〔德〕B.L.范·德·瓦尔登著

群论与量子力学

上海科学技术出版社

群论与量子力学

〔德〕B. L. 范·德·瓦尔登 著

赵展岳 吴兆颜 王锡绂 译

刘秉正 校

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书第一版是1932年作为著名的数学丛书《数学科学的基本原理》第36卷用德文写的，1944年曾经重版。这次的新版是作者对德文原版进行了重大修改补充后用英文写的。本书篇幅虽然较小，但对群论的基本原理及其在量子力学中的主要应用作了较为完整的叙述，并且在某些问题的阐述上(如第一章关于自轭线性算符的讨论，第三章关于李群的讨论以及第四章关于旋量的讨论等)均有新颖独到之处。

本书可供大学物理系和数学系师生以及有关物理学和数学工作者阅读。

Group Theory and Quantum Mechanics
B. L. Van der Waerden
Springer-Verlag, 1974

群 论 与 量 子 力 学

赵展岳 吴兆颜 王锡绂 译

刘秉正 校

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路 450 号)
新华书店上海发行所发行 浙江湖州印刷厂印刷
开本 787×1092 1/32 印张 7 字数 154,000
1980年8月第1版 1980年8月第1次印刷
印数 1—10,000

书号：13119·824 定价(科四) 0.67 元

译 者 序

本书作者范·德·瓦尔登 (B. L. Van der Waerden)是当代知名的数学家，他在代数学和数理统计等方面都进行过一系列较重要的工作．他所著的«代数学»从三十年代开始直到现在，始终是这方面的一部经典名著．其早期的德文本(原名«近世代数»)和 1955 年用英文写的第四版，都有中文译本．

范·德·瓦尔登在群论及其应用方面也做过重要的工作，如旋量的概念就是他和嘉当 (E. Cartan) 各自从不同角度提出的．

本书初版是 1932 年作为著名的数学丛书«数学科学的基本原理» (“Die Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften”)第 36 卷用德文写的，1944 年曾经重版．这次的新版是作者对德文原版进行了重大修改补充后用英文写的．与韦尔 (H. Weyl) 的名著«群论与量子力学» (“Gruppentheorie und Quantenmechanik”, 1930 年出版)和威格纳 (E. P. Wigner) 的名著«群论及其在原子光谱的量子力学上的应用» (“Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren”, 1931 年出版，1959 有增补英译本)比较，本书篇幅虽然较小，自然不及上述两书全面而详尽，但是对群论的基本原理及其在量子力学中的主要应用都作了完整的叙述，从而显得很精炼扼要．在某些问题的阐述上(如第一章关于自轭线性算符的讨论，第三章关于李群的讨论以及第四章关于旋量的讨论等)，还有其

新颖独到之处. 因此本书也是在群理论和应用相结合方面具有自身特点的名著. 对于已具有一定数学和量子力学修养的物理学工作者和数学工作者来说，本书无疑是一本极有价值的教材和参考书.

本书第一、二、三章由赵展岳译，第四章由吴兆颜译，第五、六章由王锡绂译，最后由刘秉正总校.

译 者 1980年5月

原　序

本书德文版问世于1932年，书名为《量子力学中的群论方法》(Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik)．它的宗旨是，阐明群及其表示理论的基本概念以及这一理论对原子和分子的量子力学的应用．那一版主要是为假定熟悉量子力学的物理学工作者写的．但结果是想学习量子力学的数学工作者也在阅读此书．自然，物理部分对数学工作者过于困难，而数学部分有时对物理学工作者也过于困难．同时，此书的德文版又给许多读者增添了额外的困难．

为使本书对数学工作者和物理学工作者都更便于阅读，我重写了全书．第一章和第六章的变动最为显著．在第一章，我尝试对量子力学原理作数学上严格的阐述．这一点之所以可能，是因为近年来对自轭线性算符理论的研究，使量子力学的数学基础比1932年时清楚多了．

讨论分子光谱的第六章，在德文版中过于精简，我希望现在它比较易于能理解．

在第二至第五章，也作了不少变动，以使本书更便于阅读和更为有用．

范·德·瓦尔登

苏黎士，1974年2月

目　录

第 一 章

量子力学的基本概念

§1 波函数

按照波动力学，力学系统的一个纯粹态①在任何时刻由一波函数 Ψ 确定. 本书中所考虑的是原子或分子之类的力学系统，其中每一个都是由一定数目的粒子(电子和核)所组成. 波函数 Ψ 是粒子的坐标的复值函数，它依赖于时间，并假设其满足薛定谔方程:

$$H\Psi+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=0. \tag{1.1}$$

忽略自旋时，Ψ 中出现的坐标是 f 个粒子的正交坐标 q_g 或 x_g、y_g、z_g，脚标 g 从 1 取到 f. 哈密顿算符或能量算符 H 的定义如下：设 $\mu=\mu_g$ 为任一粒子的质量，则经典哈密顿量用下式表示:

$$T+U=\sum_g\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(q), \tag{1.2}$$

$U(q)$为势能函数. 在此经典表示式中，必须用下列微分算符:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

代替动量分量 p_x、p_y、p_z，于是得到算符:

① 与"混合态"相对的"纯粹态"概念是冯·诺意曼 (J. von Neumann) 提出的，例如见其所著之《量子力学原理》(Principles of Quantum Mechanics).

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_g -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(q) \\
&= \sum_g -\frac{\hbar^2}{2\mu_g}\Delta_g+U(q).
\end{aligned}
$$

假定波函数 Ψ 在勒贝格(Lebesgue)意义上可积①，且在 q 空间上具有有限的平方积分:

$$
\langle\Psi, \Psi\rangle=\int \Psi^* \Psi\, dq \tag{1.3}
$$

(*号表示复共轭). 满足这些条件的函数 Ψ 构成希尔伯特空间. 此概念将在 § 2 中加以更充分的讨论.

如积分(1.3)为零，则函数 Ψ 几乎处处为零，从而不确定任何状态. 如 $\langle\Psi, \Psi\rangle$ 不为零，可用一常数因子 λ 乘函数 Ψ，使 $\langle\Psi, \Psi\rangle$ 变为 1，则函数被"归一化". 函数 Ψ 与 $\lambda\Psi$ 确定同一状态. 如 Ψ 是归一化的，则 $\Psi^*\Psi$ 在 q 空间中任何可测域 D 上的积分等于在 D 中找到该粒子系的几率. 这是波动力学的玻恩统计解释.

最重要的是系统的定态，即仅通过因子 $e^{-i\omega t}$ 依赖于时间的态:

$$
\Psi=\psi(q)e^{-i\omega t}. \tag{1.4}
$$

如 Ψ 满足(1.1)，则 ψ 必须满足方程

$$
H\psi=E\psi, \tag{1.5}
$$

此处

$$
E=\hbar\omega.
$$

方程 (1.5) 确定一本征值问题. 问题中的未知量是本征函数 ψ 和本征值 E. 只有 E 属于算符 H 的分立谱②时，本征函数才具有有限的平方积分. 在连续谱和粒子间的距离很大时，(1.4)形式的解的行为类似平面波，这时积分(1.3)成为无

① H. Lebesgue: «Leçons sur l'integration», Paris: 1904.

② "point spectrum"数学上称为点谱或离散谱——译者注.

穷大．但属于不同频率 ω 的函数 (1.4) 可通过积分合并成使积分(1.3)取有限值的波包．

为了表明这一点，考虑一个自由粒子的情况．在此情况下，能量算符为：

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right), \tag{1.6}$$

而(1.5)的解是平面波：

$$\psi=e^{i(\boldsymbol{kq})};\quad (\boldsymbol{kq})=k_1x+k_2y+k_3z, \tag{1.7}$$

其中

$$E=\frac{\hbar^2}{2\mu}(\boldsymbol{kk}).$$

形如(1.7)的函数显然具有无限大的平方积分，但是借助于在 k–空间上积分，我们能构成平方积分为有限值的波包：

$$\psi(\boldsymbol{q})=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\iiint\varphi(\boldsymbol{k})e^{i(\boldsymbol{kq})}dk_1\,dk_2\,dk_3, \tag{1.8}$$

在整个 k–空间上的三重积分定义为在 k–空间有限部分上的积分的“均值极限”①．实际上普朗谢勒尔(Plancherel)定理阐明：k–空间中具有有限平方积分的每一个函数 $\varphi(\boldsymbol{k})$，都在 q–空间中对应一个具有同样的平方积分的函数 $\psi(\boldsymbol{q})$，反之亦然．(1.8)的解为：

$$\varphi(\boldsymbol{k})=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\iiint\psi(\boldsymbol{q})e^{-i(\boldsymbol{kq})}\,dx\,dy\,dz, \tag{1.9}$$

q–空间上的积分按上述方式定义为均值极限．

在本书中，我们主要考虑属于分立谱的状态．对于这些状态而言，积分(1.3)为有限值，且能量 H 具有完全确定的值 E．更一般地说，在量子力学中每个可测量(如动量或动量矩)可用一个作用在 Ψ 上的线性算符 A 表示，如果 Ψ 是 A 的

① 当 $n\to\infty$ 时，如积分 $\int|\psi_n-\psi|^2dq$ 收敛于零，则称 $\psi=\psi(q)$ 是函数序列 ψ_n 的“均值极限”(“limit in the mean”)．

本征值为 λ 的本征函数，则量 A 在 Ψ 态中取 λ 值.

根据著名的玻尔频率公式，诸能量值 E 决定原子或分子的可见光谱. 在辐射场的作用下，原子可从具有较高能量 E_1 的状态跃迁到具有较低能量 E_2 的状态，或者相反，这时所发射或吸收的光的频率 $\omega'=2\pi\nu'$ 由下式给出：

$$E_1-E_2=h\nu'=\hbar\omega'. \tag{1.10}$$

各能量值 E 也称为光谱项. 为了光谱学的目的，用 hc 除以能量较为方便，这时得到波数或波长的倒数，单位为厘米$^{-1}$：

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{\omega}{2\pi c}=\frac{E}{2\pi\hbar c}=\frac{E}{hc}.$$

§2 希尔伯特空间

“希尔伯特空间”这一概念可用不同方式定义. 为了我们的目的，最简单的方式是从变量 q 的函数 φ 出发，φ 在勒贝格意义上可积，且 $\varphi^*\varphi$ 的积分有限. 若 $\varphi^*\varphi$ 的积分为零，则称 φ 为零函数. 若二函数之差 $\varphi-\psi$ 是零函数，则认为 φ 和 ψ 相等. 希尔伯特空间的一个矢量或元素定义为与给定函数 ψ 相等的一类函数 φ. 我们将不区分矢量和函数 ψ，因为这种逻辑上的差别在物理上是不重要的.

全体矢量的集合称为希尔伯特空间. 它是复矢量空间，即对于任意二元素 φ 和 ψ，定义了其和 $\varphi+\psi$，对于任意复数 a，定义了乘积 $a\varphi$，这些定义具有通常的性质. 此外，对任意一对 φ, ψ，定义其标积为 q 空间上的积分：

$$\langle\varphi,\ \psi\rangle=\int\varphi^*\psi dq, \tag{2.1}$$

显然，$\langle\varphi,\ \psi\rangle$ 是 $\langle\psi,\ \varphi\rangle$ 的复共轭量，对于常数 a，有下列各式：

$$\langle\varphi,\ a\psi\rangle=a\langle\varphi,\ \psi\rangle, \tag{2.2}$$

$$\langle a\varphi,\ \psi\rangle=a^*\langle\varphi,\ \psi\rangle, \tag{2.3}$$

$$\langle\varphi,\ \psi_1+\psi_2\rangle=\langle\varphi,\ \psi_1\rangle+\langle\varphi,\ \psi_2\rangle, \tag{2.4}$$

$$\langle\varphi_1+\varphi_2,\ \psi\rangle=\langle\varphi_1,\ \psi\rangle+\langle\varphi_2,\ \psi\rangle. \tag{2.5}$$

若二函数 φ, ψ 的标积为零，则称 φ, ψ 为正交. 标积的一种特殊情况是模平方:

$$\|\varphi\|^2=\langle\varphi,\ \varphi\rangle=\int\varphi^*\varphi dq=\int|\varphi|^2dq. \tag{2.6}$$

$\varphi+\psi$ 的模平方为:

$$\begin{aligned}\|\varphi+\psi\|^2&=\langle\varphi+\psi,\ \varphi+\psi\rangle\\&=\langle\varphi,\ \varphi\rangle+\langle\varphi,\ \psi\rangle+\langle\psi,\ \varphi\rangle+\langle\psi,\ \psi\rangle.\end{aligned}$$

如 φ 与 ψ 正交，此公式简化为"毕达哥拉斯定理"（见图 1）:

$$\|\varphi+\psi\|^2=\|\varphi\|^2+\|\psi\|^2, \tag{2.7}$$

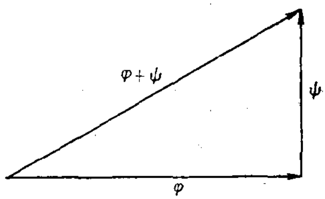

图 1

此定理包含下列推论:

如 $\langle\varphi,\ \psi\rangle=0$，则

$$\|\varphi+\psi\|^2\geqq\|\varphi\|^2. \tag{2.8}$$

正交化

如函数序列 $\psi_1, \psi_2, \cdots$ 为非正交序列，则可用一正交序列 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 代替，使所有形如 $c_1\psi_1+\cdots+c_n\psi_n$ 的线性组合也可表示为 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 的线性组合，反之亦然. $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$按下述方式确定:

$$\psi_1=\varphi_1$$

$$\psi_2=a\varphi_1+\varphi_2$$

$$\psi_3=b\varphi_1+c\varphi_2+\varphi_3,\quad \text{等等}$$

若 φ_1 恰好为零，则 φ_1 可撇开. 若 φ_1 不为零，系数 a 可

按下列方式确定，以使 φ_2 和 φ_1 正交：

$$\langle\varphi_1, \varphi_2\rangle=\langle\varphi_1, \psi_2-a\varphi_1\rangle=\langle\varphi_1, \psi_2\rangle-a\langle\varphi_1, \varphi_1\rangle=0,$$

由此得出：
$$a=\frac{\langle\varphi_1, \psi_2\rangle}{\langle\varphi_1, \varphi_1\rangle}.$$

同样，若 φ_2 为零，则可撇开. 若不为零，系数 b 和 c 可按下式确定，以使 φ_3 与 φ_1, φ_2 正交：

$$b=\frac{\langle\varphi_1, \psi_3\rangle}{\langle\varphi_1, \varphi_1\rangle}, \qquad c=\frac{\langle\varphi_2, \psi_3\rangle}{\langle\varphi_2, \varphi_2\rangle},$$

其他类推.

在由形如 $b_1\psi_1+\cdots+b_n\psi_n$ 的全体所组成的有限维子空间中，正交化程序最多经 n 步即可完成. 这时我们得到子空间中的一组正交基.

设 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 是全不为零的正交函数. 我们尝试用它们的线性组合

$$\psi'=c_1\varphi_1+\cdots+c_n\varphi_n, \tag{2.9}$$

尽可能地逼近函数 ψ.

对于 $n=2$ 的情况，可以形象地表述如下. 所有的矢量 $\psi'=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2$ 都位于平面 π 内. 令 P 与 P' 为矢量 ψ 和 ψ' 的端点. 我们要在平面内找一点 P' 尽可能接近于 P(见图 2).

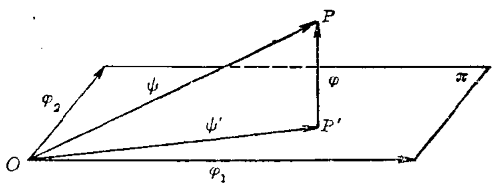

图 2

从 P 点向平面 π 作一垂线 PP' 就解决了这个问题. 如 ψ' 是矢量 OP' 而 φ 是矢量 $P'P$，则有：

$$\psi=\psi'+\varphi=\sum_{1}^{n} c_k\varphi_k+\varphi. \tag{2.10}$$

此问题与矢量序列 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n, \psi$ 正交化的问题是相同的. 集合的前 n 个矢量已正交，而最后一个矢量 ψ 用(2.10)所定义的 φ 取代即可. 为了使 φ 与 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 正交，如前所述,可按下列方式确定系数 $c_1, \cdots, c_n$:

$$c_k=\frac{\langle\varphi_k, \psi\rangle}{\langle\varphi_k, \varphi_k\rangle}, \tag{2.11}$$

若矢量 φ_k 已归一化,则:

$$c_k=\langle\varphi_k, \psi\rangle. \tag{2.12}$$

还须证明, ψ' 是最好的近似,或者从几何观点看就是, P 到 P' 的距离比 P 至 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 所张成的线性子空间中任意其他点 Q 的距离都近. 设 $\overrightarrow{OQ}=\psi''$ 是 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 的任意线性组合. 我们应证明下式:

$$\|\psi-\psi''\|^2\geqq\|\psi-\psi'\|^2,$$

或将 $\psi=\psi'+\varphi$ 代入,即:

$$\|\varphi+\psi'-\psi''\|^2\geqq\|\varphi\|^2.$$

此式是(2.8)的直接推论，因 $\psi'-\psi''$ 与 φ 正交. 从几何观点看, $\overrightarrow{QP}=\psi-\psi''$ 是直角边为 φ 和 $\psi'-\psi''$ 的直角三角形 $PP'Q$ 的斜边(图 3).

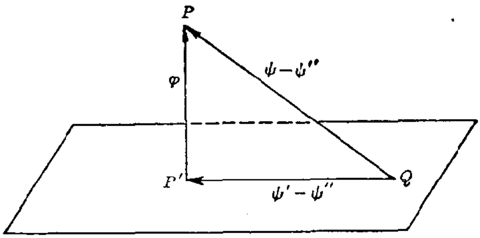

图 3

将同一不等式(2.8)应用于求和式(2.10)得出:

$$\|\psi\|^2 \geqq \|\psi'\|^2. \tag{2.13}$$

若矢量 φ_k 是归一化的，则 $\psi' = c_1\varphi_1 + \cdots + c_n\varphi_n$ 与自身的标积为：

$$\begin{aligned}\|\psi'\|^2 = \langle\psi', \psi'\rangle &= c_1^* c_1 + \cdots + c_n^* c_n \\ &= |c_1|^2 + \cdots + |c_n|^2.\end{aligned} \tag{2.14}$$

由(2.13)和(2.14)得到贝塞尔不等式：

$$|c_1|^2 + \cdots + |c_n|^2 \leqq \langle\psi, \psi\rangle. \tag{2.15}$$

在 $n=1$ 的特殊情况下，由此不等式得出：

$$|\langle\varphi_1, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\psi, \psi\rangle.$$

因 φ_1 是归一化的，故：

$$|\langle\varphi_1, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\varphi_1, \varphi_1\rangle\langle\psi, \psi\rangle.$$

若将 φ_1 乘以任意常数 c，这种形式的不等式仍然成立。因此，对于任意函数 φ 和 ψ，我们得到施瓦兹(Schwarz)不等式：

$$|\langle\varphi, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\varphi, \varphi\rangle\langle\psi, \psi\rangle. \tag{2.16}$$

此不等式的一个推论是：若 ψ 逼近 ψ_0，使 $\psi-\psi_0$ 的模任意小，又如果 φ 固定，则 $\langle\varphi, \psi\rangle$ 将逼近 $\langle\varphi, \psi_0\rangle$，即差值

$$\langle\varphi, \psi\rangle - \langle\varphi, \psi_0\rangle = \langle\varphi, \psi-\psi_0\rangle$$

将任意小．因为由(2.16)我们有：

$$|\langle\varphi, \psi-\psi_0\rangle|^2 \leqq \|\varphi\|^2 \cdot \|\psi-\psi_0\|^2.$$

由(2.11)或(2.12)确定的系数 c_k 称为 ψ 对正交序列(φ_1, φ_2, $\cdots$)的展开系数.

完备序列

若希尔伯特空间中每一函数 ψ 皆可用一线性组合 $\sum_1^n a_k\psi_k$ 逼近，而使其误差的模任意小：

$$\left\|\psi - \sum_1^n a_k\psi_k\right\| < \varepsilon, \tag{2.17}$$

则称序列 $\psi_1, \psi_2, \cdots$ 为完备序列.

若上述情况成立,则可用正交归一化序列 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$代替 ψ_k 序列,并写成:

$$\left\|\psi-\sum_1^n b_k\varphi_k\right\|<\varepsilon. \tag{2.18}$$

现在用最佳逼近式 $\sum c_k\varphi_k$ 代替 $\sum b_k\varphi_k$,此处系数 c_k 由(2.12)给出. 此近似式是最佳的,因此有:

$$\left\|\psi-\sum_1^n c_k\varphi_k\right\|<\varepsilon. \tag{2.19}$$

若(2.19)成立,则称级数 $\sum_1^\infty c_k\varphi_k$ 平均收敛于函数 ψ. 平均收敛也称为希尔伯特空间中的强收敛.

将(2.10)代入(2.19),我们得到 $\|\varphi\|<\varepsilon$,因此:

$$\text{当 } n\to\infty \text{ 时,} \quad \|\varphi\|\to 0.$$

对(2.10)应用毕达哥拉斯定理,得到:

$$\|\psi\|^2=\left\|\sum_1^n c_k\varphi_k\right\|^2+\|\varphi\|^2=\sum_1^n c_k^* c_k+\|\varphi\|^2. \tag{2.20}$$

令 n 趋于无穷大,我们得到所谓的完备性关系式:

$$\langle\psi, \psi\rangle=\sum_1^\infty c_k^* c_k. \tag{2.21}$$

若此式对任意函数 ψ 皆成立,则 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 是完备序列,反之亦然.

任意正交函数 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 的完备集称为希尔伯特空间的一组正交基. 展开系数 $c_k=\langle\varphi_k, \psi\rangle$ 称为矢量 ψ 对应于这一组基上的坐标. 它们唯一地确定矢量 ψ,因为二矢量 φ 和 ψ 若具有相同的坐标,则二者之差 $\varphi-\psi$ 的坐标皆为零,因此由(2.21)知,其模为零.

今设 φ 与 ψ 的坐标为 b_k 和 c_k,我们来计算标积 $\langle\varphi, \psi\rangle$.