

王竹溪量子力学手稿



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



王竹溪量子力学手稿



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

王竹溪量子力学手稿/王竹溪著.—北京:北京大学出版社,2013.8

ISBN 978-7-301-21109-0

I. 王… II. 王… III. 量子力学—研究 IV. O413.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第048097号

书 名: 王竹溪量子力学手稿

著作责任者: 王竹溪 著

责任编辑: 陈小红

标准书号: ISBN 978-7-301-21109-0/O·0919

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电子信箱: zpup@pup.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021 出版部 62754962

印 刷 者: 北京中科印刷有限公司

经 销 者: 新华书店

720毫米×1020毫米 16开本 12印张 150千字

2013年8月第1版 2013年8月第1次印刷

定 价: 58.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn



王竹溪(1911年—1983年)



王竹溪青年时代

目 录

王竹溪量子力学手稿	1
后记	179

目 录

量子力学中某些重要理论

一、量子力学的五个基本原理	
1. 态叠加原理	1
2. 物理量用算符表达	5
3. 物理诠释	12
4. 对易关系	17
5. 运动方程	19
二、表象的变换	21
三、运动方程的三种表象	27
1. 薛表象	27
2. 海表象	30
3. 狄表象	33
四、统计符号	35
五、谐振子 (1. 产生算符和湮没算符 38 2. 波函数 42)	38
六、二次量子化、玻色子	47
七、二次量子化、费米子	60

八. 角动量	76
1. 角动量的对易关系	76
2. 上升和下降符号	78
3. 一个质点的角动量	82
4. 电子的自旋	86
5. 两个角动量的耦合	90
6. 三个和多个角动量的耦合	98
7. 刚体的能级	118
8. 类氢原子的能级	111
九. 近似方法	122
1. 定态微扰法	122
2. 有简并的情形	128
3. 密集能级的微扰	132
4. 斯塔克效应	136
5. 氦原子能级	142
6. 变分法, 氦原子的基态	155
7. 自洽场近似	162
8. 分子的能级	171

量子力学中一些重要理论

1973. 2. 27 讲, 1977. 6. 18. 修改

参考书: 狄拉克: 量子力学原理
(1965年中译本)

一. 量子力学的五个基本原理

1. 态叠加原理 (狄书第一章)

态用希耳伯特空间矢量表达:

符号 $|>$, $|\alpha>$ 称为

态叠加原理

$$\begin{aligned} |> &= c_1 |\alpha_1> + c_2 |\alpha_2> + \dots \\ &= \sum_n c_n |\alpha_n> \end{aligned}$$

另有一希耳伯特伴空间(或共轭空间,
或对偶空间) 对偶矢量(或伴矢量, 或共轭

2

矢量) $\langle 1, \langle 2 |$, 称为

相应的态叠加原理是

$$\langle 1 = \sum_n c_n^* \langle a_n |$$

即所有出现的数值系数都变为共轭复数, 以后引进符号 $^+$: $\langle a | = \{ |a \rangle \}^+ = |a \rangle^+$.

引进一种内积 $\langle a | b \rangle$, 为一复数, 满足条件(这是共轭的必然结果): $\langle b | a \rangle = \langle a | b \rangle^*$.

并且 $\langle a | a \rangle > 0$ (若 $|a \rangle \neq 0$), 由此可以归一化为 $\langle a | a \rangle = 1$.

设有一正交归一基矢组 $|a_n \rangle$, $n=1, 2, \dots$, 满足 $\langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm}$.

任意一个态 $|a \rangle$ 可表达为

$$|a \rangle = \sum_n c_n |a_n \rangle$$

左乘 $\langle a_m |$, 得 $\langle a_m | a \rangle = c_m$.

c_m 称为 $|a \rangle$ 在基矢 $|a_m \rangle$ 中的表象, c_m 是一个复数, 很显然有 (用 $\langle a | b \rangle$ 的性质)

$$c_m^* = \langle a | a_m \rangle.$$

还可以考虑一种连续谱的基矢 $|\xi\rangle$, 其中 ξ 在 $(-\infty, \infty)$ 中连续变化.

正交归一的条件改为

$$\langle \xi | \xi' \rangle = \delta(\xi - \xi').$$

δ 函数的性质 (参 58 页):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \delta(x) = 0 \quad (x \neq 0).$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a).$$

δ 函数可以认为是 $\delta(x) = \frac{d}{dx} \theta(x)$, 其中阶跃函数 $\theta(x) = 0 \quad (x < 0), \quad \theta(x) = 1 \quad (x > 0)$. δ 函数

也可以认为是

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixs} ds$$

δ 函数还有下面一些性质:

$$\delta(-x) = \delta(x), \quad x\delta(x) = 0,$$

$$\delta(ax) = a^{-1} \delta(x) \quad (a \neq 0),$$

$$\delta(x^2 - a^2) = (2a)^{-1} \{ \delta(x-a) + \delta(x+a) \} \quad (a > 0)$$

用连续谱表达态 $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int d\xi \psi(\xi) |\xi\rangle \quad \left(= \int d\xi \psi(\xi) \langle \xi | \right)$$

$$\begin{aligned} \text{左乘 } \langle \xi | : \quad \langle \xi | \psi \rangle &= \int d\xi' \int d\xi \psi(\xi') \langle \xi | \xi' \rangle = \int d\xi' \psi(\xi') \delta(\xi - \xi') \\ &= \psi(\xi) \end{aligned}$$

4

ψ 在 x 的表象 $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ 称为波函数.

$|\psi\rangle$ 也可用 a_n 基展开为

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n | \psi \rangle$$

左乘 $\langle x |$, 得

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \sum_n c_n \langle x | a_n \rangle = \sum_n \langle x | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle$$

若令 $\varphi_n(x) = \langle x | a_n \rangle$, 这是 $|a_n\rangle$ 的波函数, 则得

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$$

$$= \sum_n \langle a_n | \psi \rangle \varphi_n(x).$$

公式 $\langle x | \psi \rangle = \sum_n \langle x | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle$ 有一简单结果:

$$1 = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n|.$$

这是基矢 $|a_n\rangle$ 的完备条件. 这时称 $|a_n\rangle$ 构成一个全集.

对于连续谱 x 也有类似的条件:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|.$$

2. 物理量用算符表达 (数学第二章)

前面所讲的重点还是是一种抽象的概念, 还没有与物理实际的物理量联系起来。一个物理量总有一种数量, 称为物理量, 在经典理论中是 p 和 q

的函数: $F = F(p, q)$. 在量子力学中可考虑更普遍的量, 它可以不一定是 p 和 q 的

函数。一个态 $|\alpha\rangle$ 改变到另一个态 A . 设物理量 F 使 $|\alpha\rangle$ 变为 $|\beta\rangle$, 即 $F|\alpha\rangle = |\beta\rangle$. 在量子力学中, F 作为一种作用算符, 作用于态 $|\alpha\rangle$, 变为另一态 $|\beta\rangle$: $F|\alpha\rangle = |\beta\rangle$. 它的共轭

就是 $\langle\alpha|F^\dagger = \langle\beta|$. $F^\dagger$ 称为 F 的伴算符 (或共轭算符). 在数学理论的发展中, 我们假设算符是线性的, 即 F 满足下面的条件:

$$F\{|\alpha\rangle + |\beta\rangle\} = F|\alpha\rangle + F|\beta\rangle,$$

从前节的讨论可知, 若 $F|\alpha\rangle = c|\alpha\rangle$ (c 为复数), 则由 F 和 $F^\dagger$ 的关系式得 $\langle\alpha|F = \langle\alpha|c$.

$$\langle\beta|F|\alpha\rangle = \langle\beta|A\rangle, \quad \langle\alpha|F^\dagger|\beta\rangle = \langle A|\beta\rangle$$

由于 $\langle A|\beta\rangle = \langle\beta|A\rangle^*$ (见 2.1), 故有

$$\langle\alpha|F^\dagger|\beta\rangle = \langle\beta|F|\alpha\rangle^*.$$

这是算符 F 与它的共轭 $F^\dagger$ 之间的普遍关系, 其中 α 和 β 是任意两个态.

6

可证 $(\hat{F}^\dagger)^\dagger = \hat{F}$. (狄书 25页)

证: 在前页底公式中用 $\hat{F}^\dagger$ 代替 $\hat{F}$, 得

$$\langle \alpha | (\hat{F}^\dagger)^\dagger | \beta \rangle = \langle \beta | \hat{F}^\dagger | \alpha \rangle^* = \langle \alpha | \hat{F} | \beta \rangle$$

这对任意 α, β 态都成立, 故得 $(\hat{F}^\dagger)^\dagger = \hat{F}$.

又可证 $(\hat{F}\eta)^\dagger = \eta^\dagger \hat{F}^\dagger$. (狄书 25页)

$$\begin{aligned} \text{证: } \langle \alpha | (\hat{F}\eta)^\dagger &= (\hat{F}\eta | \alpha \rangle)^\dagger = (\langle \eta | \hat{F}^\dagger | \alpha \rangle)^\dagger = \langle \alpha | \hat{F}^\dagger | \eta \rangle \\ &= \langle \alpha | \eta^\dagger \hat{F}^\dagger \end{aligned}$$

由于 $|\alpha\rangle$ 是任意的, 故得 $(\hat{F}\eta)^\dagger = \eta^\dagger \hat{F}^\dagger$.

本征值: 若 $\hat{F}|\alpha\rangle = \lambda'|\alpha\rangle$, λ' 为一复数, 则 λ' 称为 $\hat{F}$ 的本征值, $|\alpha\rangle$ 为相应的本征态. 取复共轭, 得 $\langle \alpha | \hat{F}^\dagger = \lambda'^* \langle \alpha |$.

一些特殊符号:

(a) 厄密符号 (又叫自伴符号): $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$.

厄密符号的本征值是实数. (狄书 29页)

证: 由 $\hat{F}|\alpha\rangle = \lambda'|\alpha\rangle$ 得 $\langle \alpha | \hat{F}^\dagger |\alpha\rangle = \lambda' \langle \alpha | \alpha \rangle$.

又由 $\langle \alpha | \hat{F}^\dagger = \lambda'^* \langle \alpha |$ 得 $\langle \alpha | \hat{F}^\dagger |\alpha\rangle = \lambda'^* \langle \alpha | \alpha \rangle$.

对于厄密符号说, 这两个方程左方相等,

7

取右方也相等, 即 $\sum' \langle \alpha' | \alpha' \rangle = \sum'^* \langle \alpha' | \alpha' \rangle$,
 即 $\sum' = \sum'^*$, 即 $\sum'$ 是实数.

厄密算符的两个不同本征值的本征态相互正交. (狄书 30 页)

证: 有 $\sum' | \alpha' \rangle = E' | \alpha' \rangle$, $\sum'' | \alpha'' \rangle = E'' | \alpha'' \rangle$.
 由于是厄密算符, 可把第一个方程改为

$$\langle \alpha' | \sum = \sum' \langle \alpha' |.$$

右乘 $| \alpha'' \rangle$ 得 $\langle \alpha' | \sum | \alpha'' \rangle = \sum' \langle \alpha' | \alpha'' \rangle$.

用 $\langle \alpha' |$ 左乘第二个方程, 得 $\langle \alpha' | \sum | \alpha'' \rangle = \sum'' \langle \alpha' | \alpha'' \rangle$.

两个方程的左方相等, 右方也必等, 故得

$$\sum' \langle \alpha' | \alpha'' \rangle = \sum'' \langle \alpha' | \alpha'' \rangle,$$

$$\text{即 } (\sum' - \sum'') \langle \alpha' | \alpha'' \rangle = 0$$

今 $\sum' \neq \sum''$, 故必有 $\langle \alpha' | \alpha'' \rangle = 0$,

即 α' 态与 α'' 态正交.

② 么正算符: $\sum^+ = \sum^{-1}$.

~~这里出现了倒数算符 $\sum^{-1}$~~

所以么正算符满足: $\sum^+ \sum = \sum \sum^+ = 1$.

这是么正算符的定义. (见后面 21 页)

8

(2°) 逆算符 (或逆符号) (教科书 93 页)

定义 $F^{-1}F = FF^{-1} = 1$. (设 F 的本征值不为 0). 设 F 的本征值为 F' , 相应的本征态为 $|F'\rangle$. 给予 F^{-1} 的定义为

$$F^{-1}|F'\rangle = F'^{-1}|F'\rangle$$

左乘 F , 得 $FF^{-1}|F'\rangle = F'^{-1}F|F'\rangle = F'^{-1}F'|F'\rangle = |F'\rangle$

这对一切本征态 $|F'\rangle$ 都成立, 所以必有 $FF^{-1} = 1$.

同样可得 $F^{-1}F = 1$.

可证 $(\alpha\beta)^{-1} = \beta^{-1}\alpha^{-1}$.

证: 由 $(\alpha\beta)^{-1}\alpha\beta = 1$ 左乘 β^{-1} , 得 $(\alpha\beta)^{-1}\alpha = \beta^{-1}$. 再右乘 α^{-1} , 得 $(\alpha\beta)^{-1} = \beta^{-1}\alpha^{-1}$. 又可证明 $(\alpha^{-1})^{-1} = (\alpha)^{-1}$.

证: $(\alpha^{-1})^{-1} = (\alpha^{-1})^{-1}(\alpha^{-1}\alpha)^{-1} = (\alpha^{-1})^{-1}\alpha^{-1}(\alpha^{-1})^{-1} = (\alpha^{-1})^{-1}$.

(4°) 投影算符 $P_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|$. (教科书 37 页)

有 $P_\alpha^+ = P_\alpha$. 这很容易看出, 因为

$$P_\alpha^+ = \{|\alpha\rangle\langle\alpha|\}^+ = (\langle\alpha|)^+ (|\alpha\rangle)^+ = |\alpha\rangle\langle\alpha| = P_\alpha. \quad (\text{教科书 26 页})$$

又有 $P_\alpha^2 = P_\alpha$. 证: $P_\alpha^2 = |\alpha\rangle\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|$

$$= |\alpha\rangle\langle\alpha| = P_\alpha. \quad (\text{设 } |\alpha\rangle \text{ 是归一化的即 } \langle\alpha|\alpha\rangle = 1)$$

作用在任一态 ψ 有

$$P_\alpha|\psi\rangle = |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle, \quad \text{这成为态 } |\alpha\rangle \text{ 而}$$

9

乘以系数 $\langle \alpha | \psi \rangle$, 这个系数相当于方向余弦, 这个作用相当^于把态 ψ 投影到态 α 上, 所以 P_α 称为投影算符。

更普遍些有算符 $Q = |\alpha\rangle\langle\beta|$, 这个算符从左作用到态 $|\psi\rangle$ 是投影到 $|\alpha\rangle$ 上, 但从右作用到态 $\langle\psi|$ 则投影到 $\langle\beta|$ 上, 与 $\langle\alpha|$ 不同, 这个 Q 不是一般的投影算符, (秋书 23 页), Q 不是厄密的, $Q^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha| \neq Q$. (秋书 26 页)

完备性条件是 $\sum_n P_{\alpha_n} = \sum_n |\alpha_n\rangle\langle\alpha_n| = 1$.

算符的矩阵表达式:

取基矢 $|\alpha_n\rangle$, 公式

$$\sum^F |\alpha_n\rangle = \sum_m^{\alpha_m} |\alpha_m\rangle \langle \alpha_m | \sum^F |\alpha_n\rangle$$

其中系数 $\langle \alpha_m | \sum^F |\alpha_n\rangle$ 称为 $\sum^F$ 的矩阵表达式, 常简写为 $\langle m | \sum^F | n \rangle$ 或 $\sum_{mn}^F$.

这是 $\sum^F$ 的表象! 上面的各式可以认为是用 $1 = \sum_m |\alpha_m\rangle\langle\alpha_m|$ 左乘 $\sum^F |\alpha_n\rangle$ 的结果, 在计算中常常可以插入 $\sum_m |\alpha_m\rangle\langle\alpha_m|$ 到任何两个相乘的