●研究生教材●研究生教材

高等量子力学 I

白铭复　陈健华　田成林　编著

■ 研究生教材 ■

白铭复 陈健华 田成林 编著

高等量子力学 I

国防科技大学出版社

[湘]新登字 009 号

内容简介

本书内容分为六章。第一章讲述演化算子及其级数解，量子力学的不同绘景以及在不同绘景下的演化方程。第二章讲述密度矩阵的概念，密度矩阵方法对于混合态问题（特别是对于热力学平衡态）的应用。第三章讲述路径积分方法的基本概念、计算方法和简单应用，并对量子力学原理的路径积分表述形式作了简要讨论。第四章讲述二次量子化方法，对粒子数可变体系态矢空间的构造以及由多体理论的通常形式向二次量子化形式的过渡给出了严谨的论证，对自洽场方法的基本概念和原理作了较详细的讨论。第五章讲述对称性，着重讨论了转动对称性，讨论了时间反演对称性，并结合对称性的物理效应讨论了其他对称性。第六章讲述散射理论，着重介绍普遍的形式理论，作为应用处理了重排散射问题；此外，还介绍了非短程势的库伦散射和全同粒子散射。书末附有与各章内容密切配合的习题。

本书可作为物理专业及有关专业研究生的高等量子力学课教材或参考书，也可供高年级本科生、教师和科研工作者参考。

高等量子力学 I

*

白铭复　陈健华　田成林　编著

*

责任编辑：戴东宁

国防科技大学出版社出版发行

湖 南 省 新 华 书 店 经 销

湖南大学印刷厂印装

*

开本：850×1168　1/32　印张：7.875　字数：198 千

1994 年 8 月第 1 版第 1 次印刷　印数：1～1100 册

*

ISBN 7-81024-292-X

O·32　定价：8.00 元

前　言

目前国内许多物理类专业的研究生的教学计划中，都包含“高等量子力学”这门课，讲授在本科生的量子力学课中没有涉及或讲得不够而在研究生的专业学习中所需要的那部分内容。这部分内容按性质又可分为两个部分。一部分仍属于非相对论量子力学的范围，也包括基本原理的表述形式方面的某些普遍理论；另一部分则为相对论性的量子理论，包括相对论量子力学和场的量子理论。本书讲述第一部分内容，第二部分内容将在本书的续篇《高等量子力学 Ⅱ》中讨论。这样做的目的只是为了读者阅读使用的方便。例如，有的专业可能只将 Ⅰ 中的内容作为必修课，另有些读者则可能只对 Ⅱ 中的内容有兴趣。实际上，由于内容安排上的相对独立性，Ⅱ 既可以作为 Ⅰ 的后续课来学，也可以在本科生的量子力学课的基础上直接阅读。

作为本科生量子力学课的后续课，“高等量子力学”课的起点通常都假定学生已经熟悉有关先行课程的基本内容。因此，本书的起点也是取在国内现行的物理专业本科生量子力学和线性代数等课程教材的基础上，在讲法上注意了与先修课的衔接，在内容上避免了与先修课的重复。第一章主要是讲述 Schrödinger 方程的积分形式（演化算子）及其级数解，量子力学的不同绘景，以及演化方程在不同绘景下的形状。在此之前，对于先修课中已提过的态矢空间和 Dirac 符号的数学结构作了简洁的补充讨论。第二章讲述密度矩阵的概念，以及密度矩阵方法对于混合态，特别是对于热力学平衡态的应用。第三章介绍路径积分方法的基本概

念、计算方法和简单的应用，对量子力学基本原理的路径积分表述形式也作了简要的介绍和讨论。第四章讲述二次量子化方法，对粒子数可变体系态矢空间的构造以及由多体理论的通常形式向二次量子化形式的过渡作了简洁、严谨的论证，在二次量子化形式下推导了 H-F 方程；对自洽场方法的基本概念作了较详细的讨论。第五章讲述对称性，着重讨论转动对称性和角动量，专列一节讨论时间反演和相应的对称性，对其他对称性则结合对称性的物理效应一并加以讨论。第六章讨论散射理论，着重介绍普遍的散射形式理论；作为应用处理了重排散射问题（针对电子-氢原子散射过程）；介绍了非短程势的 Coulomb 散射，以及全同粒子散射。

为了教学方便，书末附有数量充足的习题。这些题目都是与正文的内容紧密配合的，有些为准确理解正文的内容所必需，有些则是对正文内容的进一步引伸，可供教学中选用。

张立夫教授审阅了本书的书稿，在此表示衷心感谢。

目　录

第一章　状态的演化与绘景

在量子力学的基本原理中，量子体系的状态和力学量是分别用态矢量和作用于态矢量空间上的线性厄米算子来描述的。状态随时间的演化规律则由态矢量所满足的 Schrödinger 方程表示。本章将从含时么正变换的角度把微分形式的 Schrödinger 方程写为积分形式，即引入演化算子，从而可将微分方程的求解问题转化为相应的算子的计算。而后者可直接应用算子的展开技术 (Wick 定理) 和图形方法 (Feynman 图规则)。利用量子力学理论方案在么正变换下物理内容的不变性，可通过含时么正变换将体系的运动方程 (演化规律) 变为与 Schrödinger 方程等价的不同表现形式——绘景。本章将介绍除 Schrödinger 绘景外的另两种常用绘景：Heisenberg 绘景和相互作用绘景。

§1　Dirac 符号与态矢空间

1.1　线性空间与内积空间

普遍的迭加原理要求，任意二状态可以迭加起来，迭加之后仍然是体系的一个可能状态，而一个态与其自身迭加只能得到原来的态。因而，描写状态的量应当能够进行两种基本代数运算：加法和数乘；而且对一个体系的所有状态的集合，这两种运算在其中是封闭的。由此可知，可用矢量描写量子状态，而一个体系的状态集合则为由这些矢量构成的线性空间，可分别称为态矢和态矢空间。态矢空间一般是无穷维的。

状态的几率解释要求对态矢进行模方、投影等运算，为此需在态矢空间中引入第三种运算：内积 (标量积)。定义了内积的线

性空间，数学上简称为内积空间。所以态矢空间还应当成为内积空间，一般是复（复数域为基域）的。

1.2 Hilbert 空间

除了以上三种基本运算外，对态矢量还需要进行微分、积分等分析运算（例如为了表达状态随时间的变化规律，需要写出其满足的微分方程）。这首先要求在态矢空间中能够进行极限运算。由内积已定义了矢量的长度，而任意二矢量的“距离”可用其差的长度来定义。用这个距离即可定义矢量的无限逼近（距离趋于零）、收敛等概念。这在普通的实三维空间中或复平面上都有明显的几何意义，均为熟知的概念。空间中的矢量序列有两种情形，一种是不满足 Cauchy 条件的，一种是满足 Cauchy 条件的，前者显然是发散的，无极限可言；后者则可能是收敛的，称为按 Cauchy 的意义收敛的序列或简称 Cauchy 序列（或基本序列）。为了使极限运算能在态矢空间中顺利进行，要求其中的每个按 Cauchy 意义收敛的序列都收敛于空间内的一个矢量（极限运算的封闭性）。空间的这种性质称为完备性（对所定义的距离）。

实数集显然是完备的（Cauchy 收敛准则），因而复数（实数偶）集也是完备的。一个 n 维的复内积空间，等价（同构）于 n 个复数的数组的空间，所以也是完备的。但无穷维的复内积空间却不一定是完备的，其中具有完备性的称为 Hilbert 空间。

总之，按物理的要求，态矢空间应当是 Hilbert 空间。

1.3 扩充了的 Hilbert 空间

实际上，在量子力学中所使用的态矢空间是一种比 Hilbert 空间更为广泛的空间。这是由于在理论中使用了属于连续本征值的本征矢量的概念。这样的矢量是不能归一化的，其长度为无穷大，因而不属于 Hilbert 空间。从物理上说，这样的矢量不能代表真正的物理状态。因为要将一个连续变化的力学量确定到一个完全精确的数值，需要有无穷大的精度，而这在实践上是达不到的。

也就是说，属于连续本征值的本征态是一种在实践上不可能严格实现的态，它是实际上所能达到的情况的一种理想化（极限景象）。但这样的本征态在理论上却起着非常有益的作用。因此，为了避免用正规态矢（属于 Hilbert 空间）来表示本征值在某一小区间内的本征态，然后再令小区间趋于一点值的复杂的极限手续，人们宁愿直接使用奇异的本征矢（具有无穷大的长度），亦即将态矢空间加以扩充，使其包含所有这些奇异的本征矢量。所以，量子力学中的态矢空间实际上是扩充后的 Hilbert 空间，而其中可以实现的态的矢量空间才是 Hilbert 空间（扩充后的空间的子空间）。这种情况恰如将普通函数扩充为包括 δ 函数在内的广义函数的情况一样。

1.4 Dirac 符号的简化与单一的态矢空间

Dirac 在其经典名著《量子力学原理》中使用了一种形式上非常简洁的符号（Dirac 符号）系统来表现态矢及其运算。这种符号在数学结构上并不是最简捷的。因为按这种符号系统，每个状态对应两个矢量，即右矢 $|\psi\rangle$ 和左矢 $\langle\psi|$；左矢和右矢是两类不同的矢量，属于两个不同的空间；这两个空间是相互对偶的；内积不是定义于同类矢量之间，而是定义于左矢和右矢之间。但这里的对偶空间并不是逻辑上必须的，实际上只需要一个单一的态矢空间。

为证实上述论点，可以将 Dirac 符号的意义作如下的变更。以 $|\psi\rangle$ 表示单一的态矢空间（扩充了的 Hilbert 空间）中的矢量，不再引入左矢和对偶空间。态矢 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 的内积记作

$$\langle\psi|\varphi\rangle = (|\psi\rangle,\ |\varphi\rangle) \tag{1.1}$$

上式的右边是对内积的通常记法，具有标准的数学含义；左边是 Dirac 的记法，但这只是两个“右矢”的内积符号，与 Dirac 的原意（左矢 $\langle\psi|$ 与右矢 $|\varphi\rangle$ 的内积）不同，现在符号 $\langle\psi|$ 已经没有独立的意义。因此，算子 $\hat{A}$ 在态矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 之间的矩阵元应写为

$$\langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle = (|\psi\rangle,\ \hat{A}|\varphi\rangle) \tag{1.2}$$

那么，另一个量$(\hat{A}|\psi\rangle,\ |\varphi\rangle)$的 Dirac 记法应是怎样的呢？由内积的性质

$$(\hat{A}|\psi\rangle,\ |\varphi\rangle) = (|\varphi\rangle,\ \hat{A}|\psi\rangle)^*$$

和(1.2)式即可写出

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle^* = (\hat{A}|\psi\rangle,\ |\varphi\rangle) \tag{1.3}$$

但需注意，现在的算子只作用于右矢，而符号$\langle\psi|\hat{A}$不再有任何意义。

现在由$\hat{A}$导出的算子$\hat{A}^+$（$\hat{A}$的厄米共轭）也是作用于同一态矢空间（即只对右矢有定义）的算子，其定义的通常记法是

$$(\hat{A}^+|\psi\rangle,\ |\varphi\rangle) = (|\psi\rangle,\ \hat{A}|\varphi\rangle)$$

由(1.2)和(1.3)式可见，相应的 Dirac 记法为

$$\langle\varphi|\hat{A}^+|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^* \tag{1.4}$$

对任二态矢$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$成立。

符号$|\psi\rangle\langle\varphi|$表示态矢空间上的一个与给定态矢$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$相关的算子，它对任一态矢$|\theta\rangle$的作用是将$|\theta\rangle$变为态矢$|\varphi\rangle$乘以数$\langle\varphi|\theta\rangle$，即

$$(|\psi\rangle\langle\varphi|)|\theta\rangle = |\psi\rangle\langle\varphi|\theta\rangle \tag{1.5}$$

态矢空间的正交归一基$\{|a\rangle\}$满足

$$\begin{cases}\langle a|a'\rangle = \delta_{aa'} \\ \sum\limits_a |a\rangle\langle a| = 1\end{cases} \tag{1.6}$$

当a取连续值时，其中的

$$\delta_{aa'} = \delta(a-a'),\quad \sum_a \to \int da$$

以上的论证表明，使用单一的态矢空间，和简化了的 Dirac 符号（只保留右矢），仍旧可以在原来的形式下写出量子力学的全部理论公式。这样就可以既保持符号系统的简洁性，又去掉了其数学结构的复杂性。

1.5 矩阵表象与左矢量

为了过渡到一个具体的表象，只需将每个态矢方程的两边对相应的正交归一基矢取内积（若为算子方程则取矩阵元），而在方程中的每对相邻符号（态矢或算子）之间以（1.6）式的第二式插入。例如，内积（1.1）的 a 表象可写为

$$\begin{aligned}\langle\psi|\varphi\rangle &= \langle\psi|\big(\sum_a |a\rangle\langle a|\big)|\varphi\rangle = \sum_a \langle\psi|a\rangle\langle a|\varphi\rangle \\ &= \sum_a \langle a|\psi\rangle^* \langle a|\varphi\rangle = \sum_a \psi^*(a)\varphi(a)\end{aligned}$$

其中

$$\psi(a) = \langle a|\psi\rangle,\ \varphi(a) = \langle a|\varphi\rangle \tag{1.7}$$

为态矢 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 在 a 表象中的波函数。若用 ψ 和 φ 表示写成列阵形状的波函数，则内积可用矩阵的乘法写为

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \psi^+ \varphi \tag{1.8}$$

其中 ψ^+ 为 ψ 的转置再取复共轭（即厄米共轭）

再如，方程

$$|\psi\rangle = \hat{A}|\varphi\rangle \tag{1.9}$$

的 a 表象为

$$\begin{aligned}\langle a|\psi\rangle = \langle a|\hat{A}|\varphi\rangle &= \langle a|\hat{A}\big(\sum_{a'} |a'\rangle\langle a'|\big)|\varphi\rangle \\ &= \sum_{a'} \langle a|\hat{A}|a'\rangle\langle a'|\varphi\rangle\end{aligned}$$

或

$$\psi(a) = \sum_{a'} A(a,\ a')\varphi(a') \tag{1.10}$$

其中

$$A(a,\ a') = \langle a|\hat{A}|a'\rangle \tag{1.11}$$

为 $\hat{A}$ 在 a 表象中的矩阵元。若以 A 表 $\hat{A}$ 的矩阵，又可用矩阵乘法将（1.10）写为

$$\psi = A\varphi \tag{1.12}$$

由此可见，用态矢和算子所表达的方程与其在任意表象中的矩阵方程，两者具有同样的形式。因此，可以一开始就将 Dirac 符号理解为矩阵（任意表象，包括含连续指标的情况），对算子也如此。这时只需注意一点，内积符号中的$\langle\psi|$须理解为矩阵 ψ^+（见(1.8)式）。这种观点将态矢和算子都归结为一种数学对象——矩阵，所有的运算都归结为矩阵的运算。虽然在内积符号之外的$\langle\psi|$没有独立的意义，但矩阵ψ^+却有明确的独立的意义。它可以左乘或右乘其他矩阵。因此，若将 ψ^+ 看作是右矢 ψ 所对应（一对一）的左矢，我们就又回到了 Dirac 符号的原始的意义。按这种观点去理解左矢、右矢，以及对偶空间的关系，将会变得简明和直观。例如，右矢 $\psi=c_1\psi_1+c_2\psi$ 所对应的左矢显然为

$$\psi^+ = c_1^* \psi_1^+ + c_2^* \psi_2^+$$

再如，右矢 $\psi=A\varphi$ 的左矢为

$$\psi^+ = \varphi^+ A^+$$

这样，对于在右矢空间中的任何一种运算，都可以立即看出在其影子空间（左矢空间）中的相应运算是什么。此外，若将(1.2)中的矩阵元写成这样的形式

$$\psi^+ A\varphi$$

则不难看出，算子 A 即可作用于右矢 φ（即$A\varphi$），也可作用于左矢 ψ^+（即$\psi^+ A$），因而算子在对偶空间中是通用的。作为矩阵，这不过是乘法结合律的表现。由左矢$\langle\psi|$和右$|\varphi\rangle$做成的数$\langle\psi|\varphi\rangle$和算子$|\varphi\rangle\langle\psi|$，可写成

$$\psi^+ \varphi \quad 和 \quad \varphi\psi^+$$

按矩阵的乘法法则，这两个符号的意义是很明确的。

§2 演化算子

2.1 演化算子的定义和性质

状态随时间演化的规律可由态矢量所满足的 Schrödinger 方

程表示：

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|t\rangle = \hat{H}|t\rangle \tag{2.1}$$

由其初值问题的解的唯一性可知，t时刻的态矢量是由$t_0(t_0 < t)$时刻的态矢量唯一确定的。这个确定的关系又可用一个算子$\hat{U}(t,t_0)$来表示：

$$|t\rangle = \hat{U}(t,t_0)|t_0\rangle \tag{2.2}$$

它将t_0时的态矢变为t时的态矢，称为体系的演化算子。显然，演化算子的形式应由方程(2.1)中的 Hamiltonian 决定。

由定义(2.2)即可看出，演化算子具有下列性质：

1) $\hat{U}(t_0,t_0)=1$ (2.3)

2) $\hat{U}(t,t_1)\hat{U}(t_1,t_0)=\hat{U}(t,t_0)$ (2.4)

3) $\hat{U}^{-1}(t,t_0)=\hat{U}(t_0,t)$ (2.5)

因为方程(2.1)是线性的，故其解$|t\rangle$将线性地依赖于初值$|t_0\rangle$。由此可知：

4) $\hat{U}(t,t_0)$是线性算子 (2.6)

最后，$\hat{H}$ 的厄米性蕴含着 $\hat{U}$ 的幺正性。由方程(2.1)易证

$$\hat{H}^+ = \hat{H} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle t|t\rangle = 0$$

从而有

$$\langle t|t\rangle = \langle t_0|\hat{U}^+(t,t_0)\hat{U}(t,t_0)|t_0\rangle = \langle t_0|t_0\rangle$$

由$|t_0\rangle$的任意性得出

$$\hat{U}^+(t,t_0)\hat{U}(t,t_0) = 1 \tag{2.7}$$

以$\hat{U}$左乘上式两边，以$\hat{U}^{-1}$右乘上式两边，又有

$$\hat{U}(t,t_0)\hat{U}^+(t,t_0) = 1 \tag{2.8}$$

因而有

5) $\hat{U}(t,t_0)$是幺正算子 (2.9)

$\hat{U}$ 的幺正性（$\hat{H}$ 的厄米性）保证了，在演化过程中态矢只改

变其方向而不改变其长度。特别地，态矢的归一性与时间无关。

演化算子的作用，是将 t_0 时的态矢变为 t 时的态矢，它概括了状态随时间的演化方式。因而，求解 Schrödinger 方程的初值问题，等效于求解演化算子的形式。

2.2 演化算子的方程及解式

将式(2.2)代入方程(2.1)，即得演化算子的方程

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{U}(t,t_0) = \hat{H}(t)\hat{U}(t,t_0) \tag{2.10}$$

或者，将其两边作从 t_0 到 t 的积分，并注意由(2.3)式给出的初值条件，又可写为积分方程的形式

$$\hat{U}(t,t_0) = 1 + \frac{-i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt' \tag{2.11}$$

用逐次迭代法可作出上方程的一个形式解

$$\hat{U}(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots$$

$$\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\cdots\hat{H}(t_n) \tag{2.12}$$

当形式解中的级数收敛时，不难用代入法直接验证，形式解确实满足方程(2.11)，因而就是演化算子的解式。

当 $\hat{H}$ 不显含时间参数时，注意到

$$\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n = \frac{(t-t_0)^n}{n!}$$

可将(2.12)化为

$$\hat{U}(t,t_0) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left[\frac{-i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right]^n = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right] \tag{2.13}$$

例如，考虑下列一维运动的初值问题：已知一自由粒子于 t_0 时刻处于坐标有确定值 x_0 的状态，求以后的任意时刻 t 的状态。由式(2.13)知，这时有：$\hat{H}=\hat{p}^2/(2\mu)$