

量子力学中的 多粒子問題

P. 高姆巴斯著

高等教育出版社

量子力学中的多粒子問題

(理論与解法)

P. 高姆巴斯 著

潘 忠 誠 譯

高 等 教 育 出 版 社

本书系根据苏联外文书籍出版社 (Издательство иностранной литературы) 出版的匈牙利物理学家高姆巴斯 (P. Gombás) 所著的“量子力学中的多粒子问题”的 1952 年俄译本 “Проблема многих частиц в квантовой механике (Теория и методы решения)” 译出的。俄译本系巴拉巴诺娃 (Н. Е. Барабанова) 和卢卡谢夫 (В. Н. Лукашев) 所译, 由斯莫罗金斯基 (Н. А. Смородинский) 校阅。

本书分两篇, 第一篇谈理论, 其中包括各种多粒子体系的理论以及第二次量子化; 第二篇谈解法, 其中详细地叙述了变分法, 自洽场方法, 统计方法等。

本书可供高等学校物理系、化学系作为教学参考书, 科学工作者亦可参考。

量子力学中的多粒子问题

P. 高姆巴斯著

潘惠良译

高等教育出版社出版 北京宣武门外大街 7 号

(北京市书刊出版业营业登记证出字第 254 号)

京华印书局印装 新华书店发行

统一书号 13010·697 开本 850×1168¹/₃₂ 印张 9¹/₁₆

字数 221,000 印数 0002—5,000 定价 (85) 年 1.10

1959 年 12 月第 1 版 1959 年 12 月北京第 1 次印刷

俄譯本校者序

在量子力学方面的一般初等教科书中，只是限于闡述能化爲解一个带电粒子方程的基本問題（类似于氫原子問題），可是用于研究多电子体系之行为的計算方法，却还有很多沒有談及。而同时对这些問題已經做过許多研究，并得到了許多对了解物質构造來說是极其重要的結果。

因此，假如有一本讲解这些問題的书，一方面是比較通俗的，但另一方面又是相当广泛而全面的，这样的书，对广大的物理学家、化学家、科学工作者以及大学生們來讲，似乎是格外有用的。

向苏联讀者推荐的这位知名的匈牙利物理学家 P. 高姆巴斯的譯本，就是滿足上面条件的书，这本书不要求讀者有許多預备知識。

本书分两篇，份量大致相等。

第一篇讲解多粒子体系的普遍理論，内有多电子体系的一般量子力学基础，其中包括了量子統計和一些第二次量子化方法的形式闡述。在这一篇里，最重要的是游离氫分子理論的闡述和氫原子之間的相互作用。这些問題在量子力学教科书中通常是不会涉及到的。

第二篇是闡述理論的一些主要方法。在这里讀者可以熟悉有关多电子体系的具体計算的各种例子。不过，作者並沒有打算詳述这些已有的方法，因为目的（正象作者在开始所提出的）是想把讀者引入这多粒子理論問題中来^①。作为入門的这本书，对苏联

^① 关于原子的計算方法較詳細的闡述，特別是关于 B. A. 福克院士所发展的一种最有效的方法的闡述，讀者可查閱苏联科学院出版的獻給偉大的十月社会主义革命卅周年的論文集内的 B. A. 福克的論文。統計方法极完整的闡述可參閱在以前出版的本书作者的譯本：“Статистическая теория атома”。

讀者無疑是有益的。

И·斯莫洛金斯基

原 序

本书的目的是使讀者能够用最简单的数学工具，并以最简单的形式，来了解現代的多粒子量子論，特別是它的解題方法。这些解法在現代的原子理論的发展上起着很重要的作用。除去有关核結構的問題以外，多粒子理論在确定原子和分子中的能級以及电子分布时会給出特別好的結果。这些方法也被用来解决量子化学問題，并且期待着理論的进一步发展会带来新的重要結果。因此，我觉得，闡述理論如何引入，以及指出这些渊源于多粒子量子論的普遍原理的方法的应用，那是很适宜的。

在写这本书时，我仿照教科书的体裁，力图把問題的实質闡述得尽可能容易理解些，这是为了不仅使研究理論物理学的人，同时也使大学生和在相近領域內首先是实验和技术物理以及化学的領域內工作的科学工作者們能够熟悉理論物理学的这个重要部分。根据这个原因，以及为了有助于独立进行研究活动，对重要問題都做了全面地讲述，使得讀者对它們的解决方法得到非常詳細的概念。讀这本书的必备参考书是有关量子力学的任何一本教科书，量子力学的基本原理讀者是必須知道的。

在浩瀚的量子力学問題之中，問題的选择主要取决于这問題对于解决多粒子問題的方法來說是否具有一定代表性的問題。而在这廣泛的問題之中，中心問題又是确定本征函数和本征值問題。

本书分一、二两篇。

在第一篇中討論了多粒子的一般量子力学理論；在第二篇中簡述了多粒子問題的解法和它的应用。第一篇包括六章。在第一一章中闡述了理論的基本原理，开始是量子力学基础的簡介，其次

就是闡述氫原子和游離氫分子的量子論的主要結論，這些結論對原子序數大的原子理論以及分子理論是必需的。然後闡述量子力學的微擾理論基礎。第二章研究了複體系理論。三和四兩章把普遍理論應用到原子和分子上去。第五章研究大量全同粒子的體系，以及玻色-愛因斯坦和費米-狄拉克的量子統計。做為這章的補充也闡述了光子和電子氣體理論。在第六章中闡述了第二次量子化方法，它在多粒子理論的進一步發展中要用到的。這章比其他幾章困難得多，不過在初讀時可放過它，因為它對了解後文不是必需的。

本書的第二篇由第七、第八、第九三章組成。在第七章中很詳細地研究了求解的變分法，並且指出這個方法在很多例子中的應用。在第八章中導出哈特里的自洽場方法的簡短結論（沒有考慮電子交換），以及福克將這個方法在電子交換的情況下的發展。在第九章中簡述了在含有大量電子的原子中確定電子分布的統計方法。

解決我們所研究的問題時所必需的最重要的數學公式都列在書末的附錄中。

在本書中沒有研究多粒子的相對論理論，以及碰撞理論和正在發展的核理論，因為這些問題超出了本書的範圍；在這裡也沒導出固體理論的任何結果，主要是因為它對多粒子理論的解法不給出任何原則上新的東西，而它本身也只是屬於本書第二篇所研究的方法的應用範圍。

最後我誠懇地感謝我的兩位同事，A. 科恩雅博士，特別是T. A. 霍夫曼博士的極可貴的指示；霍夫曼博士在第六章中以及§14和§16中給了我莫大的幫助。

葛斯巴爾博士、密特年和納拉依為我的插圖亦做了不少的工作。

P. 高姆巴斯

1949年10月於布達佩斯

目 录

俄譯本校者序	vii
原序	viii
緒言	1

第一篇 一般理論

第一章 基本原理	1
§ 1. 首要概念簡介	3
§ 2. 氫原子	8
§ 3. 游離氫分子	20
§ 4. 保守体系的微扰理論	28
第二章 复体系	37
§ 5. 由任何无相互作用的粒子所組成的复体系	37
§ 6. 由无相互作用的全同粒子所組成的复体系	39
§ 7. 由两个全同粒子所組成的复体系的微扰理論	40
§ 8. 自旋	48
§ 9. 由任意数目的全同粒子所組成的复体系的本征函数	55
§ 10. 泡利原理的量子表述	57
第三章 原子	58
§ 11. 引言	58
§ 12. 氦原子	64
§ 13. 电子数为任意的原子	69
§ 14. 哈特里和賴克的原子能量表达式	76
第四章 分子	88
§ 15. 引言	88
§ 16. 游離氫分子	90
§ 17. 氫分子	99
§ 18. 游離氫分子	109
§ 19. 处于基态中的两个氦原子的相互作用	111
§ 20. 小結	112

第五章 大量全同粒子·統計方法	114
§ 21. 量子力学的气体态的几率	114
§ 22. 玻色-爱因斯坦統計	119
§ 23. 费米-狄拉克統計	124
§ 24. 光子气体·在真空中輻射能量分布的計算	127
§ 25. 电子气体	129
第六章 第二次量子化	134
§ 26. 引言和問題的提出	134
§ 27. 对称波函数的量子化	137
§ 28. 反对称波函数的量子化	144
§ 29. 确定矩阵 N 的本征值和总能量	151
§ 30. 結果的討論	155

第二篇 解法

第七章 变分法	158
1. 一般原理	158
§ 31. 变分方程	158
§ 32. 选择变分方程的一般探討和一些简单例子	160
§ 33. 解量子变分問題的最重要方法	165
2. 原子	171
§ 34. 氢原子和类氢离子的基态	171
§ 35. 氢原子和类氢离子的激发态	187
§ 36. 多于两个电子的原子	193
§ 37. 确定任何原子的近似本征函数的斯莱特方法	205
3. 分子	208
§ 38. 一般原理	208
§ 39. 游离氢分子	212
§ 40. 氢分子	214
§ 41. 由相同的原子所构成的双原子分子(电子多于两个)	221
§ 42. 由不同的原子构成的双原子分子	224
4. 微扰理論	226
§ 43. 微扰体系的本征函数和能量的确定	226
§ 44. 用微扰理論計算原子的极化率	233
第八章 “自洽場”方法	236
§ 45. 方法概述	236
§ 46. “自洽場”基本方程的推导	239

§ 47. 研究結果	245
第九章 統計方法	251
§ 48. 引言	251
§ 49. 原子的統計模型	251
§ 50. 微扰理論	262
§ 51. 不相容原理的統計表述	263
附录: 1. 坐标系	267
2. 某些主要积分	273
3. 原子的量子力学平均值 $\overline{r^k}$	274
4. 单中心問題的相互作用的积分	275
5. 分子理論中的某些重要的双极积分	277
参考文献	283

緒 言

原子物理中的多粒子問題，正如同量子物理中的其他許多問題一樣，只能用現代的量子力學來解決。舊的波爾量子論在應用到多粒子問題上是無能為力的，因為對多粒子方面的最簡單問題——在核場中只有兩個電子在運動的氦原子問題——就已經導致了不可克服的困難。用波爾的原子理論不可能得到能夠說明氦原子性質的模型。德布洛依、海森伯、薛定諤和狄拉克建立了量子力學之後，就扭轉了這個局面。由這個在新的基礎上發展着的量子物理就能夠建立起完整的無矛盾的多粒子理論。當然，這裡不可能要求象天文學中已知的多體問題一樣完滿地解決問題。一般只可能解決物理上特殊的和重要的個別問題，然而在這些個別情況下，也要謹慎地處理，並須用巧妙的數學近似。

多粒子理論在薛定諤波動力學的基礎上得到了快速的發展。解決多粒子理論的一般問題可用微擾理論來進行；此時會得到具有根本意義的結果。例如，對於由全同粒子組成的體系（這樣體系在自然界中占有特殊重要的地位）來說，由於這些粒子在原則上是不可分辨的，就導出在經典理論里根本找不到的新的相互作用形式——所謂的粒子交換作用，它對化學鍵的解釋有重要意義。要想得到準確的定量結果不宜用微擾理論，因為在一般情況下用這個方法不能得到很好的收斂結果。

量子力學的重大成就之一是建立了多粒子理論的某些問題（特別是多電子問題）的解決方法，用這些方法還能夠得到定量的結果。在這些方法中，首先值得提出的是變分法，它對輕原子和某些簡單分子可得到極令人滿意的結果。例如，赫列拉斯對氦問題

用这个方法得到的結果与实验完全符合。另一个很重要的方法是自洽場方法，它是由哈特里提出的，而使其更臻于完善的是福克。用这个方法也可以确定电子在重原子中的分布，当然，这样的計算工作是相当艰巨的。对于大量全同粒子体系的其他方法中起着重要作用的是从托馬斯-費米原子統計模型出发的統計方法。在很長時間內这模型由科学家們的改善已成为系統而完善的理論，使它摆脱了原来模型的缺陷，結果它的应用范围就远比托馬斯-費米的原始理論广泛。

除了这些可以說是通常的多粒子量子論之外，由于約丹、泡利、克萊因、魏格納、狄拉克以及海森伯的工作，又产生了与此迥然不同的方法。新的方法是建立在薛定諤标函数 Ψ 的量子化的基础上，因此它叫做第二次量子化方法。当进行第二次量子化时，正象将电磁場量子化得到光量子一样，由場得到粒子。这个考虑到粒子产生和消灭情况的普遍的多粒子理論，对现实的一些理論物理學問題特別是核理論問題有着重大意义。

第一篇 一般理論

第一章 基本原理

§ 1. 首要概念簡介

如果在經典力學中宏觀體系的行为是用普通的運動方程來描述的，那么在波動力學中原子體系的行为就是由薛定諤方程來確定的。對於質量為 m 的粒子，這方程的形式為：

$$\Delta\Psi - \frac{2m}{\hbar^2} U\Psi = -\frac{2im}{\hbar} \frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

式中， Δ 是拉普拉斯算符， U 是粒子的位能， Ψ 是波函數， t 是時間， $\hbar$ 是被 2π 除過的普朗克恒量。這方程亦可寫為如下形式：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

處於方程式左邊括號內的表达式應當看成是作用在函數 Ψ 上的算符。這個算符叫做哈密頓算符，我們用 H 來表示它。用這個寫法薛定諤方程可簡寫成

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t}. \quad (1.1)$$

由粒子的哈密頓函數

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

可形式地得到哈密頓算符 H ，式中的 p_x, p_y, p_z 表示沖量沿相對應的坐標軸的分量。如果分別用算符

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

来代替这些分量,就由函数 H 得到了哈密頓算符

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U.$$

然而这样形式地导出薛定諤方程,是有其深刻的基础和相当大的普遍性的,也就是說,这种做法不仅仅对单个粒子是正确的,就是对具有任意数目粒子的体系也是正确的。

我們来研究任意一个具有直角笛卡尔坐标 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 和对应的冲量分量 $p_1, p_2, \dots, p_f$ 的粒子的复体系。这个体系的哈密頓算符是将哈密頓函数 $H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f; t)$ 中的冲量分量用相对应的算符

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}$$

形式地替換而得到。这样,就得到体系的哈密頓算符:

$$H = H \left(q_1, q_2, \dots, q_f; \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}; t \right), \quad (1.2)$$

用此算符,薛定諤方程就可写成(1.1)的形式:

只要哈密頓函数是“对称”的,也就是說,如果遇到乘积,例如 qp^2 ,就用对称形式 pqp 或者 $(qp^2 + p^2q)/2$ 等等来代換(例如,参考[1]),則象这样形式地推导哈密頓算符和薛定諤方程,不仅对直角笛卡尔坐标系是正确的,而且在广义坐标情况下亦是正确的。

如果在含時間的薛定諤方程(1.1)中把函数 Ψ 写成

$$\Psi = \psi e^{-i(\hbar)Et}, \quad (1.3)$$

式中, E 是体系的能量, ψ 是只与坐标有关的函数,就可得到与時間无关的方程:

$$H\psi = E\psi, \quad (1.4)$$

它仅仅以坐标做为独立变数。这个与時間无关的薛定諤方程决定体系的稳定状态。

体系的物理性質可用波函数 Ψ 計算出来。例如, $\Psi^* \Psi d\tau$ 就

确定体系位于 f 維組态空間的元区域 $d\tau$ 內的几率。由于体系必定处于整个組态空間之內，因之就有

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1, \quad (1.5)$$

这里是遍及整个組态空間积分。由 Ψ 的这种解釋可知， Ψ 在整个空間內應該是連續和有限的函数，此外，在无穷远处， Ψ 应減小得很快，以使条件(1.5)得到滿足。

在方程(1.4)的所有解当中，我們只研究滿足上面条件的解。它們仅当能量 E 有某些确定值时存在，这些值就称做能量本征值。对应于这些本征值的方程(1.4)的解称做本征函数。如果某个本征值仅轄有一个本征函数，就认为这样的本征值是单一的，而对应的态就称做非簡并态。如果一个本征值轄有 n 个綫性无关的函数，则这样本征值就称做 n 重的，而对应的态就称做 n 重簡并态。本征值既可以是分立的序列，也可以連續地分布。这样，我們就相应地說本征值的分立譜，或是連續譜。在这里，我們只限于研究本征值的分立譜。

方程(1.4)的解构成了正交函数系。这意思說，这个系中的任意两个属于不同本征值的函数 ψ_i 和 ψ_k 滿足正交条件

$$\int \psi_i^* \psi_k d\tau = 0. \quad (1.6)$$

因为薛定諤方程(1.4)是綫性的，并且是齐次的，故本征函数都有一常数因子不能确定，但我們总是选择这个因子使之本征函数滿足归一化条件。因之，可以設本征函数总是归一化的，也就是說，可以使本征函数滿足与(1.5)等效的条件：

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1. \quad (1.7)$$

以后我們假定本征函数永远是归一化的。

全部本征函数的集合构成所謂完整正交系。这就意味着，任

何一个满足与本征函数相同的边界条件的函数 F 皆可以表示成如下的級数形式:

$$F = \sum_n a_n \psi_n. \quad (1.8)$$

注意正交条件, 就得到系数值:

$$a_n = \int \psi_n^* F d\tau. \quad (1.9)$$

在本征函数的連續譜的情況下, 級数(1.8)需要換成积分。

因为与時間有关的薛定諤方程是綫性的, 所以这方程的普遍解可表示为如下形式:

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n e^{-(i/\hbar)E_n t}. \quad (1.10)$$

由于归一化条件(1.5)、(1.7)和正交条件(1.6), 系数 c_n 就該满足条件

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

量 $|c_n|^2$ 表示体系处于能量为 E_n 的态的几率。如果体系处于能量为 E_k 的稳定态中, 則 $|c_k|^2 = 1$, 而所有其余的 $c_n = 0$; 在此情況下,

$$\Psi = \psi_k e^{-(i/\hbar)E_k t}. \quad (1.11)$$

在量子力学中物理量是用算符表示的。例如, 能量是用算符 $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$ 表示的, 而冲量分量 p_i 是用算符 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ 表示的。仅依赖于坐标的函数就是把这个函数乘上去时的算符。算符的本征值构成对应于該算符的物理量的值的集合, 物理量值是在測量时得到的。

在态 Ψ 中, 用算符 L 所表示的物理量的平均值(或称为数学期待值)由下面公式表达:

$$\bar{L} = \int \Psi^* L \Psi d\tau. \quad (1.12)$$

例如, 冲量分量 p_i 的平均值等于

$$\bar{p}_i = \frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial q_i} d\tau.$$

质量为 m 的粒子的动能和位能的平均值为:

$$\bar{E}_\kappa = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^* \Delta \Psi d\tau, \quad \bar{E}_\Pi = \int \Psi^* U \Psi d\tau.$$

总能量的平均值等于

$$\bar{E} = -\frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau.$$

用算符代表物理量是量子力学的基本原理之一。薛定谔方程的论断就是依此为据的, 起初这方程只是形式地导出。

如果以 Ψ_k 和 Ψ_l 分别表示体系的第 k 和第 l 稳定态的本征函数, 并把在 (1.12) 中的 Ψ^* 和 Ψ 换成 Ψ_k^* 和 Ψ_l , 就得到矩阵元素的普遍形式:

$$L_{kl} = \int \Psi_k^* L \Psi_l d\tau.$$

这个表达式确定了量 L 的矩阵表象。

由第 l 稳定态跃迁到第 k 稳定态的原子偶极辐射的强度和偏振, 由下面的矩阵元素所表征:

$$r_{kl} = \int \Psi_k^* \sum_j \mathbf{r}_j \Psi_l d\tau = e^{-(i/\hbar)(E_l - E_k)t} \int \Psi_k^* \sum_j \mathbf{r}_j \Psi_l d\tau, \quad (1.13)$$

这里是对原子中的全部电子求和, 而以 $\mathbf{r}_j$ 表示第 j 个电子的矢径。 r_{kl} 的分量是三个矩阵元素 x_{kl}, y_{kl}, z_{kl} , 这三个元素是在 r_{kl} 的公式 (1.13) 中将矢径 $\mathbf{r}_j$ 换成对应的分量 x, y, z 得到的。由第 l 态跃迁到第 k 态的几率如下所示:

$$A_{kl} = \frac{4e_0^2}{3\hbar c^3} \omega^3 |\mathbf{r}_{kl}|^2 = \frac{4e_0^2}{3\hbar c^3} \omega^3 (|x_{kl}|^2 + |y_{kl}|^2 + |z_{kl}|^2), \quad (1.14)$$

式中, ω 是由第 l 态往第 k 态跃迁的辐射频率, c 是光速。如果