frac{\theta}{2}$ 。此外, 计算的最后结果往往只包含角 θ 的函数 (例如, 参看第四章 § C-3-b 的计算), 因而可以简单地表为 H_{ij} 的函数。由此可见, (22)式及(23)式可以使我们较简洁地进行中间计算, 避免了一些复杂的式子; 最后的结果越简单, 那些复杂的式子就越显得是多余的。这正是上述方法的长处。还有一个物理上的长处, 将在下面的补充材料中讨论。

补充材料 C_{IV}

与二能级体系相联系的虚设的自旋 $\frac{1}{2}$

1. 引言
2. 用虚设自旋来解释哈密顿算符
3. 对第四章 § C 中讨论过的几种效应的几何解释
 - a. 与 H_0 、 W 及 H 相联系的虚设磁场
 - b. 携合对哈密顿算符的本征值及本征矢的影响
 - c. $S^z_{12}(t)$ 的几何解释

1. 引言

我们来考虑一个二能级体系, 它的哈密顿算符 H 在正交归一基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中由厄密矩阵 (H) 来表示 [补充材料 B_{IV} 的公式(1)]^①。如果我们取 $\frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})$ 作为计算能量的新起点, 则矩阵 (H) 应为:

$$(H) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \end{pmatrix} \quad (1)$$

虽然我们所要讨论的二能级体系不一定是自旋 $\frac{1}{2}$, 但我们总可以给它联系上一个自旋 $\frac{1}{2}$, 在由这个自旋的分量 S_z 的本征矢所构成的基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, 此自旋的哈密顿算符 H 可用上面的

① 此处所用符号与补充材料 B_{IV} 及第四章中的相同。

矩阵(H)来表示。我们即将看到,可以将(H)解释为这个“虚设自旋”与静磁场 \mathbf{B} 的相互作用能,而这个磁场的大小和方向与前一篇材料中将(H)对角化时所引入的那些参量之间有简单的关系。这样一来,我们就可以赋予这些参量以简单的物理意义。

此外,如果哈密顿算符 H 是两个算符之和: $H = H_0 + W$, 那么, 我们将会看到, 这时就可以给 H 、 H_0 及 W 联系上三个磁场 \mathbf{B} 、 \mathbf{B}_0 及 \mathbf{b} , 并且有 $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b}$; 这就是说, 从虚设自旋的观点来看, 引入耦合 W , 相当于给 \mathbf{B}_0 叠加上一个磁场 \mathbf{b} 。我们将会看到, 利用这个观点就可以很简单地解释在第四章 § C 中讨论过的那些效应。

2. 用虚设自旋来解释哈密顿算符

在第四章中我们已经看到, 表示自旋 $\frac{1}{2}$ 和分量为 B_x 、 B_y 、 B_z 的磁场 \mathbf{B} 之间的耦合的哈密顿算符可以写作:

$$\tilde{H} := -\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = -\gamma (B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z) \quad (2)$$

要计算与此算符相联系的矩阵, 只需将与 S_x 、 S_y 、 S_z 相联系的那些矩阵[第四章(A-15)、(A-16)及(A-17)式]代入上式, 于是立即得到:

$$(\tilde{H}) = -\frac{\gamma \hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix} \quad (3)$$

现在可以看出, 为了使矩阵(1)和矩阵(\tilde{H})全同, 只需引入一个“虚设磁场” \mathbf{B} , 其分量由下式给出:

$$\begin{cases} B_x = -\frac{2}{\gamma \hbar} \operatorname{Re} H_{12} \\ B_y = \frac{2}{\gamma \hbar} \operatorname{Im} H_{12} \\ B_z = \frac{1}{\gamma \hbar} (H_{22} - H_{11}) \end{cases} \quad (4)$$

注意 \mathbf{B} 在 xOy 平面上的投影 \mathbf{B}_{\perp} 的模为

$$B_{\perp} = \frac{2}{\hbar} \left| \frac{H_{12}}{\gamma} \right| \quad (5)$$

根据补充材料 B_{1V} 中的公式(9)和(10), 与矩阵(H)[亦即(3)式中的(\tilde{H})]相联系的角 θ 及 φ 应由下式给出:

$$\begin{cases} \operatorname{tg} \theta = -\frac{|\gamma \beta_{\perp}|}{\gamma B_z} & 0 \leq \theta < \pi \\ -\gamma (B_x + iB_y) = |\gamma B_{\perp}| e^{i\varphi} & 0 \leq \varphi < 2\pi \end{cases} \quad (6)$$

这里的回磁比 γ 不过是计算中的一个辅助量, 它事先可以取定任意值。如果我们约定 γ 取负值, 那么,(6)式表明, 与矩阵(H)相联系的角 θ 和 φ 实际上就是磁场 \mathbf{B} 的方向的极角(如果假设 γ 取正值, 则方向刚好反过来)。

最后, 可以看出, 我们可以忘却作为出发点的那个二能级体系, 而认为在 S_z 的本征态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 构成的基中, 矩阵(H)所表示的就是磁场 \mathbf{B} 中的自旋 $\frac{1}{2}$ 的哈密顿算符 \tilde{H} , 而 \mathbf{B} 的分量则

由(4)式给出，我们又可将 \tilde{H} 写作：

$$\tilde{H} = \omega S_u \quad (7-a)$$

式中 S_u 是算符 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$ ，它是自旋在极角为 θ, φ 的方向 \mathbf{u} 上的分量， ω 是拉莫尔角频率；

$$\omega = |\gamma| |\mathbf{B}| \quad (7-b)$$

下表中列出一个二能级体系和一个虚设自旋 $\frac{1}{2}$ 之间的各种对应关系。

二能级体系	虚设自旋 $\frac{1}{2}$
-------	--------------------

$$|\varphi_1\rangle \longleftrightarrow |+\rangle$$

$$|\varphi_2\rangle \longleftrightarrow |-\rangle$$

$$|\psi_+\rangle \longleftrightarrow |+\rangle_u$$

$$|\psi_-\rangle \longleftrightarrow |-\rangle_u$$

$$E_- - E_+ \longleftrightarrow \hbar\omega$$

在 B_{IV} 中引入的角 θ 和 φ \longleftrightarrow 虚设磁场 \mathbf{B} 的极角

$$H_{11} - H_{22} \longleftrightarrow -\gamma\hbar B_z$$

$$|H_{21}| \longleftrightarrow -\gamma\hbar B_{\perp}/2$$

3. 对第四章 § C 中讨论过的几种效应的几何解释

a. 与 H_0 、 W 及 H 相联系的虚设磁场

如同在第四章 § C 中那样，我们假设 H 可以表示为两项之和：

$$H = H_0 + W \quad (8)$$

在基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中，无微扰时的哈密顿算符 H_0 由一个对角矩阵表示，适当选择能量的起点之后，可将这个矩阵写作：

$$(H_0) = \begin{pmatrix} \frac{E_1 - E_2}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{E_1 - E_2}{2} \end{pmatrix} \quad (9)$$

至于耦合 W ，仍如在第四章 § C 中那样，假设它是纯粹的非对角矩阵：

$$(W) = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

根据上一段的讨论，我们可以给 (H_0) 和 (W) 联系上两个磁场 \mathbf{B}_0 和 \mathbf{b} ，使得 [参看公式(4)和(5)]：

$$\begin{cases} B_{0z} = \frac{E_2 - E_1}{\gamma\hbar} \\ B_{0\perp} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} b_z = 0 \\ b_x = \frac{2}{\hbar} \cdot \frac{W_{12}}{\gamma} \end{cases} \quad (12)$$

这就是说, \mathbf{B}_0 平行于 Oz 轴并正比于 $\frac{1}{2}(E_1 - E_2)$; \mathbf{b} 则垂直于 Oz 轴并正比于 $|W_{12}|$. 由于 $(H) = (H_0) + (W)$, 故与总哈密顿算符相联系的磁场 \mathbf{B} 是 \mathbf{B}_0 与 \mathbf{b} 的矢量和:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b} \quad (13)$$

这三个磁场 \mathbf{B}_0 , \mathbf{b} , \mathbf{B} 都绘于图 4-15 中, 由于 \mathbf{B}_0 平行于 Oz 轴, 故在第四章 § C-2-a 中引入的角 θ 就是 \mathbf{B}_0 与 \mathbf{B} 之间的角.

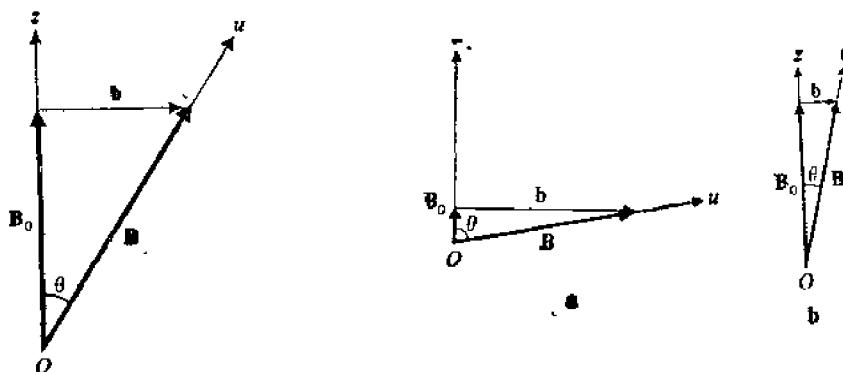


图 4-15

虚设磁场的相对取向. \mathbf{B}_0 与 H_0 相联系, \mathbf{b} 与 W 相联系, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b}$ 与总哈密顿算符 $H = H_0 + W$ 相联系.

在第四章 § C-2 中引入的强耦合条件 ($|W_{12}| \gg |E_1 - E_2|$) 相当于 $|\mathbf{b}| \gg |\mathbf{B}_0|$ (图 4-16-a); 弱耦合条件 ($|W_{12}| \ll |E_1 - E_2|$) 则相当于 $|\mathbf{b}| \ll |\mathbf{B}_0|$ (图 4-16-b).

b. 耦合对哈密顿算符的本征值及本征矢的影响

$E_+ - E_-$ 和 $E_+ + E_-$ 分别对应于磁场 \mathbf{B}_0 和 \mathbf{B} 中的拉莫尔角频率 $\omega_0 = |\gamma| |\mathbf{B}_0|$ 和 $\omega = |\gamma| |\mathbf{B}|$. 在图 4-15 中我们看到, \mathbf{B}_0 , \mathbf{b} 及 \mathbf{B} 构成一个直角三角形, 其斜边为 \mathbf{B} ; 因而永远有 $|\mathbf{B}| \geq |\mathbf{B}_0|$, 从而我们再次证明了 $E_+ - E_-$ 永远大于 $|E_1 - E_2|$.

在弱耦合的情况下(图 4-16-b), $|\mathbf{B}|$ 与 $|\mathbf{B}_0|$ 之差的相对数值很小, 属于 $|\mathbf{b}|/|\mathbf{B}_0|$ 的二级小量. 由此我们立即推知, 就相对数值而言, $E_+ - E_-$ 与 $E_1 - E_2$ 之差属于 $|W_{12}|/(E_1 - E_2)$ 的二级小量. 反之, 在强耦合情况下(图 4-16-a), $|\mathbf{B}|$ 其大于 $|\mathbf{B}_0|$, 几乎等于 $|\mathbf{b}|$; 因而 $E_+ - E_-$ 也甚大于 $|E_1 - E_2|$, 实际上正比于 $|W_{12}|$. 这样我们就再次证明了第四章 § C-2 中的全部结果.

从图 4-15 和图 4-16 也可以很简单地理解耦合对本征矢的影响. 实际上, H 与 H_0 的本征矢分别与 \mathbf{S} 在 Ou 轴及 Oz 轴上的分量的本征矢相联系. 在弱耦合情况下(图 4-16-b), 这两个轴实际上是平行的; 在强耦合情况下(图 4-16-a)则是互相垂直的. S_u 与 S_z 的本征矢(从而 H 与 H_0 的本征矢)在前一种情况下非常接近, 在后一种情况下则差别甚大.

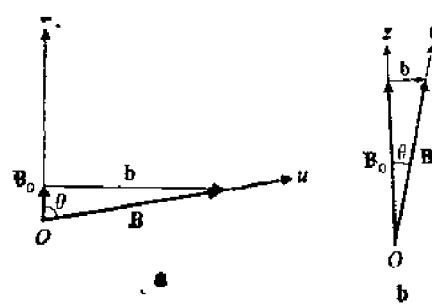


图 4-16

在强耦合(图 a)及弱耦合(图 b)情况下, 虚设磁场 \mathbf{B}_0 , \mathbf{b} 及 \mathbf{B} 的相对取向.

c. $\mathcal{P}_{12}(t)$ 的几何解释

利用虚设自旋的概念可将第四章 § C-3 中讨论过的问题陈述如下：在 $t=0$ 时，与二能级体系相联系的虚设自旋处于 S_z 的本征态 $|+\rangle$ ；我们给 \mathbf{B}_0 加上 \mathbf{b} ；现在要问：在时刻 t 发现该自旋处于态 $|-\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 是多大？根据表中列出的对应关系， $\mathcal{P}_{12}(t)$ 应该同于 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 。

由于自旋随时间的演变归结为绕 \mathbf{B} 的拉莫尔进动（图 4-17），于是 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 的计算就非常简单。在进动过程中，自旋与 \mathbf{B} 的方向 Ou 之间的夹角 θ 保持不变。在 t 时刻，自旋指向方向 On ，而与 Oz 构成一个角 α ；平面 (Oz, Ou) 与平面 (Ou, On) 之间的二面角则等于 ωt 。根据球面三角学中的经典公式，我们可以写出：

$$\cos \alpha = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega t \quad (14)$$

而当自旋的方向与 Oz 轴的夹角为 α 时，发现该自旋处于 S_z 的本征态 $|-\rangle$ 的几率等于 $\sin^2 \frac{\alpha}{2} = (1 - \cos \alpha)/2$ （参看第四章 § B-2-b）。由此，并利用(14)式，便可推知：

$$\mathcal{P}_{+-}(t) = \sin^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2} \sin^2 \theta (1 - \cos \omega t) \quad (15)$$

如果将这里的 ω 换成 $(E_+ - E_-)/\hbar$ ，这个结果就与第四章的公式(C-31)（即拉比公式）完全一样。以上所述便是对这个公式所作的一种纯几何解释。

参考文献和阅读建议：

Abragam (14.1)，第 II 章 § F; Sargent 等 (15.5), § 7-5; Allen (15.7)，第 2 章；还可参看 Feynman 等人的论文 (I. 33)。

补充材料 D_{IV}两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系

1. 量子描述
 - a. 态空间
 - b. 对易观察算符的完全集合
 - c. 最普遍的态
2. 关于测量结果的预言
 - a. 对两个自旋同时进行的测量
 - b. 只对一个自旋进行的测量

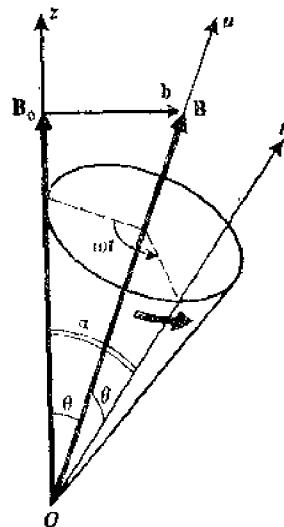


图 4-17

用虚设自旋对拉比公式作几何解释。在耦合（用 \mathbf{b} 表示）的影响下，起初沿 Oz 轴的自旋绕 \mathbf{B} 进动；因而，测量它在 Oz 轴上的分量 S_z 得到结果 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率是一个随时间振荡的函数。

在这篇补充材料里，我们打算利用在第四章 §A-2 里引入的那一套理论来描述自旋都是 $\frac{1}{2}$ 的两个粒子的体系。这种情况并不比自旋为 $\frac{1}{2}$ 的单粒子体系更复杂。从量子力学的那些假定的角度来看，这个问题的意义在于：每一个自旋观察算符本身都不再单独构成一个 ECOC(这与单个自旋的情况相反)。于是我们可以考察对一个具有简并谱的可观察量的测量，或对两个可观察量的同时测量。讨论这个问题还有另一个意义，那就是通过一个非常简单的例子来阐明在第一章 §F 中引入的张量积概念。如同在第四章中一样，我们感兴趣的仅仅是内部自由度(自旋态)，而且我们还要假设体系中的两个粒子不是全同的(我们将在第十四章中对全同粒子体系进行普遍研究)。

1. 量子描述

在第四章中我们已经看到如何描述一个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子的自旋量子态。因此，要知道如何描述两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系，只需应用第二章 §F 中的那些结果即可。

a. 态空间

我们用指标 1 和 2 来区分这两个粒子。如果粒子(1)是孤立的，那么，它的自旋态应由二维态空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 中的一个右矢来确定。同样地，孤立的粒子(2)的所有自旋态构成一个二维态空间 $\mathcal{E}_s(2)$ 。我们用 S_1 和 S_2 分别表示粒子(1)和粒子(2)的自旋算符。在态空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 及 $\mathcal{E}_s(2)$ 中，我们分别选取 S_{1z} 及 S_{2z} 的本征右矢作为基，并将它们分别记作 $|1:+\rangle$, $|1:-\rangle$ 及 $|2:+\rangle$, $|2:-\rangle$ 。于是，我们可将态空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 中的普遍的右矢写作：

$$|\varphi(1)\rangle = \alpha_1|1:+\rangle + \beta_1|1:-\rangle \quad (1)$$

在态空间 $\mathcal{E}_s(2)$ 中则有：

$$|\chi(2)\rangle = \alpha_2|2:+\rangle + \beta_2|2:-\rangle \quad (2)$$

($\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ 都是任意复数)。

如果使这两个粒子结合成一个体系，则该体系的态空间 \mathcal{E}_s 应为上列两个态空间的张量积：

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_s(1) \otimes \mathcal{E}_s(2) \quad (3)$$

首先，这个等式指出，用上面定义的 $\mathcal{E}_s(1)$ 与 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的两个基作张量积，便可得到态空间 \mathcal{E}_s 中的基。我们利用下列符号：

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |1:+\rangle|2:+\rangle \\ |+-\rangle &= |1:+\rangle|2:-\rangle \\ |-+\rangle &= |1:-\rangle|2:+\rangle \\ |--\rangle &= |1:-\rangle|2:-\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

譬如，在态 $|+-\rangle$ 中，粒子(1)的自旋在 Oz 轴上的分量确定地是 $+\frac{\hbar}{2}$ ，粒子(2)的自旋在 Oz 轴上的分量确定地是 $-\frac{\hbar}{2}$ 。现在我们约定用 $\langle +-$ 来表示右矢 $|+-\rangle$ 的共轭左矢；第一个符号总是对应于粒子(1)，第二个符号总是对应于粒子(2)。

因此, 态空间 \mathcal{E}_s 是四维的。由于基 $\{|1:\pm\rangle\}$ 与基 $\{|2:\pm\rangle\}$ 分别为 $\mathcal{E}_s(1)$ 与 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的正交归一基, 故基(4)在 \mathcal{E}_s 中也是正交归一的;

$$\langle e_1 e_2 | e'_1 e'_2 \rangle = \delta_{e_1 e'_1} \delta_{e_2 e'_2} \quad (5)$$

(式中的 e_1, e_2, e'_1, e'_2 须看情况被换成 + 或 -; 若 e 与 e' 相同, 则 $\delta_{ee'}$ 等于 1, 若 e 与 e' 不相同, 则 $\delta_{ee'}$ 等于 0)。矢量集合(4)还满足态空间 \mathcal{E}_s 中的封闭性关系式:

$$\sum_{e_1, e_2} |e_1 e_2\rangle \langle e_1 e_2| = |++\rangle \langle ++| + |+-\rangle \langle +-| + |-+\rangle \langle -+| + |--\rangle \langle --| = 1 \quad (6)$$

b. 对易观察算符的完全集合

我们将原来定义在空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 和 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的观察算符 S_1 与 S_2 延伸到空间 \mathcal{E}_s 中去 (如同在第一章 §F 中做过的那样, 我们继续用 S_1 和 S_2 表示延伸算符)。它们对基(4)中的右矢的作用很简单。例如, S_1 的诸分量只对右矢中对应于粒子(1)的部分起作用。特别地, (4)式中的基矢都是 S_{1z} 与 S_{2z} 的共同本征矢:

$$\begin{aligned} S_{1z} |e_1 e_2\rangle &= \frac{\hbar}{2} e_1 |e_1 e_2\rangle \\ S_{2z} |e_1 e_2\rangle &= \frac{\hbar}{2} e_2 |e_1 e_2\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

对于 S_1 与 S_2 的其他分量, 我们可以应用第四章 §A-2 中的那些公式。例如, 根据第四章的公式(A-16), 我们便知道 S_{1x} 如何作用于右矢 $|1:\pm\rangle$:

$$\begin{aligned} S_{1x} |1:+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |1:-\rangle \\ S_{1x} |1:-\rangle &= \frac{\hbar}{2} |1:+\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

由此可以推知 S_{1x} 对(4)式中的诸右矢的作用:

$$\begin{aligned} S_{1x} |++\rangle &= \frac{\hbar}{2} |--\rangle \\ S_{1x} |+-\rangle &= \frac{\hbar}{2} |--\rangle \\ S_{1x} |-+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |++\rangle \\ S_{1x} |--\rangle &= \frac{\hbar}{2} |+-\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

于是很容易证明, 尽管 S_1 (或 S_2) 的三个分量彼此不可对易, 但 S_1 的任一个分量和 S_2 的任一个分量都是可以对易的。

在空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 中, 观察算符 S_{1z} 本身单独构成一个 ECOC; 空间 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的 S_{2z} 也如此。在空间 \mathcal{E}_s 中, S_{1z} 与 S_{2z} 的本征值保持为 $\pm \frac{\hbar}{2}$, 但其中的每一个都是二度简并的; 例如, S_{1z} 的本征值 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 对应于两个正交的态矢量 $|++\rangle$ 和 $|--\rangle$ [公式(7)] 以及两者的全体线性组合。因此, 在

空间 \mathcal{E}_s 中, 单独取 S_{1z} 或单独取 S_{2z} 都不能构成一个 ECOC。反之, 从公式(7)可以看出, 集合 $\{S_{1z}, S_{2z}\}$ 是空间 \mathcal{E}_s 中的一个 ECOC。

显然, 这并不是可能构成的唯一的一个 ECOC。例如 $\{S_{1z}, S_{2x}\}$ 也是一个 ECOC, 这是因为, 我们在上面已经看到这两个观察算符是可对易的, 两者中的每一个都是原先在其中定义的那个空间中的一个 ECOC。用 S_{1z} 与 S_{2x} 各自在空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 与 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的本征矢作张量积, 便可得到两者的共同本征矢; 利用第四章中的公式(A-20), 我们得到

$$\begin{aligned} |1:+|2:+\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle + |+-\rangle] \\ |1:-|2:-\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-+\rangle - |--\rangle] \\ |1:-|2:+\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |--\rangle] \\ |1:+|2:-\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}[+-\rangle - |--\rangle] \end{aligned} \quad (10)$$

c. 最普遍的态

用空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 中的一个右矢与空间 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的一个右矢作张量积, 我们得到了(4)式中的矢量。更普遍地, 取空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 中的一个任意右矢[诸如(1)式中的]与空间 $\mathcal{E}_s(2)$ 中的一个任意右矢[诸如(2)式中的]我们可构成空间 \mathcal{E}_s 中的一个右矢:

$$|\varphi(1)\rangle|x(2)\rangle = \alpha_1|\alpha_2|+|\dot{\gamma}\rangle + \alpha_1\beta_2|\dot{\gamma}\rangle + |\gamma\rangle + \alpha_2\beta_1|\dot{\gamma}\rangle + \beta_1\beta_2|\dot{\gamma}\rangle \quad (11)$$

这样一个右矢在(4)式的基中的诸分量, 就是 $|\varphi(1)\rangle_j|x(2)\rangle$ 在空间 $\mathcal{E}_s(1)$ 与 $\mathcal{E}_s(2)$ 的两个基中的诸分量的乘积[(4)式则是由这两个基构成的]。

但是, 空间 \mathcal{E}_s 中的右矢并不都是张量积。空间 \mathcal{E}_s 中的最一般的右矢是基矢的任意的线性组合:

$$|\psi\rangle = \alpha_1|+\rangle + \beta_1|-\rangle + \gamma|\dot{\gamma}\rangle + \delta|\dot{\gamma}\rangle \quad (12)$$

如果要将 $|\psi\rangle$ 归一化, 我们应取

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1 \quad (13)$$

如果给出一个 $|\psi\rangle$, 则一般说来不可能找到两个右矢 $|\varphi(1)\rangle$ 和 $|x(2)\rangle$, 它们的张量积就是 $|\psi\rangle$ 。这是因为, 要使(12)式具有(11)式的形式, 特别地, 必须有:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\gamma}{\delta} \quad (14)$$

但这个条件未必能够实现。

2. 关于测量结果的预言

现在我们来讨论对两个自旋 $\frac{1}{2}$ 构成的体系可能进行的几种测量, 并且根据量子力学的假定去计算关于各种测量结果的预言。在每一种情况下, 我们总是假设刚要测量时体系的态由归一化的右矢(12)所描述。

a. 对两个自旋同时进行的测量

由于 S_1 的任意一个分量都可以和 S_2 的任意一个分量对易, 所以我们可以同时测量它们(参看第三章 § C-6-a). 为了计算关于这类测量的预言, 我们只需利用两个观察算符的共同本征矢.

a. 第一个例子

我们首先考虑对 S_{1z} 和 S_{2z} 的同时测量. 我们可能得到的各种结果的几率如何?

由于集合 $\{S_{1z}, S_{2z}\}$ 是一个 ECOC, 因而与每一个测量结果相联系的, 只有一个态. 如果测量之前, 体系处于态(12), 那么我们可以求得:

$$\begin{aligned} \text{对于 } S_{1z} \text{ 得到 } +\frac{\hbar}{2}, \text{ 对于 } S_{2z} \text{ 得到 } +\frac{\hbar}{2} \text{ 的几率是 } & |\langle +|+\psi\rangle|^2 = |\alpha|^2 \\ \text{对于 } S_{1z} \text{ 得到 } +\frac{\hbar}{2}, \text{ 对于 } S_{2z} \text{ 得到 } -\frac{\hbar}{2} \text{ 的几率是 } & |\langle +|-\psi\rangle|^2 = |\beta|^2 \\ \text{对于 } S_{1z} \text{ 得到 } -\frac{\hbar}{2}, \text{ 对于 } S_{2z} \text{ 得到 } +\frac{\hbar}{2} \text{ 的几率是 } & |\langle -|+\psi\rangle|^2 = |\gamma|^2 \\ \text{对于 } S_{1z} \text{ 得到 } -\frac{\hbar}{2}, \text{ 对于 } S_{2z} \text{ 得到 } -\frac{\hbar}{2} \text{ 的几率是 } & |\langle -|-\psi\rangle|^2 = |\delta|^2 \end{aligned} \quad (15)$$

b. 第二个例子

现在测量 S_{1y} 与 S_{2z} . 关于这两个可观察量所得结果都是 $+\frac{\hbar}{2}$ 的几率是多大?

现在集合 $\{S_{1y}, S_{2z}\}$ 仍是一个 ECOC, S_{1y} 与 S_{2z} 的对应于本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 与 $+\frac{\hbar}{2}$ 的共同本征矢, 是矢量 $|1:+\rangle_y$ 与 $|2:+\rangle$ 的张量积:

$$|1:+\rangle_y |2:+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|++\rangle + i |--\rangle] \quad (16)$$

根据第三章的第四个假定, 可以算出待求的几率是:

$$\mathcal{D} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle ++| - i \langle --|] | \psi \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} |\alpha - i\gamma|^2 \quad (17)$$

可见这个结果表现为“和的平方”①.

测量之后, 如果实际所得结果对 S_{1y} 为 $+\frac{\hbar}{2}$, 对 S_{2z} 为 $+\frac{\hbar}{2}$, 则这个体系就处于态(16)中.

b. 只对一个自旋进行的测量

显然, 我们也可以对两自旋之一的一个分量进行测量. 这时, 由于任何一个分量都不能单独构成一个 ECOC, 因此便有若干个本征矢对应于同一个测量结果, 从而对应的几率将是“平方的和”.

a. 第一个例子

① 从(16)式过渡到共轭矢时, 必须注意改变 i 的符号; 如果忘记了这一点, 就会得到错误的结果(由于 $\frac{\alpha}{\gamma}$ 一般说来并不实数, 故 $|\alpha + i\gamma|^2 \neq |\alpha - i\gamma|^2$).

我们只测量 S_{1z} , 将会得到什么结果? 这些结果出现的几率如何?

可能得到的结果是 S_{1z} 的本征值 $\pm \frac{\hbar}{2}$. 每一个本征值都是二度简并的. 在对应的本征子空间中, 我们选择一个正交归一基, 例如, 对应于 $+\frac{\hbar}{2}$, 可以取 $\{|++\rangle|+-\rangle\}$, 对应于 $-\frac{\hbar}{2}$, 可以取 $\{|-+\rangle|--\rangle\}$. 于是我们得到:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle ++|\psi\rangle|^2 + |\langle +-|\psi\rangle|^2 \\ &= |\alpha|^2 + |\beta|^2 \\ \mathcal{D}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle -+|\psi\rangle|^2 + |\langle --|\psi\rangle|^2 \\ &= |\gamma|^2 + |\delta|^2\end{aligned}\quad (18)$$

附注:

由于我们并未对自旋(2)进行任何测量, 故空间 $t_s(2)$ 中的基可以随意选择. 例如, 在 S_{1z} 的本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 的对应本征子空间中, 作为基矢, 可以取:

$$|1:+\rangle|2:\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle \pm |+-\rangle] \quad (19)$$

由此仍然得到:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= \frac{1}{2}|\alpha + \beta|^2 + \frac{1}{2}|\alpha - \beta|^2 \\ &= |\alpha|^2 + |\beta|^2\end{aligned}\quad (20)$$

在本征值简并的情况下, 所得几率并不依赖于对应本征子空间中基的选择. 这个结论已在第三章 § B-3-b-2 中普遍地证明过.

β . 第二个例子

假设现在我们要测量的是 S_{2z} , 那么, 得到的结果为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率如何呢?

对应于 S_{2z} 的本征值 $-\frac{\hbar}{2}$ 的本征子空间是二维的, 作为其中的基矢, 我们选择:

$$\begin{aligned}|1:+\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle - |+-\rangle] \\ |1:-\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |--\rangle]\end{aligned}\quad (21)$$

据此可以求得:

$$\begin{aligned}\mathcal{D} &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle ++| - \langle +-|] |\psi\rangle \right|^2 + \left| \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle -+| - \langle --|] |\psi\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{2}|\alpha - \beta|^2 + \frac{1}{2}|\gamma - \delta|^2\end{aligned}\quad (22)$$

在这个结果中, “平方之和”中的每一项又都是“和的平方”.

如果测量的实际结果是 $-\frac{\hbar}{2}$, 那么, 刚测量之后体系的态 $|\psi'\rangle$ 就是 $|\psi\rangle$ 在对应本征子空间中的归一化的投影。我们刚才计算过 $|\psi\rangle$ 在这个本征子空间的基矢(21)上的分量, 结果分别为 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta)$ 及 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma - \delta)$, 因而便有:

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}|\alpha - \beta|^2 + \frac{1}{2}|\gamma - \delta|^2}} \left[\frac{1}{2}(\alpha - \beta)(|+\rangle - |-\rangle) + \frac{1}{2}(\gamma - \delta)(|+\rangle - |-\rangle) \right] \quad (23)$$

附注:

在这篇材料里, 我们只考虑了 S_1 与 S_2 在各坐标轴上的分量。显然, 我们同样可以测量在任意单位矢 \mathbf{u} 及 \mathbf{v} 上的分量 $S_1 \cdot \mathbf{u}$ 及 $S_2 \cdot \mathbf{v}$; 推证的方法和上面的一样。

补充材料 E₁₁

自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵

1. 引言
2. 全偏振自旋(纯情况)的密度矩阵
3. 统计混合的例子; 非偏振自旋
4. 在静磁场中处于热力学平衡的自旋 $\frac{1}{2}$
5. 密度矩阵分解为泡利矩阵

1. 引言

这篇材料的目的是要通过一个简单的物理体系, 即自旋 $\frac{1}{2}$, 来说明我们在补充材料 E₁₁ 中提出的一般理论。我们将讨论在全偏振(纯情况)、非偏振或部分偏振(统计混合)情况下描述自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵。然后, 我们才能够证实并解释在补充材料 E₁₁ 中提出的那些普遍性质。此外, 我们将会看到, 密度矩阵按泡利矩阵的展开式可以很简单地表示为自旋分量的平均值的函数。

2. 全偏振自旋(纯情况)的密度矩阵

我们考虑这样一个自旋 $\frac{1}{2}$, 它是从第四章 § B 所描述的那种“原子起偏器”中出来的。它处于自旋分量 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$ 的属于本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 的本征态 $|+\rangle_u$ (提醒一下, 单位矢 \mathbf{u} 的极角为 θ 和 φ)。因而自旋态是完全知道的, 并且可以写为[参看第四章的公式(A-22-a)]:

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle \quad (1)$$

在补充材料 E_{III} 中我们已经看到, 按定义, 这种情况相当于纯情况。我们说离开“起偏器”的粒子束是全偏振的。此外, 我们再提醒一下, 每一个自旋的平均值 $\langle \mathbf{S} \rangle$ 等于 $\frac{\hbar}{2}\mathbf{u}$ [第四章的(B-14)式]

在基 $|+\rangle|-\rangle$ 中, 与(1)式的态对应的密度矩阵 $\rho(\theta, \varphi)$ 是很容易写出的。我们写出在这个态上投影算符的矩阵:

$$\rho(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (2)$$

一般说来, 它不是一个对角矩阵。“布居数” ρ_{++} 与 ρ_{--} 具有简单的物理意义: 两者之差为 $\cos \theta = 2\langle S_z \rangle / \hbar$ [参看第四章的方程(B-14)], 而两者之和自然等于 1; 因而, 布居数与纵向偏振 $\langle S_z \rangle$ 相联系, 与此类似, “相干元” ρ_+ 及 ρ_- 的模为 $|\rho_{++}| = |\rho_{--}| = \frac{1}{2} \sin \theta = \frac{1}{\hbar} |\langle S_\perp \rangle|$ (式中 $\langle S_\perp \rangle$ 表示 $\langle \mathbf{S} \rangle$ 在 xOy 平面上的投影); ρ_- 的辐角为 φ , 也就是 $\langle S_\perp \rangle$ 与 Ox 轴的夹角; 由此可见, 相干元是与横向偏振 $\langle S_\perp \rangle$ 相联系的。

我们同样可以验证纯态的一个特征关系式:

$$[\rho(\theta, \varphi)]^2 = \rho(\theta, \varphi) \quad (3)$$

3. 统计混合的例子: 非偏振自旋

我们现在感兴趣的是这样一个银原子的自旋, 这个原子从第四章图 4-1 中的高温炉射出, 但未穿过任何“原子起偏器”(也就是说, 这个自旋并不处于经过制备的某一确定态)。因此, 关于这个自旋, 我们仅有的知识如下: 它原来可能指向空间的任何方向, 而且所有的方向是等几率的。沿用补充材料 E_{III} 中的符号来表示, 这种情况相当于各个 $|+\rangle$ 态以同等的权重构成的态的统计混合。和这种情况对应的密度矩阵 ρ 由补充材料 E_{III} 中的公式(28)所定义。不过, 对诸分立项的求和 \sum_i 现在应换为对一切可能方向的积分

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \rho(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \rho(\theta, \varphi) \quad (4)$$

(添入一个因子 $\frac{1}{4\pi}$, 是为了保证对应于各方向的几率归一化)。确定 ρ 的各矩阵元的积分是不难计算的, 结果如下:

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

由(5)式很容易得到 $\rho^2 = \frac{\rho}{2}$, 这个结果明确表示: 在态的统计混合的情况下, ρ^2 不同于 ρ 。

此外, 若用(5)式计算 S_x , S_y 和 S_z 的平均值, 则得:

$$\langle S_i \rangle = \text{Tr}[\rho S_i] - \frac{1}{2} \text{Tr} S_i = 0 \quad i = x, y, z \quad (6)$$

我们又看到,这个自旋确实是非偏振的。这是因为所有的方向都是等同的,因而就平均值而言自旋为零。

附注:

- (i) 通过这个例子我们就比较容易理解,在对统计混合中的诸态求和时, ρ 的非对角元(相干元)是怎样消失的;如同我们在 § 2 中已经看到的那样,相干元 ρ_{++} 与 ρ_{--} 是与自旋的横向偏振 $\langle S_x \rangle$ 相联系的。将对应于 xOy 平面上的所有(等几率的)方向的矢量 $\langle S_z \rangle$ 加起来,结果显然为零。
- (ii) 非偏振自旋的情况也有助于我们理解为什么不能用“平均态矢量”来描述态的统计混合。实际上,假设我们希望选择 α 与 β ,使得矢量

$$|\psi\rangle = |\alpha| + |\beta| \rightarrow \quad (7)$$

表示非偏振自旋态;式中 $|\alpha|$ 与 $|\beta|$ 还满足下列关系式:

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (8)$$

对于这个非偏振自旋, $\langle S_x \rangle$, $\langle S_y \rangle$ 和 $\langle S_z \rangle$ 都等于零。经过简单的计算,可以得到:

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} (\alpha^* \beta - \alpha \beta^*) \quad (9)$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} (\alpha^* \beta - \alpha \beta^*) \quad (9)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (\alpha^* \alpha - \beta^* \beta)$$

如果要使 $\langle S_x \rangle$ 等于零,我们便应这样选择 α 和 β ,使得 $\alpha^* \beta$ 为纯虚数;而为了使 $\langle S_y \rangle$ 等于零, $\alpha^* \beta$ 必须为实数;于是我们必须使 $\alpha^* \beta = 0$,这就是说:

或者选 $\alpha = 0$, 得到 $|\beta| = 1$ 及 $\langle S_z \rangle = -\frac{\hbar}{2}$

或者选 $\beta = 0$, 得到 $|\alpha| = 1$ 及 $\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$

因此,在 $\langle S_x \rangle$ 与 $\langle S_y \rangle$ 等于零的同时, $\langle S_z \rangle$ 不能为零。因此态(7)不能表示一个非偏振自旋。

此外,第四章的 § B-1-c 中的讨论表明,不论适合(8)式的 α 与 β 是什么复数, 我们总可以给它们联系上标志某一方向 u 的两个角 θ 和 φ , 以便 $|\psi\rangle$ 成为 $S \cdot u$ 的本征矢, 属于本征值 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。于是我们可以直接看出,诸如(7)式那样的态总是表示沿空间某一方向完全偏振的自旋。

- (iii) 密度矩阵(S)表示诸态 $|+\rangle_n$ 的统计混合, 而所有的方向 u 都是等几率的(我们正是这样得到它的)。但是我们还可以设想导致同一密度矩阵的其他统计混合。例如: 占同等比例的态 $|+\rangle$ 与态 $|-\rangle$ 的统计混合; 占同等比例的三个态 $|+\rangle_n$ 的统计混合, 在这里, 三个对应矢量 u 的终端位于以 O 点为中心的等边三角形的顶点; 等等。于是, 我们看到, 可以用不同的方法得到同一个密度矩阵。事实上, 所有的物理预言都只依赖于密度矩阵, 因此, 我们不可能区分导致同一密度矩阵的各种统计混合。它们应当被看作是关于这个体系我们所具有的不完备知识的不同的表达式。

4. 在静磁场中处于热力学平衡的自旋 $\frac{1}{2}$

现在我们来考虑处在平行于 Oz 轴的静磁场 B_0 中的一个自旋 $\frac{1}{2}$ 。在第四章的 § B-3-a 中我们已经看到,这个自旋的定态是态 $|+\rangle$ 及态 $|-\rangle$, 对应的能量为 $+\frac{\hbar\omega_0}{2}$ 及 $-\frac{\hbar\omega_0}{2}$ (此处 $\omega_0 := \gamma B_0$, γ

是自旋的回磁比)。如果我们只知道体系处在温度为 T 的热力学平衡中, 我们便可以断言体系处于态 $|+\rangle$ 的几率是 $Z^{-1}e^{-\hbar\omega_0/2kT}$, 处于态 $|-\rangle$ 的几率是 $Z^{-1}e^{\hbar\omega_0/2kT}$, 这里的 $Z = e^{-\hbar\omega_0/2kT} + e^{\hbar\omega_0/2kT}$ 是一个归一化因子(叫做“配分函数”), 这种情况是统计混合的另一个例子, 描述它的密度矩阵是:

$$\rho = Z^{-1} \begin{pmatrix} e^{-\hbar\omega_0/2kT} & 0 \\ 0 & e^{\hbar\omega_0/2kT} \end{pmatrix} \quad (10)$$

仍然很容易证实 $\rho^2 = \rho$, 所有的非对角矩阵元之所以等于零, 是因为垂直于 \mathbf{B}_0 的(即垂直于 Oz 轴的), 由角 φ 确定的所有方向是等效的。

根据(10)式很容易算出:

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \text{Tr}(\rho S_x) = 0 \\ \langle S_y \rangle &= \text{Tr}(\rho S_y) = 0 \\ \langle S_z \rangle &= \text{Tr}(\rho S_z) = -\frac{\hbar}{2} \tanh\left(-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (11)$$

于是我们看到, 这个自旋沿着平行于它所在磁场的方向偏振; ω_0 的值越大(即 B_0 的值越大), 温度 T 的值越小, 偏振便越强, 由于 $|\tanh x| < 1$, 故这个偏振小于 $\frac{\hbar}{2}$, 这个数值对应于沿 Oz 轴完全偏振的自旋。因此, 我们可以说, (10)式所描述的是沿 Oz 轴“部分偏振”的自旋。

附注:

磁化强度 $\langle M_z \rangle$ 等于 $\gamma \langle S_z \rangle$, 我们可以利用(11)式来计算自旋的顺磁磁化率 χ , 它是由下式定义的:

$$\langle M_z \rangle = \gamma \langle S_z \rangle = \chi B_0 \quad (12)$$

结果是(布里渊公式):

$$\chi = \frac{\hbar\gamma}{2B_0} \tanh\left(\frac{\hbar\gamma B_0}{2kT}\right) \quad (13)$$

5. 将密度矩阵分解为泡利矩阵

在补充材料 A_{IV} 中我们已经看到, 单位矩阵 I 和泡利矩阵 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 一起, 构成一个基, 一个 2×2 的矩阵很容易在这个基中分解。因此, 我们可以将自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵 ρ 写作:

$$\rho = a_0 I + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (14)$$

式中诸系数 a_i 由下列各式给出[参看补充材料 A_{IV} 的(23)式]:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2} \text{Tr} \rho \\ a_x &= \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_x) = \frac{1}{\hbar} \text{Tr}(\rho S_x) \\ a_y &= \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_y) = \frac{1}{\hbar} \text{Tr}(\rho S_y) \\ a_z &= \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_z) = \frac{1}{\hbar} \text{Tr}(\rho S_z) \end{aligned} \quad (15)$$

于是便有:

$$\sigma_0 = \frac{1}{2}; \quad \mathbf{a} = \frac{1}{\hbar} \langle \mathbf{S} \rangle \quad (16)$$

从而我们可将 ρ 写作:

$$\rho = \frac{1}{2} I + \frac{1}{\hbar} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (17)$$

由此可见, 自旋 $\frac{1}{2}$ 的密度矩阵 ρ 可以非常简便地表示为自旋平均值 $\langle \mathbf{S} \rangle$ 的函数。

附注:

我们将(17)式平方, 并利用补充材料 A_{IV} 中的恒等式(17), 可以得到:

$$\rho^2 = \frac{1}{4} I + \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathbf{S} \rangle^2 I - \frac{1}{\hbar} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (18)$$

因而, 纯情况所特有的条件 $\rho^2 = \rho$, 对于自旋 $\frac{1}{2}$ 来说, 等价于条件:

$$\langle \mathbf{S} \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} \quad (19)$$

对于一个非偏振的自旋而言(这时 $\langle \mathbf{S} \rangle$ 等于零), 或对于一个处于热力学平衡的自旋而言(在 § 4 中我们已经看到, 这时 $|\langle \mathbf{S} \rangle| < \frac{\hbar}{2}$), 这个条件显然是不能实现的。反之, 对于一个处在(1)式中的 |+> 态的自旋, 我们可以利用第四章的公式(B-14)证实 $\langle \mathbf{S} \rangle^2$ 的值确为 $\frac{\hbar^2}{4}$ 。

参考文献和阅读建议:

Abragam (14.1), 第 II 章, § C.

补充材料 F_{IV}

在静磁场及旋转磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$: 磁共振

1. 经典处理: 旋转参考系
 - a. 在静磁场中的运动; 拉莫尔进动
 - b. 旋转磁场的影响; 共振
2. 量子处理
 - a. 薛定谔方程
 - b. 过渡到旋转参考系
 - c. 跃迁几率; 拉比公式
 - d. 两个次能级都不稳定的情况
3. 经典处理与量子处理之间的联系: $\langle \mathbf{M} \rangle$ 的演变
4. 布洛赫方程
 - a. 讨论一个具体例子
 - b. 在旋转磁场情况下的解

在第四章中, 我们曾用量子力学讨论过一个处在静磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$ 的演变。在这篇材料中,

我们感兴趣的是自旋 $\frac{1}{2}$ 同时受到若干个磁场(其中有些可能随时间而变化)作用的情况, 如在磁共振实验中的情况。我们首先简要地回顾一下得自经典力学的一些结果, 然后从量子力学的观点来探讨这个问题。

1. 经典处理; 旋转参考系

a. 在静磁场中的运动; 拉莫尔进动

我们考虑一个处在静磁场 \mathbf{B}_0 中的体系, 它的角动量为 \mathbf{j} , 磁矩 $\mathbf{m} = \gamma \mathbf{j}$ 与 \mathbf{j} 共线(常数 γ 是体系的回磁比); 磁场施于体系的力矩为 $\mathbf{m} \times \mathbf{B}_0$, 因而 \mathbf{j} 的经典演变规律为:

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0 \quad (1)$$

即

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{m}(t) - \gamma \mathbf{m}(t) \times \mathbf{B}_0] = 0 \quad (2)$$

先后用 $\mathbf{m}(t)$ 及 \mathbf{B}_0 标乘上式两端, 我们得到:

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{m}(t)]^2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{m}(t) \cdot \mathbf{B}_0] = 0 \quad (4)$$

由此可见, 在 $\mathbf{m}(t)$ 的演变过程中, 它的模保持为常数, 它与 \mathbf{B}_0 的夹角也保持不变。因此, 我们只需将方程(2)投影到垂直于 \mathbf{B}_0 的平面上, 便可看出 $\mathbf{m}(t)$ 围绕着 \mathbf{B}_0 旋转(即拉莫尔进动), 旋转的角速度 $\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ (如果 γ 是正的, 则旋转沿逆时针方向进行)。

b. 转旋磁场的影响; 共振

现在假设除静磁场 \mathbf{B}_0 以外, 我们再加上一个垂直于 \mathbf{B}_0 的磁场 $\mathbf{B}_1(t)$, 它的模是常数, 它以角速度 ω 绕着 \mathbf{B}_0 旋转(参看图 4-18)。我们令

$$\begin{aligned} \omega_0 &= -\gamma \mathbf{B}_0 \\ \omega_1 &= -\gamma \mathbf{B}_1 \end{aligned} \quad (5)$$

我们用 $Oxyz$ (单位矢为 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$) 表示固定坐标系, Oz 轴与静磁场 \mathbf{B}_0 的指向一致。用 $OXYZ$ (单位矢为 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$) 表示另一个参考系, 它是从 $Oxyz$ 出发围绕 Oz 轴转过一个角 ωt 而形成的[旋转磁场 $\mathbf{B}_1(t)$ 沿 OX 轴]。在总磁场 $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$ 中, $\mathbf{m}(t)$ 的演变应遵循下列方程:

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{m}(t) - \gamma \mathbf{m}(t) \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t))] = 0 \quad (6)$$

为了便于解出这个方程, 我们不用固定坐标系 $Oxyz$, 而用旋转坐标系 $OXYZ$, 矢量 $\mathbf{m}(t)$ 对于这个坐标系的相对速度是:

$$\left(\frac{d\mathbf{m}}{dt}\right)_{\text{rel}} = \frac{d\mathbf{m}}{dt} - \omega \mathbf{e}_z \times \mathbf{m}(t) \quad (7)$$

我们令

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (8)$$

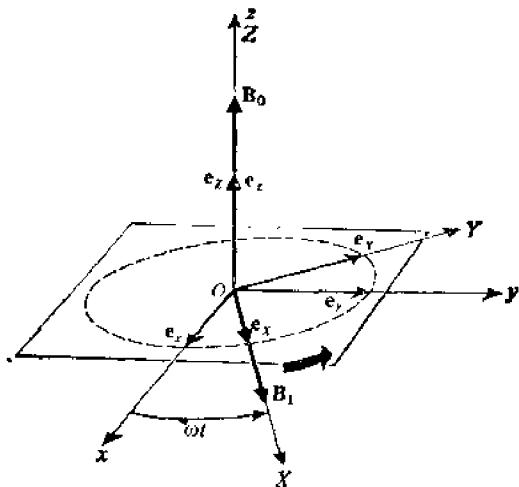


图 4-18

$Oxyz$ 是一个固定坐标系, Oz 轴与静磁场 B_0 的指向一致。参考系 $OXYZ$ 以角速度 ω 围绕 Oz 轴旋转, 磁场 $B_1(t)$ 沿 OX 轴。

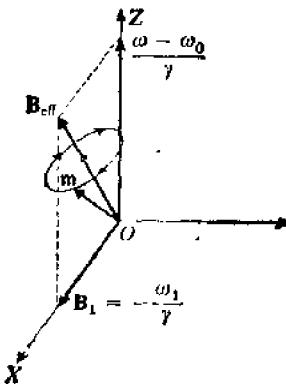


图 4-19

在旋转坐标系 $OXYZ$ 中, 有效场 B_{eff} 的方向是固定的; 磁矩 $m(t)$ 以恒定角速度围绕这个磁场的方向旋转(即旋转坐标系中的进动)。

再将(6)式代入(7)式, 便得到:

$$\left(\frac{d\mathbf{m}}{dt}\right)_{rel} = \mathbf{m}(t) \times [\Delta\omega \mathbf{e}_z - \omega_1 \mathbf{e}_x] \quad (9)$$

解这个方程比解(6)式要方便得多, 因为此式右端的系数与时间无关。此外, 这个方程形式上与(2)式相似; 这就是说, 矢量 $m(t)$ 的相对运动是围绕一个“有效场” B_{eff} 的转动(对于旋转坐标系而言, 这是一个静磁场), 它由下式给出(参看图 4-19):

$$\mathbf{B}_{eff} = \frac{1}{\gamma} [\Delta\omega \mathbf{e}_z - \omega_1 \mathbf{e}_x] \quad (10)$$

为了得到 $m(t)$ 的绝对运动, 只需将围绕 B_{eff} 的进动与角速度为 ω 的围绕 Oz 轴的转动相加即可。

这些初步结果已经足以使我们理解磁共振现象的本质了。我们来考虑这样一个磁矩, 在 $t=0$ 时, 它平行于磁场 B_0 (例如, 处在温度很低的热力学平衡中的一个磁矩就属于这种情况, 当存在磁场 B_0 时, 这个磁矩处于可能的最低能态)。如果我们施加一个微弱的旋转磁场 $B_1(t)$, 情况将会怎样呢? 如果这个磁场的旋转频率 $\omega/2\pi$ 和固有频率 $\omega_0/2\pi$ 相差很大(更精确地说, 如果 $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ 甚大于 ω_1), 则有效场实际上与 Oz 轴重合, 因而 $m(t)$ 围绕 B_{eff} 进动的振幅非常小, 几乎不改变磁矩的方向。反之, 如果共振条件 $\omega \approx \omega_0$ 能够实现($\Delta\omega \ll \omega_1$), 则磁场 B_{eff} 与 Oz 轴相交成一个很大的角, 于是磁矩进动的振幅也很大, 在共振时($\Delta\omega = 0$), 磁矩的方向甚至会完全颠倒。

2. 量子处理

a.薛定谔方程

假设 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 是自旋在 Oz 轴上的投影 S_z 的两个本征矢, 分别属于本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 与 $-\frac{\hbar}{2}$ 。这

个体系的态矢量可以写作:

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle \quad (11)$$

体系的哈密顿算符 $H(t)$ 为^①:

$$H(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}(t) = \gamma \mathbf{S} \cdot [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] \quad (12)$$

将标量积展开后, 此式又可写作:

$$H(t) = \omega_0 S_z + \omega_1 [\cos \omega_0 t S_x + \sin \omega_0 t S_y] \quad (13)$$

利用第四章的公式(A-16)和(A-17), 便得到在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中表示 H 的矩阵:

$$H = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega_0 t} \\ \omega_1 e^{i\omega_0 t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

根据(11)式及(14)式, 我们可将薛定谔方程写作下列形式:

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} a_+(t) - \frac{\omega_0}{2} a_+(t) + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega_0 t} a_-(t) \\ i \frac{d}{dt} a_-(t) - \frac{\omega_1 e^{i\omega_0 t}}{2} a_+(t) - \frac{\omega_0}{2} a_-(t) \end{cases} \quad (15)$$

b. 过渡到旋转参考系

方程组(15)是一个线性齐次方程组, 其系数与时间有关。比较方便的办法是进行一次函数变换, 我们令

$$\begin{aligned} b_+(t) &= e^{i\omega_0 t/2} a_+(t) \\ b_-(t) &= e^{-i\omega_0 t/2} a_-(t) \end{aligned} \quad (16)$$

将(16)式代入(15)式, 便得到一个常系数方程组:

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} b_+(t) - \frac{\Delta\omega}{2} b_+(t) + \frac{\omega_1}{2} b_-(t) \\ i \frac{d}{dt} b_-(t) - \frac{\omega_1}{2} b_+(t) - \frac{\Delta\omega}{2} b_-(t) \end{cases} \quad (17)$$

我们还可将此方程组写成下列形式:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{H} |\tilde{\psi}(t)\rangle \quad (18)$$

其中右矢 $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ 和算符 \tilde{H} 的定义是:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = b_+(t)|+\rangle + b_-(t)|-\rangle \quad (19)$$

$$\tilde{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\Delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \Delta\omega \end{pmatrix} \quad (20)$$

通过(16)式的变换, 我们导出了方程(18), 它类似于这样一个薛定谔方程, 其中的算符 \tilde{H} [由(20)式定义的]相当于一个与时间无关的哈密顿算符。 \tilde{H} 描述自旋与固定场的相互作用, 而这个场的诸分量正是上面在参考系 $OXYZ$ 中引入的有效场的诸分量[公式(10)]。因此, 我们可以认为(16)式就是从固定参考系 $Oxyz$ 过渡到旋转参考系 $OXYZ$ 的量子力学的等效变换关系式。

^① 在(12)式中, $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}(t)$ 表示标量积 $M_x B_x(t) + M_y B_y(t) + M_z B_z(t)$, 这里 M_x, M_y, M_z 都是算符(该体系的可观察量), 而 $B_x(t), B_y(t), B_z(t)$ 都是数(因为我们认为磁场是一个经典量, 它的值决定于外界设备, 与待研究的体系无关)。

这个结果也可以严格证明。按照(16)式，我们可以写出：

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = R(t)|\psi(t)\rangle \quad (21)$$

其中 $R(t)$ 是一个幺正算符，它的定义是：

$$R(t) = e^{i\omega t S_z} \quad (22)$$

在后面（参看补充材料 B₁₁）我们将会看到， $R(t)$ 表示坐标系围绕 Oz 轴转过一个角 ωt ；因此，(18) 式确为薛定谔方程在旋转参考系 $OXYZ$ 中的具体形式。

方程(18)的解是很容易求出的。知道了 $|\tilde{\psi}(0)\rangle$ ，要确定 $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ ，只需将 $|\tilde{\psi}(0)\rangle$ 按 H 的本征矢（它们是可以准确算出的）展开，然后应用第三章的规则(D-54)（这是可行的，因为 H 并不明显地依赖于时间）。最后，利用公式(16)来实现从 $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ 到 $|\psi(t)\rangle$ 的变换。

c. 跃迁几率；拉比公式

我们考虑这样一个自旋，在时刻 $t=0$ ，它处于态 $|+\rangle$ ：

$$|\psi(0)\rangle = |+\rangle \quad (23)$$

根据(16)式，这相当于

$$|\tilde{\psi}(0)\rangle = |+\rangle \quad (24)$$

现在要问，在 t 时刻发现这个自旋处于态 $|-\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 是多大？由于 $a_-(t)$ 和 $b_-(t)$ 具有相同的模，我们可以写出：

$$\mathcal{P}_{+-}(t) = |\langle -|\tilde{\psi}(t)\rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 \quad (25)$$

于是问题归结为 $|\langle -|\psi(t)\rangle|^2$ 的计算。这里的 $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ 则是方程(18)的适合初始条件(24)的解。

上面提出的问题已在第四章的 § C-3-b 中解决。为了利用那里的结果，只需进行下列替换：

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &\rightarrow |-\rangle \\ |\varphi_2\rangle &\rightarrow |+\rangle \\ E_1 &\rightarrow -\frac{\hbar}{2}\Delta\omega \\ E_2 &\rightarrow \frac{\hbar}{2}\Delta\omega \\ W_{12} &\rightarrow \frac{\hbar}{2}\omega_1 \end{aligned} \quad (26)$$

于是拉比公式[第四章方程(C-32)]成为

$$\mathcal{P}_{+-}(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \sin^2 \left[\sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \frac{\hbar}{2} t \right] \quad (27)$$

几率 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 在 $t=0$ 时当然等于零，然后在 0 和 $\frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2}$ 之间随时间按正弦型规律变化。在这个问题中，又出现共振现象；实际上只要 $|\Delta\omega| \gg |\omega_1|$ ， $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 总是几乎为零（参看图 4-20-a）；反之，接近共振时， $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 振荡的振幅增大，而在严格实现了 $\Delta\omega = 0$ 这个条件时，我们将在时刻 $t = (2n+1)\pi/\omega_1$ 得到 $\mathcal{P}_{+-}(t) = 1$ （参看图 4-20-b）。

于是我们又得到了用经典方法曾经得到的结果：在共振时，很弱的旋转磁场能够反转自旋的

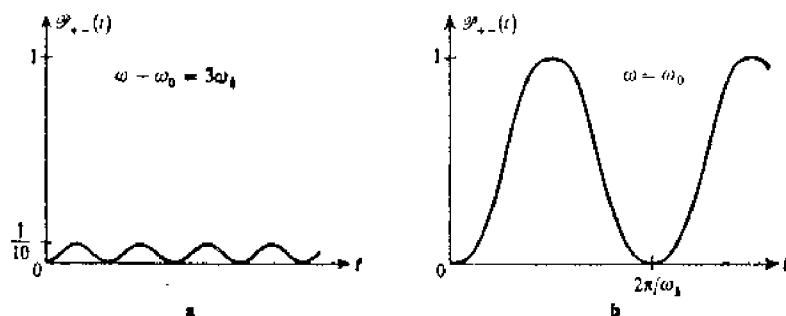


图 4-20

在旋转磁场 $\mathbf{B}_1(t)$ 的影响下，在态 $|+\rangle$ 与态 $|-\rangle$ 之间的跃迁几率随时间变化的情况。远离共振时(图 a)，这个几率始终很小；共振时(图 b)，不论磁场 \mathbf{B}_1 多么弱，总有一些时刻跃迁几率等于 1。

方向。此外，我们还要注意， $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 的振荡角频率为 $\sqrt{\omega_1^2 - (\Delta\omega)^2} = |\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}|$ ；这种振荡有时叫做“拉比进动”，在旋转参考系中，它对应于磁矩围绕有效场的进动在 Oz 轴上的投影[还可参看补充材料 C_{IV} 的 § 3-c 中关于 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 的计算]。

d. 两个次能级都不稳定的情况

现在我们假设 $|\pm\rangle$ 这两个态对应于原子的某一激发态的两个次能级(设该原子的角动量为 $\frac{1}{2}$)。我们在单位时间内使 n 个原子受到激发而处于态 $|+\rangle$ ^①。一个原子可能因自发辐射而脱离激发态(退激发)，单位时间内退激发的几率为 $\frac{1}{\tau}$ ，这个量对于两个次能级 $|\pm\rangle$ 而言都一样。我们知道，在这些条件下，在 $-t$ 时刻已经受到激发的一个原子在时刻 $t=0$ 仍然处于激发态的几率是 $e^{-t/\tau}$ (参看补充材料 K_{III})。

我们假设实验的进行是很稳定的，也就是说，在磁场 \mathbf{B}_0 和 $\mathbf{B}_1(t)$ 中，每单位时间内被激发到态 $|+\rangle$ 的原子数都是 n 。现在要问：经过了比寿命 τ 长得多的一段时间以后，每单位时间脱离态 $|-\rangle$ 的原子数 N 是多少？如果一个原子在 $-t$ 时刻受到激发，则我们发现它在 $t=0$ 时处于态 $|+\rangle$ 的几率是 $e^{-t/\tau} \mathcal{P}_{+-}(t)$ ，这里的 $\mathcal{P}_{+-}(t)$ 由(27)式给出。为了得到处于态 $|-\rangle$ 的原子的总数，就要把以前各时刻 $-t$ 受到激发的原子数加起来，即要计算积分：

$$\int_0^\infty e^{-t/\tau} \mathcal{P}_{+-}(t) n dt \quad (28)$$

这个计算并不困难。如此求得的原子数乘以单位时间的退激发几率 $\frac{1}{\tau}$ ，便得到：

$$N = \frac{n}{2} \frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} \quad (29)$$

①譬如，实际上可以用一束光照射原子来实现这种激发。如果入射光子是偏振的，则在某些情况下，角动量守恒迫使吸收了这种光子的原子只能跃迁到态 $|+\rangle$ (而不是态 $|-\rangle$)；同样地，检测受激原子所发射的光子的偏振态，我们就可以知道该原子是从态 $|+\rangle$ 还是从态 $|-\rangle$ 回到基态的。

N 随 $\Delta\omega$ 变化的规律相当于一条洛伦兹曲线, 其半宽度是:

$$L \approx \omega_1^{\frac{1}{2}} - (1/\tau)^2 \quad (30)$$

在上述实验中, 我们对于磁场 B_0 的不同数值(也就是说, 假定 ω 固定, 对于 $\Delta\omega$ 的不同值), 来测量脱离能级 $|-\rangle$ 的原子数。根据(29)式, 应该得到一条共振曲线, 其形状如图 4-21 所示。

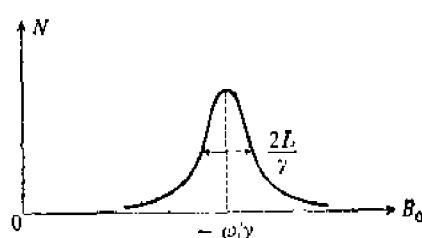


图 4-21

共振曲线。为了显示共振现象, 我们在实验中使每单位时间有 n 个原子被激发到态 $|+\rangle$; 在频率为 $\omega/2\pi$ 的旋转磁场 $B_1(t)$ 的影响下, 这些原子向态 $|-\rangle$ 跃迁。在稳定情况下, 如果测出单位时间脱离态 $|-\rangle$ 的原子数 N , 则以 $-\omega/\gamma$ 为中心扫描静磁场 B_0 时, 我们将得到一个共振的变化。

从实验上得到一条这样的曲线, 是很有意义的, 因为我们可以从这条曲线求得好几个参数: 如果 ω 是已知的, 而且测得磁场 B_0 的对应于曲线顶峰的值 B_0^* , 那么, 根据关系式 $\gamma = -\omega/B_0^*$, 就可以求得回磁比的大小。

有时, γ 也是已知的, 这时, 测出了对应于共振点的频率 $\omega/2\pi$, 就可以求得静磁场 B_0 的值。这就是几种精度通常很高的磁强计的工作原理。在某些情况下, 我们还可以从磁场的这种测量中得出一些很有意义的知识; 例如, 假设所要考虑的是分子中或晶格中的原子核的自旋, 我们就可以求得核所受到的局部场, 以及场随核的位置变化的情况, 等等。

如果画出 L^2 (半宽度的平方)对 ω_1^2 的曲线, 我们将得到一条直线, 将它外推到 $\omega_1=0$, 便可求得激发能级的寿命 τ (参看图 4-22)。

3. 经典处理与量子处理之间的联系: $\langle \mathbf{M} \rangle$ 的演变

虽然我们在 §1 和 §2 中分别使用了经典力学与量子力学, 但得到的结果却非常相似。现在我们要证明, 这种相似性不是偶然的, 它的根源在于: 处在任意磁场中的一个磁矩的平均值, 在量子力学中的演变方程与经典力学中的对应方程完全一样。

与自旋 $\frac{1}{2}$ 相联系的磁矩的平均值为:

$$\langle \mathbf{M} \rangle(t) = \gamma \langle \mathbf{S} \rangle(t) \quad (31)$$

为了得到 $\langle \mathbf{M} \rangle(t)$ 的变化规律, 我们利用第三章(D-27)式中的定理:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathbf{M} \rangle(t) = \langle [\mathbf{M}, \mathbf{H}(t)] \rangle \quad (32)$$

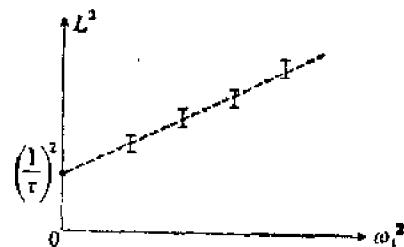


图 4-22

将图 4-21 中的共振曲线的半宽度 L 的平方外推到 $\omega_1=0$, 从而求得所研究的能级的寿命 τ 。

式中 $H(t)$ 是下列算符:

$$H(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}(t) \quad (33)$$

例如, 我们来计算 $[M_x, H(t)]$, 注意到磁场分量 $B_y(t)$ 与 $B_z(t)$ 都是数(参看 § 2-a 的注), 便有:

$$\begin{aligned} [M_x, H(t)] &= -\gamma^2 [S_x, S_z] B_x(t) + S_y B_y(t) - S_z B_z(t) \\ &= -\gamma^2 B_x(t) [S_x, S_y] - \gamma^2 B_z(t) [S_z, S_z] \end{aligned} \quad (34)$$

利用补充材料 A₁₄ 中的关系式(14), 得到:

$$[M_x, H(t)] = i\hbar\gamma^2 [B_x(t) S_y - B_y(t) S_x] \quad (35)$$

将(35)式代入(32), 得到:

$$\frac{d}{dt} \langle M_x \rangle(t) = \gamma [B_x(t) \langle M_y \rangle(t) - B_y(t) \langle M_x \rangle(t)] \quad (36)$$

利用循环排列, 对于 Oy 轴及 Oz 轴上的分量, 我们也可得到类似的关系式; 这三个方程可以缩并为一个式子:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{M} \rangle(t) = \gamma \langle \mathbf{M} \rangle(t) \times \mathbf{B}(t) \quad (37)$$

将(37)式与(6)式比较, 就可看到: 不论磁场 $\mathbf{B}(t)$ 如何随时间变化, 平均值 $\langle \mathbf{M} \rangle(t)$ 的演变总是严格遵循经典方程的.

4. 布洛赫方程

实际上, 在一个磁共振实验中, 所观测的并不是单个的自旋磁矩, 而是大量的全同自旋的磁矩(正如前面 § 2-d 中描述的实验一样, 我们所测量的是脱离态 $|+\rangle$ 的原子数), 此外, 我们所要探讨的不仅是前面计算过的 $\langle M_z \rangle(t)$ 这个量, 我们还可以测量待测样品的总磁化强度 M , 即对属于样品中每一个自旋的可观察量 M 的平均值的总和^①. 因此, 导出 M 的演变方程是很有意义的; 所得结果叫做布洛赫方程.

为了便于理解这些方程中各个项的物理意义, 我们将从一个简单的具体情况来进行推导. 所得结果可以推广到其他更复杂的情况.

a. 讨论一个具体例子

我们来考虑一束原子, 它们来自第四章 § B-1-a 所述的那种原子起偏器, 因而这些原子^②都处于自旋态 $|+\rangle$, 它们的磁矩都平行于 Oz 轴. 这些原子经过小孔进入一个空腔(图 4-23), 它们在腔的内壁上遭到多次反射, 经过一定的时间, 它们又从同一小孔射出.

我们用 n 表示单位时间内进入空腔的偏振原子数; n 的值通常很小, 而且空腔内的原子密度也很小, 以致我们可以略去原子间的相互作用. 此外, 如果空腔的内壁敷有适当的涂料, 我们便可以认为原子与腔壁的碰撞对于自旋态几乎没有影响^③. 我们认为, 由一个偏振原子引入空腔的基本磁化强度每单位时间以一定的几率 $\frac{1}{T_B}$ 消失; 消失的原因或许是由与腔壁碰撞而使

① 比如, 我们可以测量由于 M 随时间变化而在一个线圈中出现的感生电势.

② 这些原子, 比如, 可以是基态的银原子或氢原子. 为简单起见, 我们忽略一切与核的自旋有关的效应.

③ 比如, 氢原子与聚四氟乙烯制成的腔壁碰撞时, 其磁矩须经几万次碰撞才会倒向.

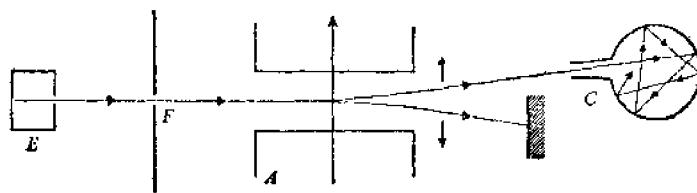


图 4-23

实验装置的示意图。该装置用来向空腔 C 注入处在态 $|+\rangle$ 的原子。

原子脱离原来的偏振态，或许就是由于原子飞出空腔。 T_R 叫做“弛豫时间”。整个空腔处在磁场 $\mathbf{B}(t)$ 中，磁场可能具有恒定分量和旋转分量。现在的问题是要导出这样一个方程，它表示在 t 时刻空腔内原子的总磁化强度 $\mathcal{M}(t)$ 的演变规律。为此，我们首先写出 $\mathcal{M}(t)$ 的准确的表示式：

$$\mathcal{M}(t) = \sum_{i=1}^n \langle \psi^{(i)}(t) | \mathbf{M} | \psi^{(i)}(t) \rangle - \sum_{i=1}^n \mathcal{M}^{(i)}(t) \quad (38)$$

上式中的求和遍及 n 个这样的自旋，这些自旋都已进入空腔，在 t 时刻它们尚未飞出空腔，而且所经历的碰撞并未使它们脱离原来的偏振态。 $|\psi^{(i)}(t)\rangle$ 就是这样的自旋 (i) 在 t 时刻的状态矢量 [在 (38) 式中，并未计入因碰撞而脱离原偏振态但尚未飞出空腔的那些自旋，这是由于这些自旋的取向是任意的，它们的总的贡献等于零]。

在 t 到 $t+dt$ 的时间内， $\mathcal{M}(t)$ 发生变化，其原因有下述三点：

(i) 在前述的 n 个自旋中，占 dt/T_R 这样大一个比例的那些自旋由于碰撞脱离了原偏振态或已飞出空腔；这些自旋从 (38) 式的总和中消失了，因而 $\mathcal{M}(t)$ 减小了一个量：

$$d\mathcal{M}(t) = -\frac{dt}{T_R} \mathcal{M}(t) \quad (39)$$

(ii) 其他的自旋在磁场 $\mathbf{B}(t)$ 中自由演变。在前面的 § 3 中我们已经看到，对于每一个这样的自旋， \mathbf{M} 的平均值

$$\mathcal{M}^{(i)}(t) = \langle \psi^{(i)}(t) | \mathbf{M} | \psi^{(i)}(t) \rangle$$

的演变遵从下列经典规律：

$$d\mathcal{M}^{(i)}(t) = \gamma \mathcal{M}^{(i)}(t) \cdot \mathbf{B}(t) dt \quad (40)$$

此式右端对 $\mathcal{M}^{(i)}(t)$ 而言是线性的，这些自旋对 $\mathcal{M}(t)$ 的变化的贡献为：

$$d\mathcal{M}(t) = \gamma \mathcal{M}(t) \times \mathbf{B}(t) dt \quad (41)$$

(iii) 最后，还有 ndt 个新自旋进入了空腔，其中每一个对总磁化强度的贡献是 μ_0 ，它等于 \mathbf{M} 在态 $|+\rangle$ 中的平均值 (μ_0 平行于 O_z 轴，而 $|\mu_0| = |\gamma| \frac{\hbar}{2}$)；因而 \mathcal{M} 增加了一个量：

$$d\mathcal{M}(t) = n\mu_0 dt \quad (42)$$

将 (39)、(41)、(42) 式相加，便得到 \mathcal{M} 的总改变量，再除以 dt ，便得到表示 $\mathcal{M}(t)$ 的演变的方

程(布洛赫方程):

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}(t) = n\mu_0 - \frac{1}{T_R} \mathbf{M}(t) + \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) \quad (43)$$

我们是针对一种特殊情况并引入一些假定而导出方程(43), 但这个方程的主要特征在许多其他实验中仍然有效。在这些实验中, $\mathbf{M}(t)$ 的变化速度表现为下述三项之和的形式。

一项是源项(这里用是 $n\mu_0$ 项), 它表示体系的制备。事实上, 如果自旋事先未经偏振化, 我们就不可能观察到磁共振现象。实现偏振的方法有: 通过有梯度的磁场来进行选择(如这里所讲的例子), 用偏振光激发(如前面 § 2-d 中讲过的例子), 在强静磁场中使样品冷却, 等等。

一项是衰减项(这里是 $-\frac{1}{T_R} \mathbf{M}(t)$ 项), 它表示总磁化强度的消失或“弛豫”, 引起衰减的因素有: 磁撞, 原子飞出空腔, 原子能级因自发发射而改变(§ 2-d 中讲过的例子), 等等。

还有一项表示 $\mathbf{M}(t)$ 在磁场 $\mathbf{B}(t)$ 中的进动[43]式中最后一项]。

b. 在旋转磁场情况下的解

如果磁场 $\mathbf{B}(t)$ 是静磁场 \mathbf{B}_0 与旋转磁场 $\mathbf{B}_1(t)$ 的和, 如前面考虑过的那样, 我们就可以准确解出方程(43)。仍象在 § 1 和 § 2 中那样, 我们利用旋转参考系 $OXYZ$, 在这个参考系中 $\mathbf{M}(t)$ 的相对变化是:

$$\left(\frac{d}{dt} \mathbf{M} \right)_{rel} = n\mu_0 - \frac{1}{T_R} \mathbf{M} + \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff} \quad (44)$$

[\mathbf{B}_{eff} 由(10)式定义]。

将这个方程投影到 OX , OY 及 OZ 轴上, 便得到包含三个式子的一个常系数线性微分方程组, 它的稳定解(在甚大于 T_R 的时间中有效)是:

$$(\mathcal{M}_x)_s = n\mu_0 T_R \frac{\omega_1 \Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2}$$

$$(\mathcal{M}_y)_s = -n\mu_0 \frac{\omega_1}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2} \quad (45)$$

$$(\mathcal{M}_z)_s = n\mu_0 T_R \left[1 - \frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2} \right]$$

当磁场 \mathbf{B}_0 变化时, 稳定磁化强度 $(\mathcal{M})_s$ 的三个分量的变化在 $B_0 = -\omega/\gamma$ 附近都出现共振(参看图 4-24); 关于 $(\mathcal{M}_y)_s$ 与 $(\mathcal{M}_z)_s$ 的曲线是吸收曲线(宽度为 $2\sqrt{\omega_1^2 + (1/T_R)^2}/\gamma$ 的洛伦兹曲线); 关于 $(\mathcal{M}_x)_s$ 的曲线是具有同样宽度的色散曲线。

参考文献和阅读建议:

Feynman II(7.2), 第 35 章; Cagnac 和 Pebay-Peyroula(11.2) 第 IX 章 § 5, 第 X 章 § 5, 第 XI 章

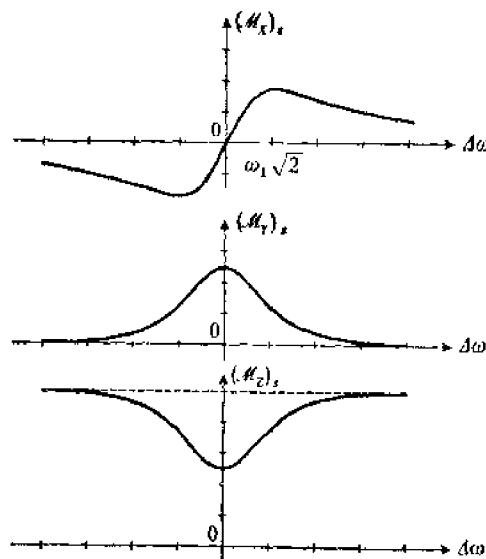


图 4-24

在旋转参考系中 \mathbf{M} 的分量的稳定值随 $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ 变化的情况。关于 $(\mathcal{M}_x)_s$, 我们得到一条色散曲线; 关于 $(\mathcal{M}_y)_s$ 与 $(\mathcal{M}_z)_s$ 则得到吸收曲线。三条曲线具有同样的宽度 $2\sqrt{\omega_1^2 + (1/T_R)^2}/\gamma$, 其值随着 ω_1 的增大而增大。这些曲线是在 $\omega_1 = 1/T_R$ (即“半饱和”的条件下绘出的。

§ 2 至 § 5, 第 XIX 章 § 3; Kuhn (11.1), § VI, D. 还可参考参考书目第 14 节中的文献, 特别是: Abragam (14.1) 和 Slichter (14.2).

补充材料 G_{IV}

用简单模型研究氨分子

1. 模型的描述

2. 哈密顿算符的本征函数和本征值

a. 无限势垒

b. 有限势垒

c. 分子的演变, 反转频率

3. 将氨分子看作一个二能级体系

a. 态空间

b. 能级, 势垒的可穿透性导致简并的消除

c. 静电场的影响

1. 模型的描述

在氨分子 NH_3 中, 三个氢原子构成角锥体的底, 氮原子则位于角锥的顶点(参看图 4-25). 我们将根据一种简化模型来讨论氨分子, 这种模型具有下述特点: 氮原子比氢原子重得多, 是不动的; 三个氢原子构成一个边长不变的等边三角形; 三角形的轴永远通过氮原子. 因而, 这个体系的势能仅仅是一个参变量的函数, 这个参变量就是氮原子与氢原子所在平面之间的距离的代数值 x ^①. 势能函数 $V(x)$ 的形状在图 4-26 中用实线绘出. 这个问题相对于平面 $x=0$ 的对称性决定 $V(x)$ 是 x 的偶函数. $V(x)$ 的两个极小值对应于分子的两个对称组态, 从经典观点看, 处于这种组态的分子是稳定的. 我们这样来选择能量的起点, 使这种组态的能量等于零. 在 $x=0$

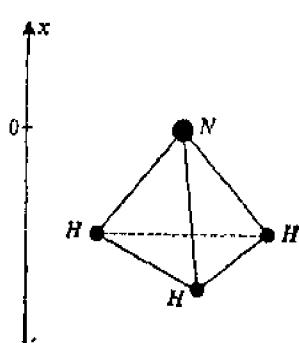


图 4-25

氨分子的示意图. x 表示氮原子(设想它是不动的)与氢原子所在平面之间的距离(代数值)

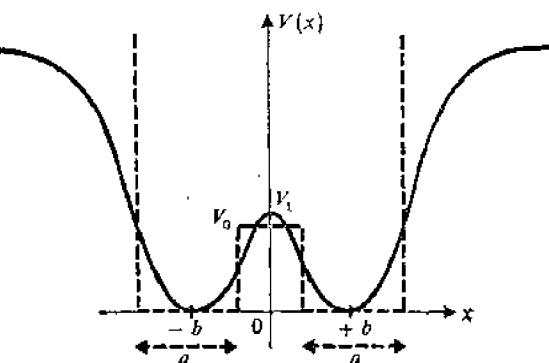


图 4-26

分子的势能 $V(x)$ 随 x 变化的情况. $V(x)$ 呈现两个极小值(经典的平衡位置), 共同有一个势垒, 这是由于在 $|x|$ 甚小时氮原子和三个氢原子互相排斥而形成的. 用虚线绘出的“方形势”是用来近似地表示 $V(x)$ 的.

① 在这种一维模型中, 显然不必考虑与分子转动有关的一切效应.

处的高度为 V_1 的势垒表示这样一个事实：如果氮原子位于氢原子所在的平面上，后者将遭到前者的排斥。最后，当 $|x|$ 大于 b 时， $V(x)$ 的增长对应于化学结合力，正是这种力保证了分子的内聚性。

由此可见，在这种模型中，问题已归结为一维的，即处在势 $V(x)$ 作用下的一个质量为 m 的虚设的粒子（可以证明该体系的“约化质量” m 等于 $3m_H \cdot m_N / (3m_H + m_N)$ ）。在这些条件下，量子力学所预言的能级如何？关于这个问题，量子力学与经典力学的主要差别有二：

(i) 海森伯测不准关系式不允许分子的能量等于 $V(x)$ 的极小值 V_{min} （在现在的情况下 $V_{min} = 0$ ）；在补充材料 C_I 和 M_{III} 中我们已经看到这个能量为什么必须大于 V_{min} 。

(ii) 按照经典的观点，能量小于 V_1 的粒子是不可能越过 $x=0$ 处的势垒的。因此，氮原子将永远停留在氢原子平面的某一侧，整个分子的组态不可能反转。按照量子力学的观点，由于存在着隧道效应，即使粒子的能量小于 V_1 ，它也可以越过这个势垒（参看第一章 § D-2-c）；因此，分子组态的反转完全是可能的。这种效应带来的后果正是我们下面要讨论的内容。

在这里，我们只对物理现象进行定性的讨论而不进行精确的定量计算，因为对于这个近似模型而言，定量计算的意义不大。例如，我们试图揭示氨分子有一个反转频率，至于这个频率的值，即便是近似值，我们也不准备计算。因此，我们要将问题进一步简化，即用图 4-26 中以虚线绘出的方形势代替函数 $V(x)$ [这个方形势包括 $x = \pm (b + a/2)$ 处的两个无限势阱和一个势垒，其高度为 V_0 ，中心在 $x=0$ 处，宽度为 $(2b - a)$]。

2. 哈密顿算符的本征函数和本征值

a. 无限势垒

我们暂时不考虑对应于图 4-26 的“方形”势的哈密顿算符的本征函数和本征值；作为第一步，我们先假设势垒 V_0 是无限的（在这种情况下不可能出现隧道效应）。这种做法使我们以后更容易理解穿过图 4-26 的有限势垒的隧道效应的后果。因此，我们首先考虑处在势场 $\tilde{V}(x)$ 中的

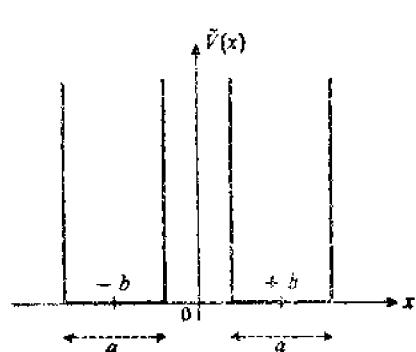


图 4-27

如果图 4-26 中的势垒高度 V_0 很大，这种情况实际上相当于两个无限深势阱，它们的宽度为 a ，中心间距为 $2b$ 。

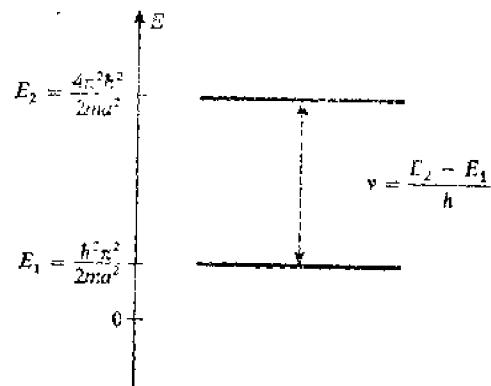


图 4-28

粒子位于图 4-27 的势阱内时，它的头两个能级，体系在两个势阱之一中以玻尔频率 $v = (E_2 - E_1)/\hbar$ 振荡，意味着分子在它的两个经典的平衡位置之一附近振动。

粒子, 这个势场包括宽度为 a , 中心分别在 $x = \pm b$ 处的两个无限深势阱(图 4-27)。如果粒子位于一个势阱中, 则它显然不可能进入另一个势阱。

图 4-27 中每一个势阱都类似于我们在补充材料 H_I 的 § 2-c-β 中讨论过的势阱。因此, 我们可以引用在那里得到的结果。粒子能量的可能值为:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad (1)$$

其中

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \quad (2)$$

(n 表示正整数)。能量的每一个值都对应着两个波函数:

$$\begin{aligned} \varphi_1^n(x) &= \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[k_n \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] & \text{若 } b - \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2} \\ 0 & \text{在其他各点} \end{cases} \\ \varphi_2^n(x) &= \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[k_n \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] & \text{若 } b - \frac{a}{2} \leq -x \leq b + \frac{a}{2} \\ 0 & \text{在其他各点} \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

因而能量的每一个值都是二度简并的。处于态 $|\varphi_1^n\rangle$ 时, 粒子位于右边的无限深势阱中, 处于态 $|\varphi_2^n\rangle$ 时, 粒子位于左边的势阱中。

图 4-28 表示分子的头两个能级, 它们都是二度简并的。如同我们在补充材料 A_{III} 的 § 2-b 中已经看到的那样, 如果粒子的态是 $|\varphi_1^1\rangle$ 与 $|\varphi_1^2\rangle$ (或 $|\varphi_2^1\rangle$ 与 $|\varphi_2^2\rangle$) 的线性叠加, 那么, 与这两个能级相联系的玻尔频率 $(E_2 - E_1)/\hbar$ 对应于粒子在右边 (或左边) 势阱的两壁之间的往复运动。从物理上看, 这种振荡表示三个氯原子所在的平面在其稳定平衡位置 $x = +b$ (或 $x = -b$) 附近的分子型振荡。这种振动的频率落在红外波段。

在下面的计算中, 我们变换一下基, 采用粒子的哈密顿算符的每一个本征矢空间, 这样比较方便。由于 $V(x)$ 是偶函数, 故对应的哈密顿算符 H 可以和宇称算符 H 对易 (参看补充材料 F_{II} 的 § 4)。在这种情况下, 我们可以找到由 H 的偶的或奇的本征矢构成的一个基; 这些矢量所对应的波函数是对称的或反对称的线性组合:

$$\begin{aligned} \varphi_s^n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1^n(x) + \varphi_2^n(x)] \\ \varphi_a^n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1^n(x) - \varphi_2^n(x)] \end{aligned} \quad (4)$$

在态 $|\varphi_s^n\rangle$ 和 $|\varphi_a^n\rangle$, 我们可以发现粒子处于两个势阱的某一个中。

下面我们只讨论基态能级, 对应于这个能级的波函数 $\varphi_1^1(x)$ 、 $\varphi_2^1(x)$ 、 $\varphi_s^1(x)$ 及 $\varphi_a^1(x)$ 绘于图 4-29 中。

b. 有限势垒

现在我们来看当 V_0 为有限值时, 头两个能级的本征函数的形状 (仍然假设 V_0 高于这些能

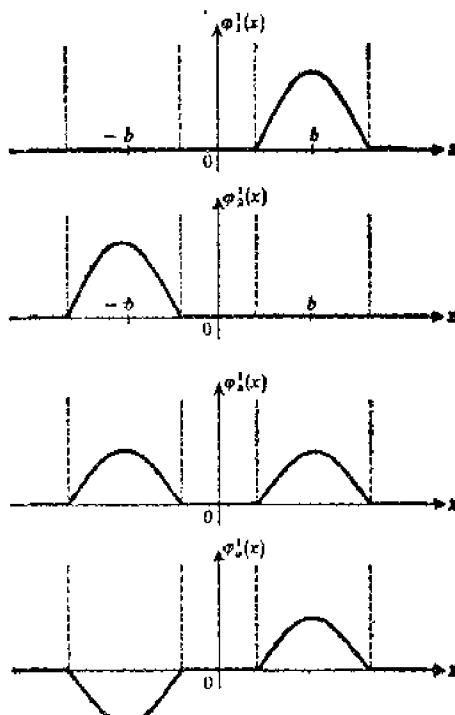


图 4-29

图 a 所示的态 $\varphi_1^1(x)$ 和 $\varphi_2^1(x)$ 是能量相同的定态，两者分别定域在图 4-27 右边和左边的势阱中。为了利用这个问题的对称性，比较方便的办法是取由 $\varphi_1^1(x)$ 和 $\varphi_2^1(x)$ 线性组合而成的对称态 $\varphi_4^1(x)$ 和反对称态 $\varphi_6^1(x)$ 作为定态(图 b)。

级)。

在两个“方形”势阱(图 4-26 中的虚线)的内部， $V(x)=0$ 。因而波函数具有下列形式：

$$\begin{aligned} \chi(x) &= A \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right] && \text{若 } b - \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2} \\ \chi(x) &= A' \sin \left[k \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right] && \text{若 } b + \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

其中 k 与能级的能量 E 有下列关系：

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6)$$

正如在前节中那样， $\chi(x)$ 在 $x = \pm \left(b + \frac{a}{2} \right)$ 处等于零，因为 $V(x)$ 在这两点成为无穷大。反之，在 $x = \pm \left(b - \frac{a}{2} \right)$ 处，由于 V_0 是有限的， $\chi(x)$ 不再等于零；因此， k 不再满足(2)式。

仍和前面一样，由于 $V(x)$ 是偶函数，我们可以求哈密顿算符的这样两个本征函数 $\chi_s(x)$ 和 $\chi_a(x)$ ，前者是偶函数，后者是奇函数。我们用 A_s 与 A'_s ， A_a 与 A'_a 来表示在(5)式中引入的，对应于 $\chi_s(x)$ 与 $\chi_a(x)$ 的系数 A 与 A' 的值。显然：

$$\begin{aligned} A'_s &= A_s \\ A'_a &= -A_a \end{aligned} \quad (7)$$

对应于 χ_s 与 χ_a 的本征值将记作 E_s 与 E_a , 这样我们便可以利用(6)式来确定参数 k 的对应值 k_s 与 k_a .

在 $-(b - \frac{a}{2}) \leq x \leq (b - \frac{a}{2})$ 区间中, 波函数不象前面那样等于零, 因为 V_0 是有限的。这时, 波函数应为指数函数 $e^{q_s x} + e^{-q_s x}$ 的线性组合, 组合的结果是偶函数或是奇函数, 依所指的是 χ_s 还是 χ_a 而定; 这里的 q_s 和 q_a 由 $E_{s,a}$ 和 V_0 通过下式确定:

$$q_{s,a} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E_{s,a})} = \sqrt{\alpha^2 - k_{s,a}^2} \quad (8)$$

在这里, 我们已令

$$V_0 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \quad (9)$$

因此, 在 $-(b - \frac{a}{2}) \leq x \leq (b - \frac{a}{2})$ 区间内, 我们可将函数 χ_s 和 χ_a 写作,

$$\begin{aligned} \chi_s(x) &= B_s \cosh(q_s x) \\ \chi_a(x) &= B_a \sinh(q_a x) \end{aligned} \quad (10)$$

现在只剩下一件事, 就是要在 $x = \pm(b - \frac{a}{2})$ 处将本征函数及它们的导数分别衔接起来。偶函数解 $\chi_s(x)$ 应满足下列条件:

$$\begin{aligned} A_s \sin(k_s a) + B_s \cosh\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \\ - A_s k_s \cos(k_s a) = B_s q_s \sinh\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \end{aligned} \quad (11)$$

由于 A_s 和 B_s 不能同时为零, 我们可以取此两方程之比:

$$\operatorname{tg}(k_s a) = -\frac{k_s}{q_s} \operatorname{cth}\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (12)$$

对于奇函数解 $\chi_a(x)$, 我们同样可以得到:

$$\operatorname{tg}(k_a a) = -\frac{k_a}{q_a} \operatorname{th}\left[q_a\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (13)$$

若用 k_s 或 k_a 的函数来表示 q_s 、 q_a , 我们便可将(12)及(13)两式改写为:

$$\operatorname{tg}(k_s a) = -\frac{k_s}{\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}} \operatorname{cth}\left[\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (14)$$

及

$$\operatorname{tg}(k_a a) = -\frac{k_a}{\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}} \operatorname{th}\left[\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (15)$$

至此, 这个问题在原则上已经解出; (14)式和(15)式便表示能量的量子化, 这是因为此两式给出了 k_s 与 k_a 的可能值, 从而利用(6)式便可以得到能量 E_s 与 E_a 的可能值(只要它们小于 V_0)。超越方程(14)和(15)可以用图解法解出。我们可以求得一系列的根: $k_s^1, k_s^2, \dots, k_a^1, k_a^2, \dots$ 。由于方程(14)不同于方程(15), 根 k_s^n 也不同于 k_a^n ; 从而能量 E_s^n 与 E_a^n 是不相等的。当然, 如果 V_0 变得很大, 则 k_s^n 和 k_a^n 就都趋向于前一段所求得的值 $n\pi/a$; 要看出这一点, 可以在(14)式和

(15) 式中令 α 趋于无穷大, 结果得到 $\tan(k_{s,a}a) = 0$, 此式与(2)式等价, 于是能量 E_s^* 和 E_a^* 趋于 $E_n = \hbar^2 n^2 \pi^2 / 2ma^2$, 这就是在前一段中当 V_0 趋于无穷大时得到的结果. 最后, 很容易看出, V_0 越大于 E_n , E_s^* 与 E_a^* 这两个能量值就越接近.

E_s^* 和 E_a^* 的精确值在这里对我们是无关紧要的. 我们只满足于作出图 4-30 中的能谱图; 在这个图中画出了在势垒高度 V_0 为有限值时图 4-28 中的能级 E_1 、 E_2 的情况. 我们看到, 穿过势垒的隧道效应消除了 E_1 及 E_2 的简并, 出现了双能级 (E_s^1, E_a^1) 及 (E_s^2, E_a^2) (当然, 我们假设这些能量值都比 V_0 小). 由于双能级 (E_s^1, E_a^1) 的位置最低, 可见 $|E_s^1 - E_a^1| < |E_s^2 - E_a^2|$. 最后, 双能级之间的距离比每一个双能级内部的间隔要大得多(实验证明约为一千倍). 这些间隔又确定了新的玻尔频率:

$$\Omega_1 = \frac{E_a^1 - E_s^1}{\hbar}, \quad \Omega_2 = \frac{E_a^2 - E_s^2}{\hbar}, \dots$$

到下一段我们再来讨论它们的物理意义(对应的跃迁在图 4-30 中用箭头标出).

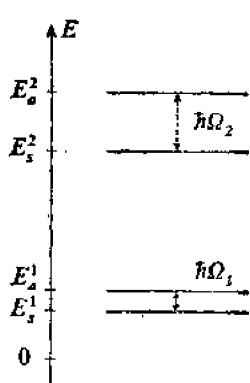


图 4-30

如果考虑到势垒的有限高度 V_0 , 则我们发现图 4-28 中的能谱应加以修正: 每一个能级都分裂为两个不同的能级. 玻尔频率 $\Omega_1/2\pi$ 和 $\Omega_2/2\pi$ 对应于通过隧道效应从一个势阱到另一个势阱的过渡, 它们就是氨分子处于头两个振动能级时的反转频率. 在较高的那个振动能级中, 隧道效应更为显著, 故 $\Omega_2 > \Omega_1$.

最后, 一旦从方程(14)及(15)解出了 k_s^1 和 k_a^1 , 我们便可以作出由(5)、(7)及(10)式所确定的本征函数 $\chi_s^1(x)$ 和 $\chi_a^1(x)$ 的曲线, 见图 4-31. 可以看出, 这些函数与图 4-29 中的函数 $\varphi_s^1(x)$ 和 $\varphi_a^1(x)$ 非常相似, 主要差别是现在的波函数在 $(b - \frac{a}{2}) \leq x \leq (b + \frac{a}{2})$ 区间中不再等于零. 此外, 我们还可以看出, 在前一段引入基 φ_s^1 和 φ_a^1 的好处: 有隧道效应时的本征函数 χ_s^1 和 χ_a^1 不大类似于 φ_s^1 和 φ_a^1 , 却非常类似于 φ_s^1 和 φ_a^1 .

c. 分子的演变, 反转频率

假设在 $t=0$ 时, 分子所处的状态是:

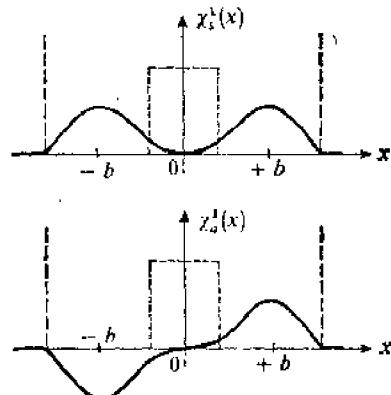


图 4-31

与图 4-30 中的能级 E_s^1 和 E_a^1 相联系的波函数, 容易看出, 它们与图 4-29-b 中的函数相似; 但是, 这些新的函数在 $(b - \frac{a}{2}) \leq x \leq (b + \frac{a}{2})$ 区间中并不等于零.

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\chi_s^1\rangle + |\chi_a^1\rangle] \quad (16)$$

利用第三章的普遍公式(D-54), 我们可以求得 t 时刻的态矢量 $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i(E_s^1+E_a^1)t/2\hbar}[e^{+i\Omega_1 t/2}|\chi_s^1\rangle + e^{-i\Omega_1 t/2}|\chi_a^1\rangle] \quad (17)$$

由此即可求得几率密度:

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2}[\chi_s^1(x)]^2 + \frac{1}{2}[\chi_a^1(x)]^2 + \cos(\Omega_1 t)\chi_s^1(x)\chi_a^1(x) \quad (18)$$

利用图 4-31 中的曲线, 很容易得到这个几率密度随时间变化的曲线。这些曲线绘于图 4-32, 我们看到, 在 $t=0$ 时(图 4-32-a), 已选定的初态[即(16)式]所对应的几率密度集中在右边的势阱中(在左边的势阱中, 函数 χ_s^1 和 χ_a^1 的符号相反, 但绝对值很接近, 它们的总和实际上等于零)。因此, 我们可以说, 最初粒子实际上是在右边的势阱中。在 $t=\pi/2\Omega_1$ 时(图 4-32-b), 由于隧道效应, 它明显地进入了左边的势阱, 它在这里实际上驻留到 $t=\pi/\Omega_1$ 时(图 4-32-c), 然后进行反方向的运动(图 4-32-d 和 4-32-e)。

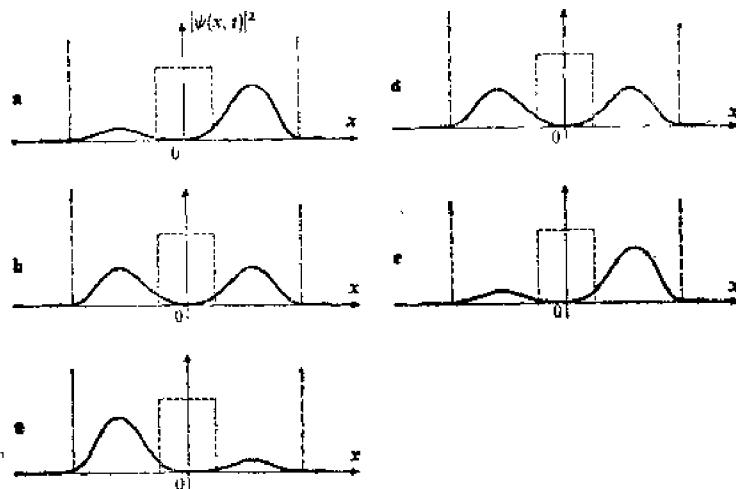


图 4-32

由图 4-31 中的两个定态波函数叠加而得的波包的演变。粒子最初在右边的势阱中(图 a), 由于隧道效应, 它进入左边的势阱(图 b), 并在其中驻留一段时间(图 c); 然后它又进入右边的势阱(图 d), 并终于返回初态(图 e), 以后就这样循环往复。

因此, 这个虚设的粒子以 $\Omega_1/2\pi$ 的频率往返穿过势垒, 这意味着氢原子所在的平面交替地位于氮原子的两侧; 因此, 我们称 $\Omega_1/2\pi$ 为氨分子的反转频率。要注意, 这个反转频率是没有经典类比的, 因为它是和虚设粒子穿过势垒的隧道效应相联系的。

由于氮原子总是要将三个氢原子中的电子向自己这边吸引, 因此, 氨分子形成一个电偶极子, 其偶极矩正比于前面讨论过的虚设粒子的位置的平均值 $\langle X \rangle$ 。在图 4-32 中, 我们看到这个偶极矩是一个随时间振荡的函数。在这些条件下, 氨分子可以发射或吸收频率为 $\Omega_1/2\pi$ 的电磁辐射。

实验已经证实, 情况确实如此; Ω_1 的值落在厘米波段。在射电天文学中, 人们已经证实了星

际空间的氨分子对这个频率的电磁波的发射和吸收。我们还要指出，氨分子微波量子放大器的工作原理，就是根据 NH_3 分子的这种电磁波的受激发射。

3. 将氨分子看作一个二能级体系

从图 4-30 可以看出，现在的情况类似于我们在第四章的 § C 的引言中提到的情况，即被研究的体系具有两个能级 E_s^1 和 E_a^1 ，两者非常靠近却又远离所有其他能级 E_s^2, E_a^2, \dots 。如果我们侧重于研究 E_s^1 和 E_a^1 这两个能级，那么，所有其他能级都可以“置而不顾”（在第十一章的微扰理论中我们再证明这种近似是合理的）。

下面，我们将从略微不同的另一个观点重新研究前面的问题，并将证明第四章关于二能级体系的一般考虑也适用于氨分子。此外，采用了这种观点，关于外界静电场对氨分子的影响的研究就非常简单了。

a. 态空间

我们即将考虑的态空间是由两个正交矢量 $|\varphi_1^1\rangle$ 和 $|\varphi_2^1\rangle$ 张成的，与这两个矢量对应的波函数已由(3)式给出；上面已经说明过，我们不考虑所有 $n > 1$ 的态 $|\varphi_1^n\rangle$ 与 $|\varphi_2^n\rangle$ 。在 $|\varphi_1^1\rangle$ 态和 $|\varphi_2^1\rangle$ 态，氮原子或在氢原子平面之上或在其下，在(4)式中，我们已经引入态空间的另一个正交归一基，它由下列偶矢和奇矢构成：

$$|\varphi_s^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_1^1\rangle + |\varphi_2^1\rangle] \quad (19)$$

$$|\varphi_a^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_1^1\rangle - |\varphi_2^1\rangle]$$

在这两个态中，我们发现氮原子在氢原子平面之上或在其下的几率相等。

b. 能级、势垒的可穿透性导致简并的消除

当势垒的高度 V_0 为无限大时，态 $|\varphi_1^1\rangle$ 和态 $|\varphi_2^1\rangle$ （正如态 $|\varphi_s^1\rangle$ 和态 $|\varphi_a^1\rangle$ 那样）具有相等的能量，因此，我们可将体系的哈密顿算符写作：

$$H_0 = E_1 \times I \quad (20)$$

（式中 I 是二维态空间中的恒等算符）。

为了唯象地考虑势垒并非无限高这个事实，我们给 H_0 添上一个微扰项 W ，它在基 $(|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle)$ 中由下列非对角矩阵表示：

$$W = -A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

式中 A 是一个正实系数^①。

如果我们要找到分子的诸定态，就必须将总的哈密顿算符 $H = H_0 + W$ 对角化，这个算符的矩阵可以写作：

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & -A \\ -A & E_1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

^① 为了重新得到图 4-30 中的 E_s^1 和 E_a^1 的相对位置，我们必须假设 $A > 0$ [见本征值(23)]。

经过一些初等运算便可求得 H 的本征值和本征矢:

$$\begin{aligned} E_1 + A &\text{ 对应于本征矢矢 } |\varphi_a^1\rangle \\ E_1 - A &\text{ 对应于本征矢矢 } |\varphi_s^1\rangle \end{aligned} \quad (23)$$

我们看到, 在微扰 W 的影响下, 当 $A=0$ 时简并的两个能级分开来了; 出现了能量差 $2A$, 新的本征态是 $|\varphi_s^1\rangle$ 和 $|\varphi_a^1\rangle$ 。于是, 我们又得到 § 2 的结果。

如果分子在 $t=0$ 时的态是 $|\varphi_1^1\rangle$:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_1^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_s^1\rangle + |\varphi_a^1\rangle] \quad (24)$$

则 t 时刻的态矢量为:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1 t/\hbar}[e^{iAt/\hbar}|\varphi_s^1\rangle + e^{-iAt/\hbar}|\varphi_a^1\rangle] \\ &= e^{-iE_1 t/\hbar}\left[\cos\left(\frac{At}{\hbar}\right)|\varphi_1^1\rangle + i\sin\left(\frac{At}{\hbar}\right)|\varphi_2^1\rangle\right] \end{aligned} \quad (25)$$

因此, 若在 t 时刻进行一次测量, 那么, 发现分子处在态 $|\varphi_1^1\rangle$ 的几率为 $\cos^2(At/\hbar)$ (氯原子在氢原子平面之上); 发现分子处在态 $|\varphi_2^1\rangle$ 的几率为 $\sin^2(At/\hbar)$ (氯原子在氢原子平面之下)。于是我们再次看到, 在耦合 W 的影响下, 氯分子周期性地进行反转。

附注:

用(21)式中的微扰 W 来唯象地描述有限高的势垒的影响并不如前面的描述那样精确; 这是因为, 我们现在得到的本征函数 $\varphi_s'(x)$ 和 $\varphi_a'(x)$ 在 $(-b+\frac{a}{2}) \leq x \leq (b-\frac{a}{2})$ 区间中等于零, 这一点不同于 φ_s^1 与 φ_a^1 的情况。但是这种非常简单的方法可以说明两个基本的物理效应: 能级 E_1 的简并的消除以及分子在 $|\varphi_1^1\rangle$ 与 $|\varphi_2^1\rangle$ 这两个态之间的周期性振荡(即反转)。

c. 静电场的影响

在上面我们已经看到, 处于态 $|\varphi_1^1\rangle$ 及态 $|\varphi_2^1\rangle$ 中的分子, 其电偶极矩所取的两个值是相反的, 我们将这两个值记作 $+\eta$ 和 $-\eta$ 。如果我们用 D 表示与这个物理量相联系的观察算符, 那么, 我们便可以假定在基 $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$ 中 D 是由一个对角矩阵来表示的, 该矩阵的本征值就是 $+\eta$ 和 $-\eta$:

$$D = \begin{pmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \end{pmatrix} \quad (26)$$

如果将分子放在静电场 \mathcal{E} ^① 中, 则它与电场的相互作用能可以写作:

$$W'(\mathcal{E}) = -\mathcal{E}D \quad (27)$$

哈密顿算符中的这一项^②在基 $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$ 中由下列矩阵来表示:

$$W'(\mathcal{E}) = -\eta\mathcal{E}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (28)$$

① 为简单起见, 在这里我们假设电场平行于图 4-25 中的 Ox 轴(即一维模型)。

② 在 $W'(\mathcal{E})$ 中, D 是一个观察算符, 而 \mathcal{E} 则是一个外加的经典物理量(参看 152 页脚注)。

现在我们可以写出分子的总哈密顿算符 $H_0 + W + W'(\mathcal{E})$ 在基 $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$ 中的矩阵:

$$H_0 + W + W'(\mathcal{E}) = \begin{pmatrix} E_1 - \eta\mathcal{E} & -A \\ -A & E_1 + \eta\mathcal{E} \end{pmatrix} \quad (29)$$

这个矩阵很容易对角化;它的本征值 E_+ 和 E_- 及本征矢 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 由以下两式给出:

$$\begin{aligned} E_+ &= E_1 + \sqrt{A^2 + \eta^2\mathcal{E}^2} \\ E_- &= E_1 - \sqrt{A^2 + \eta^2\mathcal{E}^2} \end{aligned} \quad (30)$$

以及

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\varphi_1^1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |\varphi_2^1\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \sin \frac{\theta}{2} |\varphi_1^1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\varphi_2^1\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

在这里我们已令:

$$\tan \theta = -\frac{A}{\eta\mathcal{E}} \quad 0 \leq \theta < \pi \quad (32)$$

[参看补充材料 B_{IV} 中的(9)、(10)、(22)及(23)式;由于 A 为负实数,那里引入的角度 φ 在这里等于 π].

若 $\mathcal{E}=0$, 则 $\theta=\frac{\pi}{2}$;于是我们又得到了 § 3-b 中的结果,这是因为:

$$\begin{aligned} E_+(\mathcal{E}=0) &= E_1 + A \\ E_-(\mathcal{E}=0) &= E_1 - A \end{aligned} \quad (33)$$

同时

$$\begin{aligned} |\psi_+(\mathcal{E}=0)\rangle &= |\varphi_1^1\rangle \\ |\psi_-(\mathcal{E}=0)\rangle &= |\varphi_2^1\rangle \end{aligned} \quad (34)$$

由于 \mathcal{E} 可以取任意值,如果 A 等于零(这相当于完全不能穿透的势垒),我们便得到:

$$\begin{aligned} E_+(A=0) &= E_1 + \eta|\mathcal{E}| \\ E_-(A=0) &= E_1 - \eta|\mathcal{E}| \end{aligned} \quad (35)$$

同时有(若 \mathcal{E} 为正)①:

$$\begin{aligned} |\psi_+(A=0)\rangle &= |\varphi_1^1\rangle \\ |\psi_-(A=0)\rangle &= -|\varphi_2^1\rangle \end{aligned} \quad (36)$$

由此可见,在这种情况下,能量随 \mathcal{E} 线性地变化(参看图 4-33 中的虚直线).从物理的角度来看,(35)及(36)式的结果是不难理解的:如果作用于分子上的仅仅是电场,则它将把带正电的氢原子“引向”氮原子的上方或下方;正因为如此,定态才是 $|\varphi_1^1\rangle$ 和 $|\varphi_2^1\rangle$.

如果电场 \mathcal{E} 和耦合常数 A 都是任意的,那么,态 $|\psi_+\rangle$ 和 $|\psi_-\rangle$ 便是 $|\varphi_1^1\rangle$ 和 $|\varphi_2^1\rangle$ 的线性组合(也是 $|\varphi_1^1\rangle$ 和 $|\varphi_2^1\rangle$ 的线性组合);将电场的作用与耦合 W 的作用折衷一下,便可得到这个结果,因为前者的作用是将氢原子从氮原子的一侧引向另一侧,而后者的作用则是使氮原子穿过势垒. 能量

① 若 \mathcal{E} 是负的,则 $|\psi_+\rangle$ 与 $|\psi_-\rangle$ 在(36)式中的地位应该颠倒过来.

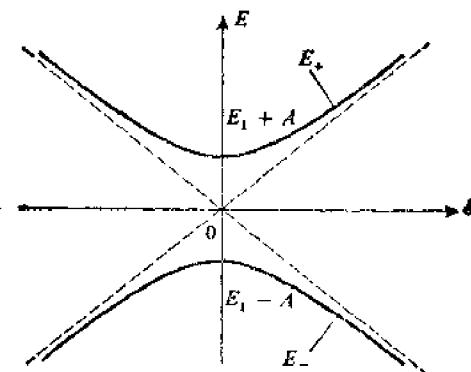


图 4-33

电场 \mathcal{E} 对氯分子的头两个能级的影响(没有电场时,能级间的间隔 $2A$ 是由碰撞效应的耦合所引起的). 当 \mathcal{E} 很弱时,分子的偶极矩正比于 \mathcal{E} , 而且对应的能量随 \mathcal{E} 变化. 当 \mathcal{E} 很强时,偶极矩趋于一个极限(这相当于氯原子或在氯原子平面之上,或在其下),而且能量成为 \mathcal{E} 的线性函数.

E_+ 和 E_- 的变化情况绘于图 4-33,从这个图我们可以看到耦合 W 所引起的反相交(参看第四章的 §C-2-b)现象: 能量 E_+ 和 E_- 对应于双曲线的两支, 它们的渐近线(图中的虚线)对应于无耦合时的能量.

最后, 我们还可以算出电偶极矩 D 在每一个定态 $|\psi_+\rangle$ 或 $|\psi_-\rangle$ 中的平均值:

$$\langle \psi_+ | D | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_- | D | \psi_- \rangle = \eta \cos \theta \quad (37)$$

根据(23)式,由此式可以得到:

$$\langle \psi_+ | D | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_- | D | \psi_- \rangle = -\frac{\eta^2 \mathcal{E}}{\sqrt{A^2 + \eta^2 \mathcal{E}^2}} \quad (38)$$

如果 $\mathcal{E}=0$, 这两个平均值都等于零. 与此对应的情况是: 在两个态 $|\varphi_{1,a}\rangle$ 中, 粒子位于任何一个势阱中的几率是相等的. 反之, 如果 $\eta \mathcal{E} \gg A$, 我们得到的偶极矩又是 $+\eta$ (或 $-\eta$), 对应于态 $|\varphi_1\rangle$ (或态 $|\varphi_2\rangle$).

如果电场很弱($\eta \mathcal{E} \ll A$), 我们可将公式(38)写成下列形式:

$$\langle \psi_+ | D | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_- | D | \psi_- \rangle = -\frac{\eta^2}{A} \mathcal{E} \quad (39)$$

由此可见,当分子处于定态 $|\psi_+\rangle$ (或 $|\psi_-\rangle$)时, 它的电偶极矩与激励场 \mathcal{E} 成正比. 如果我们通过关系

$$\langle \psi_- | D | \psi_- \rangle = e_- \mathcal{E} \quad (40)$$

来定义处在态 $|\psi_-\rangle$ 的分子的电极化率, 则根据(39)式, 我们得到:

$$e_- = \frac{\eta^2}{A} \quad (41)$$

(对于态 $|\psi_+\rangle$, 经过同样的计算, 得到 $e_+ = -e_-$).

附注:

在弱电场中, 我们可将(30)式 E 表示为 ϵ/A 的幂级数:

$$E_- = E_1 - A - \frac{1}{2} \frac{\eta^2 \epsilon^2}{A} + \dots \quad (42-a)$$

$$E_+ = E_1 + A + \frac{1}{2} \frac{\eta^2 \epsilon^2}{A} + \dots \quad (42-b)$$

现在我们来考虑这样一种情况: 氦分子周围的电场 ϵ 很弱, 但在沿分子轴线 Ox 的方向上, ϵ^2 的梯度却很大:

$$\frac{d}{dx}(\epsilon^2) = \lambda \quad (43)$$

根据(42-a)式, 处在态 $|\psi_-\rangle$ 的分子受到一个力, 其方向平行于 Ox 轴, 其值为:

$$F_- = -\frac{dE_-}{dx} = \frac{1}{2} \lambda \frac{\eta^2}{A} \quad (44)$$

关系式(42-b)表明, 处于态 $|\psi_+\rangle$ 的分子受到一个与此力相反的力, 这个力是:

$$F_+ = -\frac{dE_+}{dx} = -F_- \quad (45)$$

在氦分子微波量子放大器中, 用来将分子分类并挑选出处于较高能态的那些分子的方法, 就是以这个结果为依据的。人们采用的装置与斯特恩-革拉赫的装置类似: 使一束氦分子通过电场梯度很强的区域; 处于这种态的分子和处于那种态的分子有不同的径迹, 采用适当的膜片可以将处于两种态之一的分子分离出来。

参考文献和阅读建议:

Feynman III(1.2), § 8-6 和第 9 章; Alonso 和 Finn III(1.4), § 2-8; Vuylsteke 的文章(1.34); Townes 和 Schawlow(12.10), 第 12 章; 查阅有关微波量子放大器的原始文献, 可看(15.11); Lyons 的文章(15.14), Gordon 的文章(15.15)和 Turner 的文章(12.14)。

还可参看 Encrenaz(12.11)第 VI 章。

补充材料 H_{IV}**稳态和不稳定态之间的耦合的影响**

1. 引言, 符号
2. 弱耦合对不同能级的影响
3. 任意的耦合对同一能级的影响

1. 引言, 符号

能量为 E_1 与 E_2 的两个态 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 之间的耦合的影响, 已经在第四章 § C 中详细讨论过。如果两个态中有一个(例如 $|\varphi_1\rangle$)是不稳定的, 应该引入哪些修正呢?

我们在补充材料 K_{III} 中已经引入不稳定态和寿命的概念。在下面的讨论中, 我们假定 $|\varphi_1\rangle$ 是原子的激发态, 当原子处于这个态时, 它因自发地发射一个或几个光子而回到较低的能态, 单位时间内这种事件发生的几率是 $\frac{1}{\tau_1}$, τ_1 是不稳定态 $|\varphi_1\rangle$ 的寿命。我们还假定耦合 W 不存在时 $|\varphi_2\rangle$ 是一个稳态(寿命 τ_2 无限大)。

在补充材料 K_{III} 中我们已经看到, 顾及态的不稳定性的一个简单办法是给对应的能量加上一个虚数项。因此, $|\varphi_1\rangle$ 这个态的能量 E_1 将被代之以:

$$E'_1 = E_1 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 \quad (1)$$

此处

$$\gamma_1 = \frac{1}{\tau_1} \quad (2)$$

(由于 τ_2 无限大, γ_2 为零, 于是 $E'_2 = E_2$). 因此, 没有耦合的时候, 体系的“哈密顿算符” H_0 在基 $\{| \varphi_1 \rangle, | \varphi_2 \rangle\}$ 中的矩阵可以写作:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E'_1 & 0 \\ 0 & E'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

2. 弱耦合对不同能级的影响

如果我们象在第四章的 § C 中那样, 给 H_0 添上一个微扰项 W , 它在基 $\{| \varphi_1 \rangle, | \varphi_2 \rangle\}$ 中的矩阵为:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

那么, 各能级的能量和寿命将会怎样变化呢?

我们来计算下列矩阵的本征值 ε'_1 和 ε'_2 :

$$H' = H_0 + W = \begin{pmatrix} E_1 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 & W_{12} \\ W_{21} & E_2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

ε'_1 和 ε'_2 是下面这个关于 e 的方程式的解:

$$e^2 - e \left(E_1 + E_2 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 \right) + E_1 E_2 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 E_2 - |W_{12}|^2 = 0 \quad (6)$$

为了减少计算的工作量, 我们只考虑弱耦合的情况 (即 $|W_{12}| \ll \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_1^2}$); 于是, 我们求得:

$$\varepsilon'_1 \approx E_1 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1 + \frac{|W_{12}|^2}{E_1 - E_2 - i \frac{\hbar}{2} \gamma_1} \quad (7)$$

$$\varepsilon'_2 \approx E_2 + \frac{|W_{12}|^2}{E_2 - E_1 + i \frac{\hbar}{2} \gamma_1}$$

耦合存在时, 本征态的能量是 ε'_1 与 ε'_2 的实部, 寿命则反比于它们的虚部. 从(7)式我们可以看出, 耦合的存在同时改变了能量和寿命, 改变量为 $|W_{12}|$ 的平方项. 特别地, 我们看到, 只要 $|W_{12}|$ 不等于零, 则 ε'_1 和 ε'_2 都是复数. 由此可见, 只要有耦合, 稳态就不复存在了. 我们可将 ε'_2 写成下列形式:

① H_0 不是厄密算符, 因而不是真正的哈密顿算符(参看补充材料 K_{III} 末尾的附注).

$$\varepsilon_2' = \Delta_2 - i \frac{\hbar}{2} \Gamma_2 \quad (8)$$

这里

$$\Delta_2 - E_2 : \frac{(E_2 - E_1) |W_{12}|^2}{(E_2 - E_1)^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_1^2} \quad (9-a)$$

$$\Gamma_2 - \gamma_1 = \frac{|W_{12}|^2}{(E_2 - E_1)^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_1^2} \quad (9-b)$$

由此我们看到, 在耦合的影响下, 态 $|\varphi_2\rangle$ 的寿命是有限的, (9-b)式(Bethe 公式)就是这个寿命的倒数。从物理上看, 这个结果是不难理解的: 如果 $t=0$ 时, 体系处于稳态 $|\varphi_2\rangle$, 则在此后的某一时刻 t , 我们发现体系处于态 $|\varphi_1\rangle$ (在这个态体系的寿命是有限的)的几率并不等于零。有时, 我们形象化地说“一个能级的一部分不稳定性通过耦合转移到另一个稳定能级中去了”。此外, 从(7)式我们还可以看出, 如同在第四章的 § C 中讨论过的情况那样, 未微扰时的能量 E_1 和 E_2 的差异越小, 微扰对能量和寿命的影响就越显著。在下一段中, 我们还要讨论这个差异为零的情况。

3. 任意的耦合对同一能级的影响

当能量 E_1 和 E_2 相等时, 如果我们仍象在补充材料 B_{IV} 的 § 2 中那样, 将矩阵的迹明显地表示出来, 那么, 我们应将算符 H 写成下列形式:

$$H = \left(E_1 - i \frac{\hbar}{4} \gamma_1 \right) \mathbf{I} - K \quad (10)$$

这里的 \mathbf{I} 是恒等算符, K 是另一个算符, 它在基 $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ 中是矩阵:

$$(K) = \begin{pmatrix} -i \frac{\hbar}{4} \gamma_1 & |W_{12}| \\ |W_{12}^*| & i \frac{\hbar}{4} \gamma_1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

K 的本征值 k_1 与 k_2 是下列特征方程

$$k^2 = |W_{12}|^2 - \frac{\hbar^2}{16} \gamma_1^2 \quad (12)$$

的两个解。由此可见, 两个根是异号的:

$$k_1 = -k_2 \quad (13)$$

利用此式便可得到 H 的本征值:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1' &= E_1 - i \frac{\hbar}{4} \gamma_1 + k_1 \\ \varepsilon_2' &= E_1 - i \frac{\hbar}{4} \gamma_1 - k_1 \end{aligned} \quad (14)$$

H 与 K 的本征矢相同; 经过简单计算就可得到矢量 $|\psi_1'\rangle$ 和 $|\psi_2'\rangle$ ①:

① 进行这样的计算, 不一定要将 $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 归一化; 此外, 还要注意, 由于 H 并非厄密算符, $|\psi_1\rangle$ 与 $|\psi_2\rangle$ 并不正交。

$$\begin{aligned} |\psi_1'\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + \left(k_1 + i\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)|\varphi_2\rangle \\ |\psi_2'\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + \left(-k_1 + i\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)|\varphi_2\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

我们假设在 $t=0$ 时, 体系处于态 $|\varphi_2\rangle$ (没有耦合时, 这是一个稳态):

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_2\rangle = \frac{1}{2k_1} [|\psi_1'\rangle - |\psi_2'\rangle] \quad (16)$$

利用(14)式, 便得到 t 时刻的态矢量为:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2k_1} e^{-iE_1 t/\hbar} e^{-i\nu_1 t} [e^{-ik_1 t/\hbar} |\psi_1'\rangle - e^{ik_1 t/\hbar} |\psi_2'\rangle] \quad (17)$$

我们发现体系在 t 时刻处于态 $|\varphi_1\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{21}(t)$ 为:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{21}(t) &= |\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4|k_1|^2} e^{-2\nu_1 t/2} |W_{12}|^2 |e^{-ik_1 t/\hbar} \langle\varphi_1|\psi_1'\rangle - e^{ik_1 t/\hbar} \langle\varphi_1|\psi_2'\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4|k_1|^2} e^{-2\nu_1 t/2} |W_{12}|^2 |e^{-ik_1 t/\hbar} - e^{ik_1 t/\hbar}|^2 \end{aligned} \quad (18)$$

下面, 我们再区分几种情况:

(i) 如果条件

$$|W_{12}| > \frac{\hbar}{4}\nu_1 \quad (19)$$

得以满足, 利用(12)式, 我们立即可以得到:

$$k_1 = -k_2 = \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)^2} \quad (20)$$

而本征值 ϵ'_1 和 ϵ'_2 则由下式给出:

$$\begin{aligned} \epsilon'_1 &= E_1 + \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)^2} - i\frac{\hbar}{4}\nu_1 \\ \epsilon'_2 &= E_1 - \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)^2} - i\frac{\hbar}{4}\nu_1 \end{aligned} \quad (21)$$

ϵ'_1 与 ϵ'_2 的虚部相同但实部不同。因此, 态 $|\psi_1'\rangle$ 和 $|\psi_2'\rangle$ 的寿命相同, 均为 $2\tau_1$, 但能量不相等。

将(20)式代入(18)式, 得到:

$$\mathcal{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)^2} e^{-\nu_1 t/2} \sin^2 \left(\sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\nu_1\right)^2} \frac{t}{\hbar} \right) \quad (22)$$

这个结果的形状使我们回想起拉比公式[参看第四章的方程 (C-32)]。函数 $\mathcal{P}_{21}(t)$ 的曲线是时间常数为 $2\tau_1$ 的衰减型正弦曲线(图 4-34)。实际上, (19)式中的条件表明耦合是足够强的, 以至于在态 $|\varphi_1\rangle$ 的不稳定性表现出来之前, 体系已经被迫在态 $|\varphi_1\rangle$ 和态 $|\varphi_2\rangle$ 之间振荡。

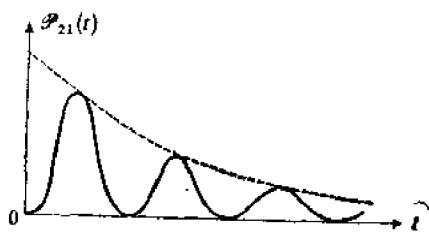


图 4-34

稳态 $|\varphi_2\rangle$ 与不稳定态 $|\varphi_1\rangle$ 之间的强耦合的影响。
如果体系的初态是 $|\varphi_2\rangle$ ，那么，在 t 时刻发现体系
处于态 $|\varphi_1\rangle$ 的几率 $\mathcal{P}_{21}(t)$ 呈现衰减型的振荡。

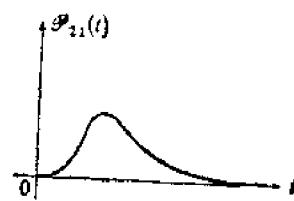


图 4-35

耦合很弱时，在态 $|\varphi_1\rangle$ 和态 $|\varphi_2\rangle$ 之间的
振荡就来不及发生。

(ii) 和上面相反，如果条件

$$|W_{12}| < \frac{\hbar}{4}\gamma_1 \quad (23)$$

得以满足，便有：

$$k_1 = -k_2 = i\sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2} \quad (24)$$

以及

$$\begin{aligned} \epsilon'_1 &= E_1 - i\left[\frac{\hbar}{4}\gamma_1 - \sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\right] \\ \epsilon'_2 &= E_1 - i\left[\frac{\hbar}{4}\gamma_1 + \sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\right] \end{aligned} \quad (25)$$

由此可见，态 $|\psi_1\rangle$ 和态 $|\psi_2\rangle$ 的能量相等，但寿命不同，公式(18)则变为：

$$\mathcal{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2} e^{-\gamma_1 t/2} \operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2} \frac{t}{\hbar}\right) \quad (26)$$

现在 $\mathcal{P}_{21}(t)$ 是衰减型的指数函数之和(图 4-35)。

从物理上看，这个结果是不难理解的：条件(23)表示寿命 τ_1 是足够短促的，以至于耦合 W 还来不及迫使体系在两个态 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 之间振荡，体系已遭到阻尼。

(iii) 最后，我们来看等号成立的情况：

$$W_{12} = \frac{\hbar}{4}\gamma_1 \quad (27)$$

从(14)式可以看出，这时态 $|\psi_1\rangle$ 和态 $|\psi_2\rangle$ 具有同样的能量 E_1 和同样的寿命 $2\tau_1$ 。

在这情况下，方程(22)和(26)都是不定型，由此两式都可以得到：

$$\mathcal{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{\hbar^2} t^2 e^{-\gamma_1 t/2} \quad (28)$$

附注：

上面讨论的情况与有阻尼的谐振子的经典运动非常相似：条件(19)、(23)及(27)分别对应于弱阻尼、强阻尼及临界阻尼的情况。

参考文献和阅读建议:

本文所讨论的现象有一个重要的应用, 就是利用电场来缩短亚稳定的寿命。参看 Lamb 和 Rutherford (3.11), 附录 II; Sobelman (11.12), 第 8 章, § 28-5。

补充材料 J_{IV}**练习**

1. 考虑一个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子, 其磁矩为 $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{S}$, 算符 S_z 的属于本征值 $+\frac{\hbar}{2}$ 与 $-\frac{\hbar}{2}$ 的本征矢为 $|+\rangle$ 与 $|-\rangle$, 我们取这两个矢量作为自旋态空间的基矢。 $t=0$ 时, 体系的态为

$$|\psi(t=0)\rangle = |+\rangle$$

- a. 若在 $t=0$ 时测量可观察量 S_x , 将得到什么结果? 这些结果出现的几率是多少?
- b. 不进行上题所述的测量, 而让体系在平行于 Oy 轴的、数值为 B_0 的磁场影响下演变。试以 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 为基算出体系在 t 时刻的态。
- c. 若在 t 时刻测量可观察量 S_x, S_y 及 S_z , 将得到什么结果? 这些结果出现的几率是多少? 如果这些测量之一的结果是确定的, 问 B_0 与 t 之间应有什么关系? 物理上怎样解释?

2. 仍然考虑上题的自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子, 并沿用上题中的各符号。

- a. 在 $t=0$ 时测量 S_y , 得到结果 $+\frac{\hbar}{2}$; 试确定刚测量之后的态矢量 $|\psi(0)\rangle$ 。
- b. 紧接着这次测量, 我们施加一个平行于 Oz 轴并依赖于时间的均匀磁场。于是粒子的哈密顿算符应为:

$$H(t) = \omega_0(t) S_z$$

假设在 $t < 0$ 及 $t > T$ 时, 函数 $\omega_0(t)$ 为零, 而当 $0 \leq t \leq T$ 时, 此函数线性地从 0 增大到 $\omega_0(T$ 是一个已知参数, 具有时间的量纲)。试证: t 时刻的态矢量可以写作

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{i\theta(t)} |+\rangle + i e^{-i\theta(t)} |-\rangle]$$

式中待定函数 $\theta(t)$ 是 t 的实函数。

- c. 假设我们在时刻 $t=\tau > T$ 测量 S_y , 我们可能得到什么结果? 相应的几率是多少? 若测量结果是确定的, ω_0 与 T 之间应有什么关系? 物理上怎样解释?

3. 把一个自旋 $\frac{1}{2}$ 置于磁场 \mathbf{B}_0 中, 此磁场的分量为:

$$\begin{cases} B_x = \frac{1}{\sqrt{2}} B_0 \\ B_y = 0 \\ B_z = -\frac{1}{\sqrt{2}} B_0 \end{cases}$$

本题中所用的符号与第 1 题中的相同。

- a. 求体系的哈密顿算符 H 在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中的矩阵表示式.
- b. 求算符的本征值和本征矢.
- c. 体系在 $t=0$ 时处于态 $|-\rangle$; 若在此时测量能量, 得到哪些结果? 这些结果出现的几率各有多大?
- d. 求 t 时刻的态矢量 $|\psi(t)\rangle$; 若在此时刻测量 S_z , 试求可能得到的结果的平均值, 并对结果作出几何解释.

4. 在第四章 § B-2-b 所描述的实验装置(参看图 4-8)中, 一束自旋为 $\frac{1}{2}$ 的原子先通过第一套设备(这套设备是使原子在 xOz 平面内沿与 Oz 轴成 θ 角的方向上偏振的“起偏器”), 再通过第二套设备——“检偏器”, 它可以测出自旋分量 S_z . 在本题中, 我们假设在起偏器和检偏器之间再加一个平行于 Ox 轴的均匀磁场 B_0 , 它的作用范围等于原子束的长度 L , 我们用 v 表示原子的速度, 于是 $T = L/v$ 就是原子受到磁场 B_0 作用的时间. 再令 $\omega_0 = -\gamma B_0$.

- a. 确定原子在进入检偏器的时刻其自旋态矢量 $|\psi_1\rangle$.
- b. 试证: 若在检偏器中进行测量, 则所得结果为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的几率是 $\frac{1}{2}(1 + \cos\theta \cos\omega_0 T)$, 所得结果为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率是 $\frac{1}{2}(1 - \cos\theta \cos\omega_0 T)$, 并从物理上予以解释.

c. (这一小题和下一小题都涉及在补充材料 E_{III} 中定义过的密度算符的概念, 读者还可参考补充材料 E_{IV}). 试证: 进入检偏器的自旋的密度矩阵 ρ_1 在基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中可以写作

$$\rho_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos\theta \cos\omega_0 T & \sin\theta + i \cos\theta \sin\omega_0 T \\ \sin\theta - i \cos\theta \sin\omega_0 T & 1 - \cos\theta \cos\omega_0 T \end{pmatrix}$$

试计算 $\text{Tr}\{\rho_1 S_x\}$, $\text{Tr}\{\rho_1 S_y\}$ 及 $\text{Tr}\{\rho_1 S_z\}$ 并予以解释. 又, 密度算符 ρ_1 是否表示纯态?

d. 现在假设一个原子的速度是随机变量, 从而 T 的数据便带有一个不确定度 ΔT . 再假设 B_0 的数值充分大, 以致 $\omega_0 \Delta T \gg 1$. 于是, 乘积 $\omega_0 T$ (模数为 2π) 的可能值就是 0 到 2π 之间的一切数值, 而且这些可能值都是等几率的.

在这种情况下, 试求在进入检偏器的时刻, 一个原子的密度算符 ρ_2 . 这个 ρ_2 是否对应于纯态? 试计算 $\text{Tr}\{\rho_2 S_x\}$, $\text{Tr}\{\rho_2 S_y\}$ 及 $\text{Tr}\{\rho_2 S_z\}$; 怎样解释所得结果? 密度算符在什么情况下描述完全偏振的自旋? 在什么情况下描述完全非偏振的自旋?

如果使 ω_0 的值从零增大到满足条件 $\omega_0 \Delta T \gg 1$ 的数值, 试定性地描述在检偏器出口处观察到的现象.

5. 自旋 $\frac{1}{2}$ 的演变算符(参看补充材料 F_{III})

一个自旋为 $\frac{1}{2}$, 磁矩为 $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{S}$ 的粒子, 处在磁场 \mathbf{B}_0 中, \mathbf{B}_0 的分量为 $B_x = -\omega_z/\nu$, $B_y = -\omega_x/\nu$, $B_z = -\omega_y/\nu$. 我们令:

$$\omega_0 = -\gamma |\mathbf{B}_0|$$

a. 试证该自旋的演变算符可以写作:

$$U(t, 0) = e^{-iMt}$$

式中 M 是下列算符:

$$M = \frac{1}{\hbar} [\omega_x S_x + \omega_y S_y + \omega_z S_z] = \frac{1}{2} [\omega_x \sigma_x + \omega_y \sigma_y + \omega_z \sigma_z]$$

σ_x 、 σ_y 及 σ_z 是三个泡利矩阵(参看补充材料 A_{JV})。

在由 S_z 的本征矢构成的基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, 算出表示 M 的矩阵。证明

$$M^2 = \frac{1}{4} [\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2] = \left(\frac{\omega_0}{2}\right)^2$$

b. 试将演变算符写成下列形式:

$$U(t, 0) = \cos\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right) - \frac{2i}{\omega_0} M \sin\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$$

c. 设一个自旋在 $t=0$ 时的态为 $|\psi(0)\rangle = |+\rangle$, 试证在 t 时刻发现它处在态 $|+\rangle$ 的几率是:

$$\mathcal{P}_{++}(t) = |\langle + | U(t, 0) | + \rangle|^2$$

试导出下列关系式:

$$\mathcal{P}_{++}(t) = 1 - \frac{\omega_x^2 + \omega_y^2}{\omega_0^2} \sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$$

并对此结果作出几何解释。

6. 设有一个体系包含两个自旋 $\frac{1}{2}$, S_1 和 S_2 ; 取补充材料 D_{JV} 中定义的由四个矢量 $|\pm\pm\rangle$ 构成的基, $t=0$ 时体系的态为:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{2} |++\rangle + \frac{1}{2} |+-\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |--\rangle$$

a. 在 $t=0$ 时测量 S_{1z} , 得到的结果为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率是多少? 测量后的态矢量如何? 如果随后再测量 S_{1z} , 我们将得到哪些结果? 对应的几率有多大? 对于测量 S_{1z} 得到的结果为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的情况, 再解同样的问题。

b. 设体系处于上述的态 $|\psi(0)\rangle$, 若我们同时测量 S_{1z} 和 S_{2z} , 问得到相反的结果及相同的结果的几率各为若干?

c. 不进行上题中的测量, 而让体系在哈密顿算符

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

的影响下演变, 试求 t 时刻的态矢量 $|\psi(t)\rangle$, 试计算 t 时刻的平均值 $\langle S_1 \rangle$ 和 $\langle S_2 \rangle$, 并从物理上予以解释。

d. 试证矢量 $\langle S_1 \rangle$ 与 $\langle S_2 \rangle$ 的长度都小于 $\frac{\hbar}{2}$; 如果两者的长度都等于 $\pm\hbar/2$, 问 $|\psi(0)\rangle$ 应具什么形式?

7. 仍然考虑上题中由两个自旋 $\frac{1}{2}$ 构成的体系; 态空间的基仍由四个矢量 $|\pm\pm\rangle$ 构成。

a. 在这个基中, 试写出表示算符 S_{1z} 的 4×4 矩阵, 试求此矩阵的本征值和本征矢.

b. 体系的归一化的态矢量可以写作

$$|\psi\rangle = \alpha|+-\rangle + \beta|+-\rangle + \gamma|--\rangle + \delta|--\rangle$$

式中 α, β, γ 及 δ 都是已知的复数. 如果同时测量 S_{1x} 和 S_{2y} , 将得到哪些结果? 对应的几率是多少? 如果 $|\psi\rangle$ 是第一个自旋的态空间中的矢量与第二个自旋的态空间中的矢量的张量积, 问上述几率又是多少?

c. 测量 S_{1z} 和 S_{2z} , 再解同样的问题.

d. 不进行上述测量, 只测量 S_{2z} . 试先用题 b 的结果, 再用题 c 的结果, 去计算测得 $-\frac{\hbar}{2}$ 的几率.

8. 试考虑由三个等距离排列的原子构成的线性三原子分子中的一个电子. 我们用 $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle, |\varphi_C\rangle$ 表示该电子的三个正交归一态, 它们分别对应于定域在原子 A、B、C 的核附近的三个波函数. 下面我们只考虑由 $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle$ 和 $|\varphi_C\rangle$ 所张成的态空间中的子空间.

当我们不考虑电子从一个核跳到另一个核的可能性时, 它的能量可以由哈密顿算符 H_0 来表示, 这个算符的本征态为 $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle, |\varphi_C\rangle$, 三者属于同一本征值 E_0 . 三个态 $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle, |\varphi_C\rangle$ 之间的耦合可用一个附加的哈密顿算符 W 描述, 其定义是 (a 为正的实常数):

$$W|\varphi_A\rangle = -a|\varphi_B\rangle$$

$$W|\varphi_B\rangle = -a|\varphi_A\rangle - a|\varphi_C\rangle$$

$$W|\varphi_C\rangle = -a|\varphi_B\rangle$$



图 4-36

a. 试求哈密顿算符 $H = H_0 + W$ 的本征值和本征矢.

b. 电子在 $t=0$ 时的态为 $|\varphi_A\rangle$, 试定性地讨论电子在此后的某一时刻 t 的定域情况, 是否存在这样的 t , 在该时刻电子完全定域在原子 A(或 B, 或 C)的附近?

c. 设 D 是这样一个观察算符, 它的本征态为 $|\varphi_A\rangle, |\varphi_B\rangle, |\varphi_C\rangle$, 对应的本征值分别为 $-d, 0, d$.

d. 如果在 t 时刻测量可观察量 D , 我们将得到哪些结果? 相应的几率有多大?

d. 设电子的初态是任意的, 在 $\langle D \rangle$ 的演变过程中可能出现的玻尔频率如何? 试述 D 的物理意义; 这个分子所能吸收或发射的电磁波的频率如何?

9. 一个分子由排列成正六角形的六个全同原子 A_1, A_2, \dots, A_6 所构成. 我们考虑这样一个电子, 它可以定域在每一个原子附近. 当它定域在第 n 个 ($n=1, 2, \dots, 6$) 原子附近时, 我们就用 $|\varphi_n\rangle$ 来表示它的态. 假设诸 $|\varphi_n\rangle$ 是正交归一的. 下面我们只考虑在这些 $|\varphi_n\rangle$ 张成的空间中的电子态.

a. 我们定义一个算符 R 如下:

$$R|\varphi_1\rangle = |\varphi_2\rangle; R|\varphi_2\rangle = |\varphi_3\rangle; \dots; R|\varphi_6\rangle = |\varphi_1\rangle$$

试求 R 的本征值和本征态. 试证 R 的诸本征矢构成态空间的一个基.

b. 当不考虑电子从一个顶点跳到另一个顶点的可能性时, 它的能量可以由这样的哈密顿算符 H_0 来表示, 其本征态就是六个态 $|\varphi_n\rangle$, 它们对应于同一本征值 E_0 . 如同在上题中那样, 为了描述电子从一个原子跳到另一个原子的可能性, 我们给哈密顿算符 H_0 添上一个微扰项 W , 其定

义是：

$$W|\varphi_1\rangle = -a|\varphi_6\rangle - a|\varphi_2\rangle; W|\varphi_2\rangle = -a|\varphi_1\rangle - a|\varphi_3\rangle;$$
$$\dots; W|\varphi_6\rangle = -a|\varphi_5\rangle - a|\varphi_1\rangle$$

试证 R 可以和总哈密顿算符 $H = H_0 + W$ 对易。根据这个结论求出 H 的本征态和本征值，在这些本征态中，电子是不是定域的？试应用这些考虑去讨论苯分子。

练习 9 的参考文献：Feynman III(1, 2), § 15-4.

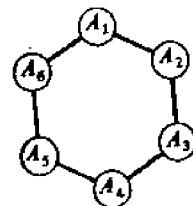


图 4-37

