量子力学

下册

〔法〕J. 萨尔蒙 A. 日瓦特 著

科学出版社

量子力学 下册

版社

量子力学

下册

〔法〕J. 萨尔蒙　A. 日瓦特 著

顾世杰 译

戴俊杰　喀兴林 校

科学出版社

内 容 简 介

本书阐述量子力学的基本概念和方法，原书共分两册．上册从复习经典力学开始，介绍了算符、波函数和测不准关系等基本概念．接着详细地讨论了薛定谔方程及其在氢原子、谐振子、核物理研究中的应用．下册介绍微扰论等近似计算方法和相对论量子力学．

本书的特点是说理清晰，公式推导十分详尽，适合理工科院校和师范院校作为教材或参考书，也可供有关工程技术人员参考．

J. Salmon A. Gervat

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Tome II

Masson, 1967

量 子 力 学

下 册

〔法〕J. 萨尔蒙 A. 日瓦特 著

顾世杰 译

戴俊杰 喀兴林 校

责任编辑 陈菊华

科 学 出 版 社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年9月第一版 开本：787×1092 1/32

1981年9月第一次印刷 印张：7 5/8

印数：0001—9,620 字数：172,000

统一书号：13031·1643

本社书号：2251·13—3

定价： 1.20 元

目　　录

第一章　解薛定谔方程的近似方法

§1　数 学 复 习

在研究薛定谔方程的解法以前，我们先扼要回顾一下经常用到的一些数学概念.

1.1　矩　　阵

在给出矩阵的定义以前，我们要指出，这种数学实体在坐标变换理论中是非常自然地引入的.

设 x_1, x_2 是平面上某一点 M 的直角坐标. 使轴 $\overrightarrow{Ox_1}$, $\overrightarrow{Ox_2}$ 绕原点作一转角为 α 的转动 R_α，把它们变到 $\overrightarrow{Ox'_1}$, $\overrightarrow{Ox'_2}$ 上. 在新的坐标系中，M 点的坐标变成

$$x'_1 = x_1\cos\alpha + x_2\sin\alpha,$$

$$x'_2 = -x_1\sin\alpha + x_2\cos\alpha.$$

用简略记号，可写成

$$x'_l = \sum_j b_{lj}x_j, \tag{1.1}$$

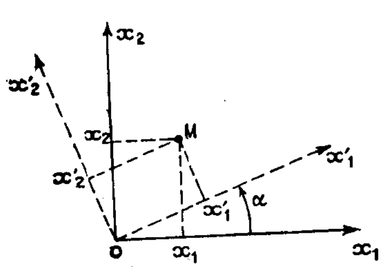

图 1

i 和 l 取值 1 和 2，而

$$b_{11}=\cos\alpha,\qquad b_{12}=\sin\alpha,$$

$$b_{21}=-\sin\alpha,\quad b_{22}=\cos\alpha.$$

再作一次转角为 β 的转动 R_β. 轴 $\overrightarrow{Ox'_1}$, $\overrightarrow{Ox'_2}$ 变成 $\overrightarrow{Ox''_1}$, $\overrightarrow{Ox''_2}$. 在这新的坐标系中，M 点的坐标与 x'_1 和 x'_2 之间的联系有一个类似 (1.1) 式的关系式：

$$x''_i=\sum_l a_{il}x'_l. \tag{1.2}$$

如果使 $(\overrightarrow{Ox_1}, \overrightarrow{Ox_2})$ 转动 $\alpha+\beta$ 角，也能达到 $(\overrightarrow{Ox''_1}, \overrightarrow{Ox''_2})$。这就得到

$$x''_i=\sum_j M_{ij}x_j. \tag{1.3}$$

但从 (1.1) 和 (1.2) 式导出

$$x''_i=\sum_l a_{il}\sum_j b_{lj}x_j \tag{1.4a}$$

$$=\sum_j\left(\sum_l a_{il}\,b_{lj}\right)x_j. \tag{1.4b}$$

从 (1.3) 和 (1.4b) 式导出

$$M_{ij}=\sum_l a_{il}\,b_{lj}. \tag{1.5}$$

对每一个转动 R_α，就有一个实体 b_{ij} 与其相联系，它由四个"分量" (b_{11}、b_{12}、b_{21}、b_{22}) 构成，使与两个转动的乘积 $R_\alpha R_\beta$ 相联系的实体由 (1.5) 式给出. 我们把这种实体叫做"矩阵". 下面给出矩阵的更一般的定义.

a) 定义　　考察一个与两个指标 ij 有关的量 a_{ij} 的集合 $\{a\}$, i 可以从 1 变到 m, j 可以从 1 变到 n, 把这些量排列成一个 m 行 n 列的表来表示这些量的集合：

$$
\begin{pmatrix}
a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\
a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{mn}
\end{pmatrix}. \tag{1.6}
$$

如果 $n=m$,矩阵就是方阵. 以后我们将只考虑这类矩阵.指标 i 是指元 a_{ij} 所处的行,j 确定列. 考察其它一些集合 b_{ij},c_{ij},$\cdots$等等. 从集合 a_{ij} 和 b_{ij} 出发,用关系式

$$a_{ij}+b_{ij}=S_{ij} \tag{1.7}$$

定义一个新的集合,把这种运算叫做矩阵的加法. 这个关系式还可以记作

$$\{a\}+\{b\}=\{S\}.$$

从 a_{ij} 和 b_{ij} 出发,利用

$$\sum_{l} a_{il}\, b_{lj}=M_{ij} \tag{1.8}$$

定义 M_{ij} 的运算叫做矩阵的乘法. 这也可写成

$$\{a\}\{b\}=\{M\}.$$

根据定义,服从(1.7)和(1.8)式定义的加法和乘法规则的各种集合 $\{a\}$、$\{b\}$,都叫做矩阵. 量 a_{ij} 是"矩阵元",有时也用 $\{a\}_{ij}$ 或 $(a)_{ij}$ 表示矩阵元.

b) 矩阵的某些性质 从定义可推导出下面一些性质:

$$\{a\}(\{b\}+\{c\})=\{a\}\{b\}+\{a\}\{c\} \tag{1.9}$$

(加法分配律),

$$\{a\}[\{b\}\{c\}]=[\{a\}\{b\}]\{c\} \tag{1.10}$$

(结合律),

通常 $\{a\}\{b\}\neq\{b\}\{a\}$ (不可交换性).

如果矩阵的所有矩阵元全为零,这种矩阵称为零矩阵,并用 $\{0\}$ 来标记. 由此推出

$$\{0\}\{a\}=\{a\}\{0\}=\{0\},\ \{a\}\text{ 是任意的.} \tag{1.11}$$

如果用 $\{1\}$ 表示的矩阵满足下列关系式:

$$\{1\}\{a\}=\{a\}=\{a\}\{1\},\quad \{a\}\text{ 是任意的,} \tag{1.12}$$

$\{1\}$ 就叫做单位矩阵. 利用 (1.8) 式可推出

$$\{1\}_{ij}=\delta_{ij}.$$

利用关系式

$$\{a\}\{a\}^{-1}=\{1\}=\{a\}^{-1}\{a\}, \tag{1.13}$$

定义矩阵 $\{a\}$ 的逆矩阵 $\{a\}^{-1}$. 这种逆矩阵不总是存在的. 如果对一矩阵,其逆矩阵存在,就说这矩阵是非奇异的.

矩阵 $\{a\}$ 的共轭矩阵 $\{a\}^+$ 是由下式定义:

$$\{a\}^+_{ij}=\{a\}^*_{ji}, \tag{1.14}$$

即共轭矩阵的矩阵元是从原矩阵元的两个指标作置换后取复共轭而得到的.

如果一个矩阵与它的共轭矩阵全同,即

$$\{a\}=\{a\}^+, \tag{1.15}$$

就说它是厄密的. 如果矩阵 $\{a\}$ 满足关系式

$$\{a\}\{a\}^+=\{1\}=\{a\}^+\{a\}, \tag{1.16}$$

那么 $\{a\}$ 就叫么正矩阵. 根据 (1.16) 和 (1.13) 式知,么正矩阵满足

$$\{a\}^{-1}=\{a\}^+. \tag{1.17}$$

c) 矩阵与算符 我们要证明,每个算符 $\hat{\Omega}$ 都可以与一些矩阵元 Ω_{ij} 相联系.

考察一个算符 $\hat{\Omega}$ 和一完备函数组 $\varphi_1(\boldsymbol{r}),\ \varphi_2(\boldsymbol{r}),\ \cdots,\ \varphi_i(\boldsymbol{r})$,这完备函数组是正交归一的, 能展开所有我们要考虑的 $\boldsymbol{r}$ 的函数.

作为特例,我们把 $\hat{\Omega}$ 作用在 φ_i 上所得到的函数 $(\hat{\Omega}\varphi_i)$ 展开为

$$\hat{\Omega}\varphi_i=\sum_j \Omega_{ji}\varphi_j. \tag{1.18}$$

在等式两边乘以 $\varphi_l^* \underline{dr}$ 并积分，可得系数 Ω_{ji} 的表示式

$$\int \varphi_l^* \hat{\Omega} \varphi_i \underline{dr} = \sum_j \Omega_{ji} \int \varphi_l^* \varphi_j \underline{dr} = \sum_j \Omega_{ji} \delta_{lj} = \Omega_{li},$$

$\int \varphi_l^* \hat{\Omega} \varphi_i \underline{dr}$ 可记成 $\langle \varphi_l | \hat{\Omega} | \varphi_i \rangle$，或有时记成 $\langle l | \hat{\Omega} | i \rangle$. 因而

$$\Omega_{li} = \langle \varphi_l | \hat{\Omega} | \varphi_i \rangle.$$

由有关 Ω_{ij} 的知识，使得我们可以利用(1.18)式算出 $\hat{\Omega}$ 对一个函数 φ_i 的作用.

我们也可以使 $\hat{\Omega}$ 作用在 φ_i 以外的函数 ψ 上，先把 ψ 作如下展开：

$$\psi = \sum_m a_m \varphi_m,$$

于是得到

$$\hat{\Omega}\psi = \sum_m a_m \hat{\Omega} \varphi_m = \sum_m a_m \sum_j \Omega_{jm} \varphi_j.$$

若 $\hat{G}$ 是第二个算符，量 G_{ij} 为

$$G_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{G} | \varphi_j \rangle,$$

就有

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_j G_{ji} \varphi_j. \tag{1.19}$$

作出两算符的乘积 $\hat{G}\hat{\Omega}$，并用两种方法计算 $\hat{G}\hat{\Omega}\varphi_i$. 首先有

$$\begin{aligned}\hat{G}\hat{\Omega}\varphi_i = \hat{G} \sum_j \Omega_{ji} \varphi_j = \sum_j \Omega_{ji} \hat{G} \varphi_j &= \sum_{jl} \Omega_{ji} G_{lj} \varphi_l \\ &= \sum_{jl} G_{lj} \Omega_{ji} \varphi_l.\end{aligned}$$

其次又有

$$\hat{G}\hat{\Omega}\varphi_i = \sum_l (G\Omega)_{li}\varphi_l.$$

因而我们得到

$$\boxed{(G\Omega)_{li} = \sum_j G_{lj}\Omega_{ji}.} \tag{1.20}$$

同样,量

$$(G+\Omega)_{li} = \langle\varphi_l|\hat{G}+\hat{\Omega}|\varphi_i\rangle = \langle\varphi_l|\hat{G}|\varphi_i\rangle + \langle\varphi_l|\hat{\Omega}|\varphi_i\rangle$$

明显地满足

$$(G+\Omega)_{ij} = G_{ij} + \Omega_{ij}. \tag{1.21}$$

从这里我们发现，根据矩阵的定义，Ω_{ij} 和 G_{ij} 应叫做矩阵元. 因为根据(1.20)和(1.21)式，它们服从规则(1.8)和(1.7)式.

选定一完备函数组 φ_i,就可使每一算符 $\hat{\Omega}$ 与一矩阵相联系

$$\Omega_{ij} = \langle i|\hat{\Omega}|j\rangle = \langle\varphi_i|\hat{\Omega}|\varphi_j\rangle.$$

完备函数组的选择是任意的,然而,某些"基"使矩阵的形状特别简洁.

选择算符 $\hat{\Omega}$ 的本征函数组为

$$\hat{\Omega}\varphi_i = \omega_i\varphi_i,$$

这时显然有

$$\Omega_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{\Omega}|\varphi_j\rangle = \omega_j\delta_{ij}.$$

非对角项 ($i \neq j$) 等于零，这种矩阵称为对角矩阵. 对角元 (Ω_{ii}) 就是本征值 ω_i. 反之,如果一矩阵是对角的，对角元就是与这矩阵相联系的算符的本征值. 因为关系式

$$\Omega_{lm} = \Omega_{mm}\delta_{lm},$$

导致

$$\hat{\Omega}\psi_m = \sum_l \Omega_{lm}\psi_l = \sum_l \Omega_{mm}\delta_{lm}\psi_l = \Omega_{mm}\psi_m,$$

Ω_{mm} 和 ψ_m 正好就是算符 $\hat{\Omega}$ 的本征值和本征函数. 因此，求解算符 $\hat{\Omega}$ 的本征值方程，或寻求使矩阵 $\{\Omega\}$ 对角化的基，二者是等价运算.

在着手"对角化"以前，先来考察当基变换时，一个矩阵是怎样变换的.

d）基的变换　可用一个矩阵 $\{S\}$ 来定义基的变换，于是

$$\varphi'_i = \sum_j S_{ji}\varphi_j. \tag{1.22}$$

这样就从 φ_i 组成的基过渡到以 φ'_i 定义的基. 我们要求两个集合 φ'_i 和 φ_i 是正交归一的，即

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \underline{dr} = \delta_{ij}, \qquad \int \varphi_i'^* \varphi'_j \underline{dr} = \delta_{ij}.$$

在关系式 (1.22) 两边乘以 $\varphi_l'^*$ 并积分，得到

$$\delta_{il} = \sum_j \int S_{ji}\varphi_j \sum_m S_{ml}^*\varphi_m^* \underline{dr} = \sum_{jm} S_{ml}^* S_{ji}\delta_{mj},$$

即

$$\sum_j S_{jl}^* S_{ji} = \delta_{il},$$

但根据定义

$$S_{jl}^* = \{S\}_{lj}^+,$$

由此得到

$$\sum_j \{S\}_{lj}^+\{S\}_{ji} = \{S^+S\}_{li} = \delta_{li},$$

因而可写成

$$\{S\}^+\{S\} = \{1\}.$$

同样，用 φ_i 乘与 (1.22) 式共轭的方程并积分，得到

$$\{S\}\{S\}^+ = \{1\}. \tag{1.23}$$

由此推出

$$\{S\}^{+} = \{S\}^{-1}. \tag{1.24}$$

因而,表示基的变换的矩阵是么正矩阵,即

$$\{S\}^{+}\{S\} = \{S\}\{S\}^{+} = \{1\}. \tag{1.25}$$

用新的基来表示,矩阵 $\{\Omega\}$ 变成

$$\{\Omega\}'_{il} = \langle\varphi'_i|\hat{\Omega}|\varphi_l'\rangle = \int \sum_j S^*_{ji}\varphi^*_j\hat{\Omega}\sum_m S_{ml}\varphi_m d\underline{r}$$

$$= \sum_{jm} S^*_{ji}\Omega_{jm}S_{ml} = \sum_{jm}\{S\}^+_{ij}\Omega_{jm}S_{ml} = \{S^+\Omega S\}_{il}.$$

因而

$$\{\Omega'\} = \{S\}^+\{\Omega\}\{S\}, \tag{1.26}$$

或按照 (1.24) 式,还可写成

$$\{\Omega'\} = \{S\}^{-1}\{\Omega\}\{S\}.$$

我们说 $\{\Omega'\}$ 是 $\{\Omega\}$ 通过矩阵 $\{S\}$ 变换所得的矩阵.有时也说 $\{\Omega\}'$ 和 $\{\Omega\}$ 是相似的,或等价的.

e) 对角化　假设给定正交归一完备函数组 φ_i,让我们组成矩阵 Ω_{ij}. 现在我们寻求一个新的基 φ'_i,使得变换后的矩阵 $\{\Omega'\}$ 的非对角元 $\Omega'_{ij}(i \neq j)$ 为零. 人们就说这样的基使该矩阵"对角化". 新的矩阵将是

$$\{\Omega'\} = \{S\}^+\{\Omega\}\{S\}, \tag{1.27}$$

在对角化之后有

$$\{\Omega'\}_{lj} = \Omega'_{jj}\delta_{lj}.$$

用 $\{S\}$ 乘 (1.27) 式,并利用 (1.25) 式,得到

$$\{S\}\{\Omega'\} = \{S\}\{S^+\}\{\Omega\}\{S\} = \{\Omega\}\{S\},$$

或

$$(S\Omega')_{ij} = \sum_l S_{il}\Omega'_{lj} = \sum_l \Omega_{il}S_{lj},$$

移项后得到

$$\sum_l (\Omega_{il}S_{lj} - \Omega'_{jj}\delta_{lj}S_{il}) = 0.$$

这可以写成

$$\sum_l (\Omega_{il}S_{lj} - \Omega'_{jj}S_{ij}) = 0, \tag{1.28}$$

或

$$\sum_l (\Omega_{il} - \Omega'_{jj}\delta_{il})S_{lj} = 0.$$

可以看出，这是一个 S_{lj} 的齐次线性方程组. 固定 j,并令 i 从 1 变到 n,(1.28) 式可以写成

$$\left.\begin{array}{llll} (\Omega_{11}-\Omega'_{jj})S_{1j}+ & \Omega_{12}S_{2j}+\cdots+ & & \Omega_{1n}S_{nj}=0 \\ \Omega_{21}S_{1j}+ & (\Omega_{22}-\Omega'_{jj})S_{2j}+\cdots+ & & \Omega_{2n}S_{nj}=0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & & \\ \Omega_{n1}S_{1j}+ & \Omega_{n2}S_{2j}+\cdots+ & & (\Omega_{nn}-\Omega'_{jj})S_{nj}=0 \end{array}\right\}. \tag{1.29}$$

要使 S_{ij} 存在非零的解,只有当 S_{ij} 的系数行列式等于零,即

$$\begin{vmatrix} \Omega_{11}-\Omega'_{jj} & \Omega_{12} & \Omega_{13} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22}-\Omega'_{jj} & \Omega_{23} & \cdots & \Omega_{2n} \\ \Omega_{31} & \Omega_{32} & \Omega_{33}-\Omega'_{ij} & \cdots & \Omega_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_{n1} & \Omega_{n2} & \Omega_{n3} & \cdots & \Omega_{nn}-\Omega'_{ij} \end{vmatrix} = 0 \tag{1.30}$$

这一方程的解就给出矩阵元 Ω'_{jj}，知道 Ω'_{jj} 之后就可解 (1.29) 式而算出 S_{ij}.

从变换矩阵元 S_{ij} 又能得到所要求的使矩阵 $\{\Omega\}$ 对角化的函数

$$\varphi'_j = \sum_i S_{ij}\varphi_i.$$

f) 部分矩阵　从完备函数组 φ_i 中分离出 n 个函数，

为明确起见，我们分离出 φ_3，φ_4 和 φ_5. 仅仅由这样分离出的若干个函数所构成的矩阵元，组成一个如图 2 所示的正方表，其中心处于对角线上，这个表叫做"部分矩阵". 这是矩阵的一"部分"，并不一定是一个矩阵，因为用 φ_i $(i=3, 4, 5)$ 组成的两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的部分矩阵与乘积 $\hat{A}\hat{B}$ 的部分矩阵间的关系并不如 (1.8) 式所要求的那样满足

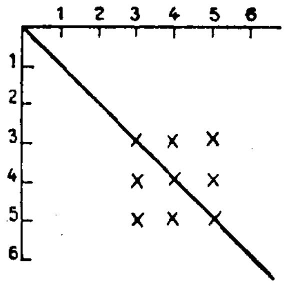

图 2

$$(AB)_{ij}=\sum_{l} A_{il}B_{lj},$$

$$(i,l,j=3,4,5) \qquad (1.31)$$

仅当允许"l"取 (3, 4, 5) 以外的值时，关系式 (1.31) 才是正确的. 然而，如果对于 $l\neq 3, 4, 5$ 的 A_{il} 或 B_{lj} 是零的话，关系式 (1.31) 依旧是正确的.

附注 如果 φ_3，φ_4 和 φ_5 是属于算符 $\hat{\Omega}$ 的一个三度简并本征值 ω 的三个本征函数，并且 $\hat{A}$ 或 $\hat{B}$ 与 $\hat{\Omega}$ 是对易的，那么上述对于 $l\neq 3, 4, 5$ 的 A_{il} 或 B_{lj} 等于零的条件就实现了. 事实上，因为从

$$\hat{\Omega}\hat{A}=\hat{A}\hat{\Omega}$$

和

$$\Omega\varphi_i=\omega\varphi_i, \quad (i=3, 4, 5)$$

可得到

$$\hat{\Omega}\hat{A}\varphi_i=\hat{A}\hat{\Omega}\varphi_i=\hat{A}\omega\varphi_i=\omega\hat{A}\varphi_i.$$

从等式的第一式和最后一式可以看出，$\hat{A}\varphi_i$ 也是 $\hat{\Omega}$ 的一个本征函数，对应的本征值也是 ω. 因而 $\hat{A}\varphi_i$ 是 φ_3，φ_4，φ_5 的线性组合.

$$\hat{A}\varphi_i=a_3\varphi_3+a_4\varphi_4+a_5\varphi_5. \quad (i=3, 4, 5) \quad (1.32)$$