

刘希明 编著

# 高等 量子力学

山东科学技术出版社 [www.lkj.com.cn](http://www.lkj.com.cn)

# 高等量子力学

刘希明 编著

山东科学技术出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

高等量子力学/刘希明编著. —济南: 山东科学技术出版社, 2002. 10

ISBN 7-5331-3215-7

I. 高... II. 刘... III. 量子力学 IV. 0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 047957 号

## 高等量子力学

刘希明 编著

---

**出版者: 山东科学技术出版社**

地址: 济南市玉函路 16 号

邮编: 250002 电话: (0531)2065109

网址: www.lkj.com.cn

电子邮件: sdkj@jn-public.sd.cninfo.net

**发行者: 山东科学技术出版社**

地址: 济南市玉函路 16 号

邮编: 250002 电话: (0531)2020432

**印刷者: 山东新华印刷厂潍坊厂**

地址: 潍坊市潍州路 753 号

邮编: 261041 电话: (0536)8236911

---

开本: 850mm × 1168mm 1/32

印张: 14

字数: 300 千

版次: 2002 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

---

ISBN 7-5331-3215-7

0·105

定价: 25.00 元

# 前 言

20 世纪初到 20 年代中期建立起来的量子力学发展到今天已经相当成熟。作为现代物理学的理论基础,其应用范围逐步扩展到如凝聚态物理、粒子物理、原子核物理、天体物理、激光物理、量子化学、量子信息等领域。量子力学的基本原理、基本概念与基本方法也得到进一步发展与完善。掌握量子力学是物理学工作者从事现代物理学研究必须具备的基本素质。

量子力学是物理学专业及相关专业的一门重要基础理论课程。虽然高等量子力学与量子力学之间没有本质上的严格区别,但作为量子力学的后续课,高等量子力学通常是以本科生量子力学基本内容为起点展开讨论的,目的在于进一步加强基础理论与掌握基本方法。高等量子力学主要包括量子力学基本原理、运动方程与绘景、时空对称性及守恒定律、全同粒子的二次量子化方法、量子散射形式理论、电磁场的量子化及相互作用、相对论性量子力学等基本内容。结合多年教学经验,考虑到学习时的需要,本书对这些基本内容做了必要的取舍与组织安排。例如:第一章作为全书的基础,扩充了对态矢量空间和狄拉克符号数学结构的论述,着重讨论了表象理论及表象变换,并分别详细讨论了坐标、动量、角动量和谐振子表象等相关内容,为进一步学习其他内容打下良好的基础;第二章讨论不同绘景时间演化方程时,由演化算

符的矩阵元出发引入路径积分的基本概念，进而讨论路径积分的计算方法及简单运用。在用数学语言表述物理问题时，不过分追求数学上的严密与完整，但数学推导和计算都尽可能详细明确，以避免某些晦涩难懂的数学造成对物理概念理解的困难，目的是使读者能够对量子力学的基本内容、基本方法有更深刻的理解与掌握。

学习的目的在于应用。在深刻透彻掌握基本理论和基本方法的前提下，例题与习题是学习的一个重要环节。为此书中每章都列举了一些具有代表性的例题并给出详细解答，书末给出了一系列与正文内容紧密配合的习题，其中有些是准确理解正文内容所必需的，有些则是对基本内容的加深或进一步扩充，可供使用者选用，以加深对基本概念的理解并提高对基本方法的运用能力。

在本书编写过程中，得到许多同行专家的指教、关心与帮助，在此表示衷心感谢。特别感谢余寿绵、陈鄂生两位教授，作者曾先后聆听两位教授的高等量子力学授课，他们严谨的治学态度、丰富的授课内容让作者受益匪浅。作者感谢多年来在山东大学学习过该课程的研究生，他们对本课程的建议使作者深受启发。本书也得到山东大学研究生院、教务处的资助，在此一并表示感谢。

由于作者水平所限，本书错漏或不妥之处定会很多，诚望批评指教。

刘希明

# 目 录

第一章 量子力学的一般描述.....	1
§ 1.1 态矢量和力学量算符.....	1
1.1.1 态矢量.....	2
1.1.2 Dirac 符号.....	2
1.1.3 力学量算符.....	5
1.1.4 几种重要的算符.....	11
1.1.5 算符的本征矢与本征值.....	13
1.1.6 不确定性关系.....	15
§ 1.2 表象及表象变换.....	17
1.2.1 态矢量的表象表示.....	17
1.2.2 力学量算符的矩阵表示.....	18
1.2.3 坐标表象与动量表象.....	22
1.2.4 表象变换.....	28
§ 1.3 一维谐振子.....	35
1.3.1 能量的本征值与本征态.....	35
1.3.2 坐标表象中的波函数.....	42
§ 1.4 角动量算符与角动量的耦合.....	46
1.4.1 角动量算符的本征值.....	47
1.4.2 轨道角动量本征态.....	55
1.4.3 两个角动量合成的矢量耦合系数.....	57
1.4.4 三个角动量合成的矢量耦合系数.....	76
§ 1.5 密度矩阵.....	80

1.5.1 纯态与混合态 .....	81
1.5.2 密度算符 .....	82
1.5.3 电子极化密度算符 .....	90
<b>第二章 运动方程与路径积分 .....</b>	<b>93</b>
<b>§ 2.1 运动方程 .....</b>	<b>93</b>
2.1.1 薛定谔绘景中的态矢与力学量 .....	93
2.1.2 海森堡绘景 .....	99
<b>§ 2.2 相互作用绘景与含时间的微扰方法 .....</b>	<b>110</b>
2.2.1 相互作用绘景 .....	111
2.2.2 含时间的微扰展开 戴逊(Dyson)方程 .....	117
2.2.3 跃迁振幅和跃迁概率 .....	120
<b>§ 2.3 传播函数与路径积分 .....</b>	<b>128</b>
2.3.1 传播函数 .....	129
2.3.2 传播函数满足的方程 .....	130
2.3.3 传播函数的路径积分公式 .....	133
2.3.4 路径积分的计算 .....	137
<b>§ 2.4 路径积分量子化 .....</b>	<b>148</b>
<b>第三章 对称性理论 .....</b>	<b>152</b>
<b>§ 3.1 量子力学中的对称性 .....</b>	<b>152</b>
3.1.1 态矢量和力学量算符变换的一般讨论 .....	152
3.1.2 对称性的物理效应 .....	154
<b>§ 3.2 空间平移变换 .....</b>	<b>157</b>
3.2.1 空间平移变换与动量守恒 .....	157
3.2.2 有初位移的谐振子 .....	161
<b>§ 3.3 谐振子相干态 .....</b>	<b>164</b>
3.3.1 相干态的定义 .....	164
3.3.2 相干态是最小不确定态 .....	170

---

3.3.3	相干态随时间变化的稳定性	171
3.3.4	相干态表象	173
3.3.5	相干态的相位	176
§ 3.4	空间转动变换	179
3.4.1	空间转动变换	179
3.4.2	转动矩阵	182
3.4.3	对称陀螺的自由运动	186
3.4.4	转动不变性与角动量守恒	189
§ 3.5	转动的表示 $D$ 矩阵	189
3.5.1	转动矩阵的表达式	189
3.5.2	转动矩阵的耦合	196
3.5.3	转动矩阵的性质	198
§ 3.6	波函数的转动变换	203
3.6.1	标量波函数	203
3.6.2	球谐函数	204
3.6.3	旋量波函数	206
§ 3.7	张量算符	208
3.7.1	不可约张量算符	208
3.7.2	维格纳—埃卡(Wigner-Eckart)定理	212
3.7.3	不可约张量算符的直积及矩阵元	219
§ 3.8	空间反演和宇称	223
3.8.1	空间反演变换	224
3.8.2	力学量算符的空间反演变换	225
3.8.3	空间反演不变性与宇称守恒	228
§ 3.9	时间反演变换	229
3.9.1	时间反演变换	230
3.9.2	时间反演变换算符的具体形式	234
3.9.3	克雷末斯兼并	238



<b>第四章 二次量子化理论</b> .....	240
<b>§ 4.1 全同粒子系统</b> .....	240
4.1.1 全同粒子系统的态矢量 .....	241
4.1.2 对称与反对称的态矢量 .....	243
<b>§ 4.2 玻色子系统的二次量子化</b> .....	244
4.2.1 占有数表象 产生与消灭算符 .....	244
4.2.2 坐标表象(福克空间) .....	247
4.2.3 力学量算符的表示 .....	252
4.2.4 运动方程 .....	259
<b>§ 4.3 费米子系统的二次量子化</b> .....	261
4.3.1 占有数表象 产生与消灭算符 .....	262
4.3.2 力学量算符的表示 .....	265
4.3.3 电子气的基态 .....	268
<b>§ 4.4 哈特里—福克方法</b> .....	278
4.4.1 变分原理 .....	278
4.4.2 哈特里—福克方程 .....	280
4.4.3 坐标表象中的哈特里—福克方程 .....	281
4.4.4 哈特里—福克方程的物理意义 .....	284
<b>第五章 散射的量子理论</b> .....	286
<b>§ 5.1 弹性散射的形式理论</b> .....	286
5.1.1 势散射的李普曼—许温格(Lippmann-Schwinger)方程 .....	287
5.1.2 格林函数 .....	291
5.1.3 跃迁算符与散射算符 .....	296
<b>§ 5.2 弹性散射的玻恩近似</b> .....	300
5.2.1 格林函数的戴逊(Dyson)方程 .....	301
5.2.2 玻恩近似 .....	301
<b>§ 5.3 全同粒子散射</b> .....	305
5.3.1 两体散射 .....	305

---

5.3.2 全同粒子散射 .....	309
<b>§ 5.4 含时散射理论 .....</b>	<b>312</b>
5.4.1 含时格林算符 .....	313
5.4.2 散射算符 .....	317
5.4.3 微分散射截面 .....	319
5.4.4 光学定理 .....	321
<b>第六章 电磁场的量子化 .....</b>	<b>324</b>
<b>§ 6.1 电磁场的经典理论 .....</b>	<b>324</b>
6.1.1 库仑规范 .....	324
6.1.2 电磁场的能量 .....	327
<b>§ 6.2 辐射场的量子化 .....</b>	<b>328</b>
6.2.1 自由电磁场的平面波解 .....	328
6.2.2 正则量子化 .....	332
6.2.3 零点能 .....	334
<b>§ 6.3 辐射场与原子的相互作用 .....</b>	<b>335</b>
6.3.1 相互作用哈密顿算符的多级展开 .....	335
6.3.2 电偶极近似 .....	340
6.3.3 普朗克黑体辐射公式 .....	348
6.3.4 光电效应 .....	350
<b>§ 6.4 光子的散射 .....</b>	<b>352</b>
6.4.1 克雷末斯—海森堡(Kramers-Heisenberg)公式 .....	353
6.4.2 弹性散射 .....	357
6.4.3 非弹性拉曼(Raman)散射 .....	362
<b>第七章 相对论性量子力学 .....</b>	<b>364</b>
<b>§ 7.1 克莱因—高登方程 .....</b>	<b>364</b>
7.1.1 克莱因—高登方程的导出 .....	364
7.1.2 负能量态与负概率问题 .....	366

7.1.3 电磁场中的克莱因—高登方程.....	369
<b>§ 7.2 狄拉克方程.....</b>	<b>371</b>
7.2.1 狄拉克方程的建立.....	371
7.2.2 $\alpha$ 、 $\beta$ 及 $\gamma$ 矩阵.....	372
7.2.3 自旋算符.....	375
7.2.4 概率和概率流密度.....	376
7.2.5 电磁场中的狄拉克方程.....	379
<b>§ 7.3 狄拉克方程的平面波解.....</b>	<b>382</b>
7.3.1 狄拉克方程的平面波解.....	382
7.3.2 螺旋度与自由粒子的旋量波函数.....	385
7.3.3 负能态问题.....	390
<b>§ 7.4 狄拉克方程的不变性.....</b>	<b>391</b>
7.4.1 正常洛伦兹变换.....	391
7.4.2 狄拉克方程的空间反演变换.....	395
7.4.3 狄拉克方程的时间反演变换.....	397
7.4.4 双线性协变量.....	398
7.4.5 电荷共轭变换.....	400
<b>§ 7.5 有心力场中的狄拉克方程.....</b>	<b>403</b>
7.5.1 有心力场中的哈密顿量.....	403
7.5.2 径向波函数.....	411
7.5.3 氢原子.....	413
<b>习 题.....</b>	<b>419</b>

# 第一章 量子力学的一般描述

量子力学作为描述微观粒子系统状态与运动变化规律的理论，从 20 世纪 20 年代建立以来已经相当成熟。其内容建立在几个基本原理(或基本假设)上，从这些基本原理出发，通过推理能够得到量子力学的全部内容。这些基本原理为：

(1) 量子系统的状态用希尔伯特空间中的矢量  $|\psi\rangle$  描述。

(2) 描述微观系统的物理量是厄米算符，物理量的可测量值是相应算符的本征值。一般情况物理量的测量具有不确定性，物理量  $A$  在状态  $|\psi\rangle$  上取值为  $a_i$  的概率与态  $|\psi\rangle$  在  $A$  的归一化本征矢量  $|a_i\rangle$  上的投影  $\langle a_i|\psi\rangle$  的模方成正比。

(3) 微观系统中粒子在直角坐标系中的坐标与动量算符满足对易关系  $[x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0$ ， $[x_i, p_k] = i\hbar\delta_{ik}$ 。

(4) 微观系统状态随时间的演化规律由薛定谔方程描述。

(5) 全同粒子系统的全同性原理。本章遵循这些基本原理，研究描述微观粒子状态的态矢量、力学量算符的性质，进一步讨论具体描述态矢量和力学量算符的表象及表象变换，并仔细讨论坐标、动量、角动量以及谐振子表象。

## § 1.1 态矢量和力学量算符

量子力学研究微观粒子系统的状态、相互作用及运动规律。是反映微观物质世界的性质及运动规律的基本理论。微

观粒子的波动性及粒子性是量子力学的基础。微观系统的物理态用希尔伯特(Hilbert)空间的矢量表示,称为态矢量;力学量用希尔伯特空间的算符表示,称为力学量算符。

### 1.1.1 态矢量

微观系统是包括分子、原子、原子核和基本粒子层次的微观粒子的系统。微观粒子最主要的特性是波粒二象性,这就决定了对量子系统状态描述的基本特点。微观量子系统的状态用希尔伯特空间中的矢量描述。微观粒子的状态遵从态叠加原理,该原理是微观粒子波动性的反应。要求描述微观粒子系统状态的量满足加法与数乘两种基本代数运算。如果 $\psi$ 与 $\phi$ 是描述某量子系统某时刻的状态,则 $\psi + \phi$ 和 $c\psi$ 、 $d\phi$ 以及 $c\psi + d\phi$ (系数 $c$ 和 $d$ 是任意复数)都描述该系统的可能状态。也就是说,相差一个复数因子的 $\psi$ 与 $e^{i\theta}\psi$ 都是描述同一个量子系统的状态。对所有量子状态的集合,加法与数乘运算是封闭的。这些描述量子状态的量称为态矢量或态矢,所有矢量的集合构成线性矢量空间,称为态矢(或态矢量)空间。

量子状态的概率描述要求定义态矢的内积(或标量积)运算。定义了内积运算的线性空间称为内积空间,由此可以进行模方、投影等运算。两个态矢量的内积通常写成 $(\psi, \phi) = c$ ,这里 $c$ 是复数, $n$ 维内积空间又称为复内积空间。在提出表象概念之前这里矢量的加法、数乘运算都是抽象的概念。

### 1.1.2 Dirac 符号

Dirac符号是Dirac提出的一种简洁符号,用来标记态矢及其有关的运算。用 $|\alpha\rangle$ 标记态矢量 $\psi_\alpha$ ,称为右矢(ket),其中 $\alpha$ 为表征微观粒子状态的指标。所有右矢构成矢量空间或

右矢空间。因为描述微观粒子状态的态矢量是一个复矢量，与态矢  $\psi_a$  对应的厄米共轭矢量  $\psi_a^*$  称为对偶矢量(或共轭矢量)，对偶矢量用  $\langle\alpha|$  表示，称为左矢(bra)，所有左矢构成的空间称为对偶空间或左矢空间。

左矢与右矢是相互独立的，分属两个不同空间中的矢量，相互之间不能进行加法运算，分别满足线性矢量的加法与数乘法则，而且左矢与右矢是一一对应的。设  $|\alpha\rangle$  与  $\langle\alpha|$  对应，它们之间存在如下简单关系

$$\langle\alpha| = (|\alpha\rangle)^* \quad (1.1.1)$$

若

$$|\beta\rangle = \lambda|\alpha\rangle$$

则

$$\langle\beta| = \lambda^*\langle\alpha|$$

当

$$|\chi\rangle = |\alpha\rangle + |\beta\rangle$$

有

$$\langle\chi| = \langle\alpha| + \langle\beta|$$

矢量空间与对偶空间各自不定义内积(标量积)运算。矢量  $|\alpha\rangle$  与  $|\beta\rangle$  的标量积为矢量  $|\alpha\rangle$  与矢量  $|\beta\rangle$  的对偶矢量  $\langle\beta|$  的标量积，写成  $\langle\alpha|\beta\rangle = (|\alpha\rangle, |\beta\rangle)$ 。两个矢量  $|\alpha\rangle$  与  $|\beta\rangle$  的内积存在两种不同的情况  $\langle\alpha|\beta\rangle$  与  $\langle\beta|\alpha\rangle$ ，它们通常都为复数，且满足互为复共轭的关系

$$\langle \alpha | \beta \rangle = (\langle \beta | \alpha \rangle)^* \quad (1.1.2)$$

同时满足以下关系

$$\langle \alpha | (|\beta\rangle + |\beta'\rangle) \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \alpha | \beta' \rangle$$

$$\langle (\alpha + \alpha') | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \alpha' | \beta \rangle$$

$$\langle \alpha | (\lambda |\beta\rangle) \rangle = \lambda \langle \alpha | \beta \rangle$$

如果两个矢量的内积为零，称这两个矢量正交，即

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (1.1.3)$$

右矢  $|\alpha\rangle$  与其自身的对偶矢量  $\langle \alpha|$  的标量积是一个非负的数，因为

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = (\langle \alpha | \alpha \rangle)^* \geq 0 \quad (1.1.4)$$

上式中当  $|\alpha\rangle$  为零矢量时等号成立。由此定义矢量  $|\alpha\rangle$  的模为  $|\alpha| = \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$ 。(1.1.4)式通常称为“正定性条件”，态矢量正定性条件是态矢量的概率意义所必须的，因为概率必须是非负的实数。如果矢量  $|\alpha\rangle$  的模为 1，即

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad (1.1.5)$$

则称矢量  $|\alpha\rangle$  为归一化的，否则利用其模  $|\alpha| = \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$  可以

构造归一化矢量： $\frac{|\alpha\rangle}{\sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}}$ 。如果矢量 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 都是归一化的，

关系式(1.1.3)与(1.1.5)可以统一写成正交归一条件

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (1.1.6)$$

### 1.1.3 力学量算符

量子力学中的物理量，如能量、动量、坐标、角动量、自旋等都是作用于态矢量上的算符。算符是一种对态矢的运算或操作。规定一种对应关系，对矢量空间中任一矢量 $|\alpha\rangle$ ，在算符 $F$ 作用下，产生一个与之对应的新矢量 $|\beta\rangle$ ，记为

$$|\beta\rangle = F|\alpha\rangle \quad (1.1.7)$$

这里， $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 都属于同一空间中的矢量。通常 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是不相同的右矢量，如果对于任意右矢 $|\alpha\rangle$ ，皆有 $|\beta\rangle = F|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$ ，则称算符 $F$ 为“单位算符”；如果对于任意矢量都满足

$$F|\alpha\rangle = 0$$

则称算符 $F$ 为“零算符”；对于两个算符 $A$ 、 $B$ ，如果对任意右矢都满足关系

$$A|\alpha\rangle = B|\alpha\rangle$$

则称算符 $A$ 与 $B$ 相等，并记为

$$A = B$$



量子力学中大部分力学量算符都是线性算符，这是因为算符对态矢量作用时必须保证态叠加原理成立。对于线性算符  $F$ ，满足下面的关系

$$F(c|\alpha\rangle + d|\beta\rangle) = cF|\alpha\rangle + dF|\beta\rangle \quad (1.1.8)$$

式中， $c$  与  $d$  是任意复数。量子力学也有少数算符是反线性算符，如时间反演变换算符  $T$  就是反线性算符，对于反线性算符  $T$  与(1.1.8)相对应的关系变为

$$T(c|\alpha\rangle + d|\beta\rangle) = c^*T|\alpha\rangle + d^*T|\beta\rangle \quad (1.1.9)$$

反线性算符的其他性质将在时间反演变换一节介绍。利用算符的定义式(1.1.7)，可以给出算符相加与相乘后对右矢的作用。两个算符  $A$  与  $B$  的和  $A+B$  对右矢  $|\alpha\rangle$  的作用等于分别作用右矢后再相加

$$(A+B)|\alpha\rangle = A|\alpha\rangle + B|\alpha\rangle \quad (1.1.10)$$

两个算符  $A$  与  $B$  的乘积  $AB$  对右矢  $|\alpha\rangle$  的作用是

$$(AB)|\alpha\rangle = A(B|\alpha\rangle) = AB|\alpha\rangle \quad (1.1.11)$$

其意义是先把算符  $B$  作用于态矢  $|\alpha\rangle$ ，得到新的右矢  $B|\alpha\rangle$ ，再把算符  $A$  作用于右矢  $B|\alpha\rangle$ 。一般而言，乘法的交换律不成立，即

$$AB|\alpha\rangle \neq BA|\alpha\rangle$$

或者简单写成  $AB \neq BA$ 。如果两个算符  $A$  与  $B$  满足关系

$$AB - BA = 0$$

则称这两个算符相互对易。通常规定用对易式