

# 王守竞对早期量子力学的贡献(I) ——非对称陀螺型分子转动能谱的研究\*

吴从军<sup>†</sup>

(西湖大学物理系 新基石科学实验室 杭州 310024)

2024-12-14收到

<sup>†</sup> email: wucongjun@westlake.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20250111

CSTR: 32040.14.wl20250111

量子力学创立于20世纪20年代中后期，那时候物理学家们群星荟萃，王守竞正是其中的一位。当时，王守竞和拉比同是哥伦比亚大学的研究生，他们作为核心成员自发组织了量子力学的学习小组。拉比晚年曾回忆，这段学习为他日后赴欧洲深造，打下了坚实的基础。王守竞也从这段经历中受益匪浅，后来他致力于用量子力学研究分子性质，做出了突出的贡献。下面介绍他的代表作之一，即关于非对称陀螺型分子转动能谱的研究。

## 1 引言

在普朗克于1900年提出量子论之后，又过了四分之一世纪，这段时间被后世称为旧量子论时代。这期间成果斐然，包括爱因斯坦的光量子论，玻尔—索末菲的原子模型等。然而，量子观念和经典物理的基础并不兼容，需要从根本上建立一个新的力学体系<sup>[1]</sup>。

到了1925年，海森伯取得了石破天惊的突破<sup>[2]</sup>：依托原子光谱的实验结果，将电子的坐标架构在其跃迁的初末态之间。玻恩意识到这实际上是在用矩阵来重新解释经典力学(海森伯当时并不知道矩阵的概念)，随后玻恩、约当、海森伯完成了矩阵力学的构建。稍后，基于德布罗意物质波的概念，薛定谔于1926年写下了物质波的波动方程，即著名的薛定谔方程。

量子力学的两种现代形式——矩阵力学和波动力学，就这样建立了起来，后续的发展堪称“迅雷不及掩耳”。短短几年内，量子力学就成为原子分子物理、固体物理、核物理、粒子物理等众多领域的基础和日常语言。

令人欣慰的是，在量子力学的早期工作中，也有中国人的贡献。其代表人物就是王守竞(Shou Chin Wang, 1904—1984)<sup>[3, 4]</sup>。他出生于江苏苏州，于1922年考入清华学校(清华大学的前身)，并于1924年赴美留学。在1926年夏天，他来到哥伦比亚大学，于1928年获得博士学位。在此之后，王守竞在威斯康辛大学从事博士后研究一年，并于1929年回国。在1926—1929年间，王守竞致力于用量子力学研究分子体系的量子性质<sup>[5-7]</sup>，做出了突出的贡献。

旧量子论和量子力学早期的发展大部分发生在欧洲。电影《奥本海默》再现了当时的场景：年轻一代的美国物理学家远赴欧洲留学，特别是去德国和英国的大学学习量子力学。其代表人物除了奥本海默，还有拉比。多年后，拉比于1972年在多伦多大学做了一场报告。他

回忆道<sup>[8]</sup>：在1925—1926年量子力学创立之初，美国的大学中还没有人能够教授量子力学。在这种情况下，哥伦比亚大学里面的几个研究生非常具有主动精神，自发组织了一个名叫“Sunday Soviet”的理论物理讨论小组。拉比和王守竞都是这个小组的核心成员(图1)，此外还有克罗尼格、Zemansky等人。他们一起研读德文期刊*Zeitschrift für Physik*上的最新进展。每周日上午11点开始讨论，结束后去中餐馆共进晚餐。

拉比表示，这段经历使得他在赴欧之前就已经对量子力学有了深入的理解，从而在欧洲可以很快地



图1 1920年代后半期，几位哥伦比亚大学研究生自发组织的理论物理讨论小组。从左到右：王守竞，克罗尼格(Ralph de Kronig), M. Schwarzschild, M. Zemansky 和拉比

\* 新基石科学基金资助项目

进入研究前沿。回美国后，拉比、奥本海默等人迅速在很多大学开展了量子力学的教学和研究，培养出新一代通晓量子力学的物理学家。到了第二次世界大战开始的时候，这样的人才已经数以千计。

王守竞回国后的人生轨迹和拉比等人迥然不同。他先赴浙江大学物理系任教，随后赴北京大学任物理系主任。因为当时国情所限，他并没有能够像拉比一样，打开中国量子力学研究的新局面。1931年“九·一八事变”后，国难当头，他放弃理论物理，开始进行应用研究，投身实业救国，日后成为中国机械工业的先驱。抗战期间，王守竞在昆明主持中央机器厂，做出了巨大的贡献。1943年6月，王守竞再次赴美，于1984年病逝。关于王守竞的传奇人生，可以参阅余少川著的《中国机械工业的拓荒者——王守竞》一书<sup>[9]</sup>。

本文将介绍王守竞对非对称陀螺型分子转动能谱的研究<sup>[7]</sup>。这一工作于1929年发表在 *Physical Review*。在王守竞的代表作[5—7]中，这篇发表得最晚，但其成就最高。

分子转动的量子力学其实是刚体转动的量子化问题。其原因如下：电子能级的能标，一般采用里德伯能量来衡量，即  $E_{\text{Ry}} = \frac{e^2}{a} = 27.2 \text{ eV}$ 。分子转动和振动的能标则小很多，要分别乘上  $\frac{m_e}{M}$  和  $\left(\frac{m_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$  的因子，其中  $m_e$  是电子质量， $M$  是核质量。对于分子的转动和振动来说，这个因子分别在  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  和  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  的量级。因此，在零级近似下，研究分子的转动问题时可以冻结电子能级和振动自由度，把分子当作一个刚体来处理。分子光谱的波长，一般在微波波段(毫米和厘

米波段)。转动惯量特别小的分子的转动光谱，也可能在远红外波段。

分子陀螺可以分为对称和非对称两种。对称陀螺关于三个主轴的转动惯量  $I_{1,2,3}$  中，有两个是相同的；而在非对称陀螺中，这三者彼此不同。

对称陀螺型的分子有  $\text{CH}_3\text{Cl}$  以及  $\text{NH}_3$  等，其转动能谱是克罗尼格和拉比首先解决的<sup>[10]</sup>，这是哥伦比亚大学量子力学讨论小组的成果。拉比在1972年的报告中曾回忆：他们当时要寻找一个研究课题，发现陀螺转动能谱还没有被研究过，于是先从对称陀螺做起。把经典陀螺哈密顿量量子化之后，他们得到了一个复杂的微分方程，但是不会求解，就卡在那里。有一天，拉比在图书馆翻阅雅可比的德文数学著作，书里正好有那个微分方程的解，问题于是迎刃而解。后来的进展表明，这其实就是  $SO(3)$  转动群表示的  $d$ -矩阵函数<sup>[11, 12]</sup>。

非对称陀螺型分子远比对称陀螺型的分子更常见，但是其转动能级的求解要困难很多，这正是王守竞解决的问题<sup>[7]</sup>。相应的能量本征方程要比对称陀螺的更为复杂，几乎没有希望用分析的方式求解。王守竞创造性地采用了矩阵力学的方法，对其进行代数求解，取得了成功。

尽管矩阵力学的创立较波动力学为早，但当时大部分物理学家都不习惯于使用矩阵力学。相较于微分方程，矩阵对于当时的大部分物理学家来说，是比较陌生的。王守竞在威斯康辛大学的博士后导师是范弗莱克(J. H. van Vleck)。范弗莱克非常熟悉矩阵力学，王守竞的成功也得益于范弗莱克的影响。

王守竞采用对称陀螺的本征波

函数为基底，建立起非对称陀螺的久期方程，再对角化求解其能级。这个工作是分子光谱领域内的经典，也是美国早期本土物理研究引起欧洲物理界关注的代表作之一。

本文后面部分的结构解释如下。在第2节中介绍量子陀螺位形空间的描述，建立其与转动群空间的对应，以及用欧拉角来描述。在第3节中，介绍对称陀螺能级的量子力学分析解法，主要参照文献[10]。在第4节中，介绍王守竞对非对称陀螺能级的代数解法，主要参照文献[7]。在第5节中总结全文。文中有两个 Boxes，给出正文所需的一些技术性细节。本文不追求和原始文献字面上的一致。为了方便当代读者，本文也参照了知名量子力学教材中的表述<sup>[11, 12]</sup>，采用了一些现代的处理方式。

## 2 对量子陀螺(Top)位形空间的描述

在零级近似下研究分子转动能级，可以将其当作一个刚体。首先要确定一个合适的表象来表示刚体的位形，并由此来建立力学量算符的表达式，进而求解转动波函数。

在经典力学中，刚体一般用固定于其上的本体坐标系来确定其转动位形。本体坐标系的坐标轴记作  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$ ，它们被选成沿着转动惯量的主轴方向，如图2所示。 $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$  和实验室参照系  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  通过转动矩阵相联系：

$$(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3) = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \mathbf{g}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (1)$$

其中  $\alpha, \beta, \gamma$  是欧拉角。 $\mathbf{g}$  是  $SO(3)$  三维转动正交矩阵，其矩阵元为  $g_{ai} = \hat{e}_{i,a}$ ，即本体轴  $\hat{e}_i$  在实验室坐标轴  $\hat{x}_a$  上的投影，其中  $\hat{x}_a = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ 。具体来说：

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}. \quad (2)$$

正交矩阵的逆是它的转置，即  $\mathbf{g}^{-1} = \mathbf{g}^T$ 。描写转动的矩阵  $\mathbf{g}$  满足  $\det(\mathbf{g}) = 1$ ，构成  $SO(3)$  群。

首先选取本体坐标轴和实验室坐标轴相重合的位形作为基准，其对应的转动群元  $\mathbf{g}$  为单位矩阵。然后根据(1)式将任意一个刚体位形  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$  和转动操作  $\mathbf{g}$  建立一一对应。因此，刚体的位形空间就是三维空间转动群的群空间，陀螺转动波函数是  $\mathbf{g}$  的函数，可以用欧拉角来描写  $\psi(\mathbf{g}) = \psi(\alpha, \beta, \gamma)$ 。相应地，力学量可以由欧拉角及其微分算符来表示。

一个陀螺的基本力学量包括角动量  $\mathbf{L}$  在实验室坐标轴上的投影  $L_a = \hat{x}_a \cdot \mathbf{L}$ ，还有其沿着本体坐标轴  $\hat{e}_i$  上的投影  $Q_i = \hat{e}_i \cdot \mathbf{L} (i = 1, 2, 3)$ 。下面来导出  $Q_i$  和  $L_a$  的算符表达式。

角动量算符沿着一个方向的投影，可以表示为对绕着该方向的旋转角度的微分。根据图3中的几何关系，得出下列算符表达式：

$$\begin{cases} \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}, \\ \hat{e}_3 \cdot \mathbf{L} = Q_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma}, \\ \hat{y}' \cdot \mathbf{L} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta}. \end{cases} \quad (3)$$

根据  $\hat{y}' = \cos \alpha \hat{y} - \sin \alpha \hat{x}$ ， $\hat{e}_3 = \cos \beta \hat{z} + \sin \beta (\cos \alpha \hat{x} + \sin \alpha \hat{y})$ ，解出：

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( -\cos \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \sin \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\cos \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right), \quad (4)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( -\sin \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right). \quad (5)$$

在繁琐但直截了当的运算之后，可得角动量平方的算符表达式为

$$\frac{L^2}{\hbar^2} = -\frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2 \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \gamma} - \frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} - \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right). \quad (6)$$

根据  $Q_i = \hat{e}_i \cdot \mathbf{L} = T_{ji} \cdot L_j$ ，可以得到：

$$\hat{Q}_1 = -i\hbar \left( -\frac{\cos \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} + \cot \beta \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right), \quad (7)$$

$$\hat{Q}_2 = -i\hbar \left( \frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} - \cot \beta \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right). \quad (8)$$

(3)式至(8)式可以给出一个有趣的结论：如果把  $\alpha$  和  $\gamma$  对换，则  $L_z$  变成  $Q_3$ ，而  $L_x$  和  $L_y$  分别变成  $-Q_1$  和  $Q_2$ 。

角动量在实验室参照系和刚体本体参照系的投影分量之间彼此对易。论证如下：在空间旋转操作下， $\hat{e}_{i,a}$  按照3矢量变换，其中  $a = x, y, z$  代表实验室参照系的三个方向。角动量  $\mathbf{L}$  是空间旋转操作的无穷小生成元，有：

$$[L_a, \hat{e}_{i,b}] = i\epsilon_{abc} \hat{e}_{i,c}. \quad (9)$$

$Q_i = \mathbf{L} \cdot \hat{e}_i$  作为其内积在转动下保持不变，则有：

$$[L_a, Q_j] = 0. \quad (10)$$

此外，很容易得到  $[L^2, Q_3] = 0$  和  $L^2 = Q^2$ 。

考虑空间反演变换，即对于陀螺上每一个点  $\mathbf{r} = r_a \hat{e}_a$  都变换到  $-\mathbf{r}$ ，其对应的变换矩阵为  $\mathbf{g}_I = -\mathbf{I}$ ，其中  $\mathbf{I}$  是三维单位阵，则  $\det(\mathbf{g}_I) = -1$ ，因

此并不属于用欧拉角来描述的  $SO(3)$  群元。事实上，在空间反演变换下，陀螺变成了其镜像。如果分子具有手征性，且分子所含原子数目众多，则两种不同手性分子的量子隧穿可以忽略，那么空间反演就不再是该手性分子的对称性了。

如果分子存在一个对称平面，取一个主轴垂直于该平面，不妨设其为  $\hat{e}_2$  轴，则对称平面为  $\hat{e}_1 - \hat{e}_3$  平面。我们可以将空间反演和该镜面反射进行复合，即  $\hat{e}_{1,3} \rightarrow -\hat{e}_{1,3}$ ， $\hat{e}_2 \rightarrow \hat{e}_2$ ，即绕着  $\hat{e}_2$  旋转  $\pi$ 。这个变换记作  $\mathbf{R}_2(\pi)$ ，可以通过欧拉角的变换来表示：

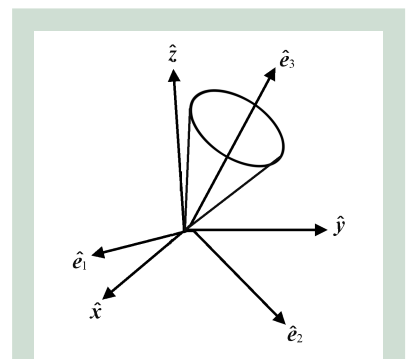


图2 实验室坐标系  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  和固定在陀螺上的随动本体坐标系  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$ 。它们之间由一个三维正交转动矩阵  $\mathbf{g}(\alpha, \beta, \gamma)$  相联系，其中  $\alpha, \beta, \gamma$  是欧拉角

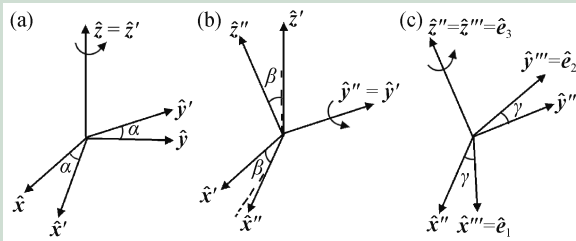


图3 欧拉角  $\alpha, \beta, \gamma$  的定义。从实验室坐标系  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  出发绕着  $\hat{z}$  轴旋转  $\alpha$ ，得到坐标系  $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}' = \hat{z})$ 。再绕着  $\hat{y}'$  轴旋转  $\beta$ ，得到坐标系  $(\hat{x}'', \hat{y}'' = \hat{y}', \hat{z}'')$ 。再绕着  $\hat{z}''$  轴旋转  $\gamma$ ，得到本体坐标系  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3 = \hat{z}'')$

**Box 1 缩合勒让德多项式、雅可比多项式**

下面给出求解(17)式的过程。在  $k = 0$  时, 该式约化成球谐函数方程。相应地,  $d_{m0}^l(\beta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \beta)$ , 其中  $P_l^m(\cos \beta)$  是缩合勒让德多项式(Associated Legendre polynomial)。它们和球谐函数的关系为

$$d_{m0}^l(\beta)e^{im\alpha} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\beta, \alpha) . \tag{A1}$$

在  $k \neq 0$  时, (17)式的解为

$$d_{mk}^l(\beta) = (-1)^{m-k} \sqrt{\frac{(l+m)!(l-m)!}{(l+k)!(l-k)!}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{m+k} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{m-k} P_{j-m}^{m-k, m+k}(\cos \beta) , \tag{A2}$$

其中  $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$  是雅可比多项式(Jacobi polynomial)。  $d_{mk}^l(\beta)$  满足以下关系:

$$d_{mk}^l(\beta) = (-1)^{m-k} d_{km}^l(\beta) , d_{mk}^l(\beta) = d_{-k, -m}^l(\beta) , d_{mk}^l(-\beta) = (-1)^{m-k} d_{mk}^l(\beta) , d_{mk}^l(\pi - \beta) = (-1)^{l+m} d_{m, -k}^l(\beta) . \tag{A3}$$

雅可比多项式的定义如下:

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} (1-x)^{-\alpha} (1+x)^{-\beta} \frac{d^n}{dx^n} ((1-x)^{\alpha+n} (1+x)^{\beta+n}) . \tag{A4}$$

缩合勒让德多项式是雅可比多项式的一个特例, 它们之间的关系为

$$P_l^m(x) = \frac{(l+m)!}{2^m l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} P_{l-m}^{(m, m)}(x) . \tag{A5}$$

$$\alpha \rightarrow \pi + \alpha, \beta \rightarrow \pi - \beta, \gamma \rightarrow \pi - \gamma, \tag{11}$$

则  $Q_{1,3} \rightarrow -Q_{1,3}, Q_2 \rightarrow Q_2$ 。

**3 对称陀螺的波函数求解**

根据量子经典的对应关系, 一个自由陀螺的哈密顿量可以表示为

$$H = \frac{Q_1^2}{2I_1} + \frac{Q_2^2}{2I_2} + \frac{Q_3^2}{2I_3} , \tag{12}$$

其中  $I_{1,2,3}$  是在三个主轴上的转动惯量。我们先介绍对称陀螺量子波函数的求解, 不妨设  $I = I_1 = I_2 \neq I_3^{[10]}$ 。

如果分子为杆状, 可以取  $\hat{e}_3$  轴沿着杆的方向。因为  $I_3 \rightarrow 0$ , 所以绕着  $\hat{e}_3$  的转动是很难被激发的。这时可以忽略  $\gamma$  角,  $\alpha$  和  $\beta$  就变成球坐标中的方位角(azimuthal angle)和极角(polar angle)。相应的力学量完全集为  $(L^2, L_z)$ , 转动波函数的基  $Y_{lm}(\beta, \alpha)$  为球谐函数(spherical harmonics), 其中好量子数  $l$  和  $m$  分别对应于  $L^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar Y_{lm}$  以及  $L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$ 。

但是对于一般情况的陀螺来说, 球谐函数不足以来描写其转动

波函数。陀螺的转动波函数由三个欧拉角描写, 因此需要三个量子数来标识, 其波函数记作  $\psi_{lmk}$ 。相应的力学量完备集, 可以取做彼此对易的算符集  $(L^2, L_z, Q_3)$ 。  $\psi_{lmk}$  是它们的共同本征态, 满足:

$$L^2 \psi_{lmk} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{lmk} , \tag{13}$$

$$L_z \psi_{lmk} = m\hbar \psi_{lmk} , \tag{14}$$

$$Q_3 \psi_{lmk} = k\hbar \psi_{lmk} . \tag{15}$$

因为  $L^2 = Q^2$ , 则  $-l \leq m \leq l$  和  $-l \leq k \leq l$ 。

对  $\psi_{lmk}$  分离变量, 可设:

$$\psi_{lmk} = e^{i(m\alpha + k\gamma)} d_{mk}^l(\beta) . \tag{16}$$

代入(6)式, 得到:

$$\left( \frac{1}{\sin \beta} \frac{d}{d\beta} \sin \beta \frac{d}{d\beta} + l(l+1) - \frac{m^2 + k^2 - 2mk \cos \beta}{\sin^2 \beta} \right) d_{mk}^l(\beta) = 0 . \tag{17}$$

求解(17)式涉及到雅可比多项式,  $d_{mk}^l(\beta)$  的详细表达式参见 Box 1。

Box 2 论证了  $\psi_{lmk}$  就是转动群表示  $D$  矩阵的复共轭。对应于

$g(\alpha, \beta, \gamma)$  的转动算符为  $D(g) = e^{-\frac{i}{\hbar} L_z \alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} L_y \beta} e^{-\frac{i}{\hbar} L_x \gamma}$ 。相应的转动  $D$  矩阵定义为

$$D_{mk}^l(\alpha, \beta, \gamma) = \langle lm | D(g) | lk \rangle = e^{-im\alpha - ik\gamma} d_{mk}^l(\beta) , \tag{18}$$

其中  $|lm\rangle (-l \leq m \leq l)$  是角动量为  $l$  的一组基,  $d_{mk}^l(\beta) = \langle lm | e^{-\frac{i}{\hbar} L_y \beta} | lk \rangle$  是绕  $y$  轴转动的矩阵元。  $d_{mk}^l(\beta)$  是一个实矩阵, 其性质参见 Box 1。

在归一化之后, 具有好量子数  $(lmk)$  的陀螺转动波函数为

$$\psi_{lmk}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2l+1}{8\pi^2}} D_{mk}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) , \tag{19}$$

其中  $*$  代表复共轭。如果  $k = 0$ , 上式则约化成球谐函数:

$$\psi_{lm0}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2l+1}{8\pi^2}} d_{m0}^l(\beta) e^{im\alpha} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} Y_{lm}(\beta, \alpha) . \tag{20}$$

对称陀螺的哈密顿量(12)式在  $I = I_1 = I_2 \neq I_3$  时, 可以改写成  $H =$

$\frac{L^2}{2I} + \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I}\right)Q_3^2$ 。容易解得,  $\psi_{lmk}$  的本征能量  $E_{lk}$  为

$$E_{lk}^S = \hbar^2 \left( \frac{1}{2I} l(l+1) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I} \right) k^2 \right), \quad (-l \leq m \leq l). \quad (21)$$

自由陀螺的转动不受到力矩作用, 满足空间各向同性, 因此其能级构成转动群的不可约表示。对一组固定的  $lk$ ,  $\psi_{lmk}$  对  $L_z$  的量子数  $m$  呈现  $2l+1$  重简并, 这组多重态构成了角动量为  $l$  的转动群不可约表示。

对称陀螺波函数  $\psi_{lmk}$  中角动

量为  $l$  的不可约表示出现了多次, 彼此等价。它们以  $Q_3$  的量子数  $k = -l, \dots, l-1, l$  来进行标识, 一共  $2l+1$  组。这个结果可以用群的正则表示的分解来解释。第2节中曾得到陀螺的位形空间是转动群的群空间, 这个空间构成的表示是转动群的正则表示。在正则表示的不可约分解中, 一个不可约表示出现的次数就是其维度大小。角动量为  $l$  的表示是  $2l+1$  维的, 则它应该出现  $2l+1$  次。

在(11)式所描述的变换  $R_2(\pi)$  下, 即绕  $\hat{e}_2$  轴旋转  $\pi$  角的变换, 陀

螺哈密顿量(12)式不变。相应地, 波函数  $\psi_{lmk}$  变换如下:

$$\psi_{lmk} \rightarrow (-1)^{m+k+l+m} e^{-i(ma-k\gamma)} d_{m-k}^l(\beta) = (-1)^{l-k} \psi_{lm,-k}, \quad (22)$$

其中  $lmk$  均取整数值。因此, 对称陀螺的能谱  $E_{lk}^S$  还对  $\psi_{lm\pm k}$  简并。对于  $k=0$  的对称陀螺能级, 其简并度为  $2l+1$ , 而对  $k=\pm 1, \dots, \pm l$  的能级, 其简并度为  $4l+2$ 。

#### 4 非对称陀螺的波函数求解

非对称陀螺的哈密顿量用欧拉角来表达会非常复杂, 用分析的方式来求解极为不方便。王守竞在文

### Box 2 转动 $D$ -矩阵作为陀螺波函数

本节的论证参照教材[11]中的论述。陀螺的量子转动波函数定义在转动群  $SO(3)$  的群空间之上。设  $\phi_{lm}(g)$  作为  $(L^2, L_z)$  的共同本征态, 其中  $g(\alpha, \beta, \gamma)$  是描写陀螺位形的一个转动群元。对  $\phi_{lm}(g)$  做空间转动操作  $h$ , 其转轴为  $\hat{n}$ , 转角为  $\theta$ , 则有:

$$e^{-i\theta\hat{n}\cdot L}\phi_{lm}(g) = \phi_{lm}(h^{-1}g), \quad (B1)$$

另一方面, 根据转动群表示  $D$ -矩阵的定义, 有:

$$e^{-i\theta\hat{n}\cdot L}\phi_{lm}(g) = \sum_k \psi_{lk}(g) D_{km}^l(h). \quad (B2)$$

取  $h = g^{-1}$ , 利用转动矩阵的么正性, 即可以解得:

$$\phi_{lm}(g) = \sum_k (D_{mk}^l(g))^* \phi_{lk}(E), \quad (B3)$$

其中  $E$  是陀螺本体轴和实验室坐标系重合的位形。式(B2)可以解释成  $(D_{mk}^l(g))^*$  作为转动波函数的基,  $\phi_{lk}(E)$  是在该基上相应的分量。

转动  $SO(3)$  群流形的积分测度为  $\int dg = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma$ , 根据

$$\int dg D_{m'k'}^{l'*}(g) D_{mk}^l(g) = \frac{8\pi^2}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}, \quad (B4)$$

可以得出文中(19)式定义的归一化转动波函数的基  $\psi_{lmk}(g) = \sqrt{\frac{2l+1}{8\pi^2}} D_{mk}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma)$ 。将  $\psi_{lmk}(g)$  代入式(B1), 可得:

$$e^{-i\theta\hat{n}\cdot L} (D_{mk}^l(g))^* = (D_{mk}^l(g_0^{-1}g))^* = \sum_k (D_{k'm'}^{l'}(g))^* D_{k'm}^{l'}(g_0). \quad (B5)$$

取无限小转动,  $e^{-i\theta\hat{n}\cdot L} \approx 1 - i\theta\hat{n}\cdot L$ , 可得:

$$\hat{n}\cdot L (D_{mk}^l(g))^* = \sum_{k'} (D_{k'k}^l(g))^* \langle lk' | \hat{n}\cdot L | lm \rangle. \quad (B6)$$

取  $\hat{n} = \hat{z}$ , 可得(14)式  $L_z \psi_{lmk} = m\hbar \psi_{lmk}$ 。

取  $\hat{n} = \hat{e}_3$ , 则  $Q_3 = L \cdot g\hat{z} = D(g)L_z D(g^{-1})$ , 则有  $\langle lk' | Q_3 | lm \rangle = \sum_p D_{k'p}^l(g) D_{pm}^l(g^{-1}) p\hbar$ 。代入式(B6), 可得:

$$Q_3 (D_{mk}^l(g))^* = \sum_{k'p} (D_{k'k}^l(g))^* D_{k'p}^l(g) D_{pm}^l(g^{-1}) p\hbar, \quad (B7)$$

经过化简可得(15)式  $Q_3 \psi_{lmk} = k\hbar \psi_{lmk}$ 。

献[7]中采用了代数方式求解,即采用对称陀螺的本征波函数  $\psi_{lmk}$  为基,计算非对称陀螺哈密顿量(12)式在这组基下的矩阵元  $\langle \psi_{l'm'k'} | H | \psi_{lmk} \rangle$ ,然后再进行对角化。文献[7]对矩阵元的计算还是采取分析的办法,在技术上有相当的挑战性。为了简化计算,我们对矩阵元的计算也采取代数方法<sup>[12]</sup>。

首先计算  $Q_i = e_{i,a} L_a$  之间的对易关系,其中  $i = 1, 2, 3$  代表三个本体主轴,  $a = x, y, z$  代表固定坐标系的三个方向。通过计算可得,

$$[Q_i, Q_j] = [e_{i,a} L_a, e_{j,b} L_b] = e_{i,a} [L_a, e_{j,b}] L_b - e_{j,b} [L_b, e_{i,a}] L_a + e_{i,a} e_{j,b} [L_a, L_b].$$

代入对易关系(9)式,得到:

$$[Q_i, Q_j] = -i(\hat{e}_i \times \hat{e}_j) \cdot \mathbf{L} = -i\epsilon_{ijk} Q_k. \quad (23)$$

这组对易关系和角动量类似,但是整体上有个负号的差别,相当于在左手坐标系中角动量各分量之间的对易关系。定义  $Q'_1 = Q_1, Q'_2 = -Q_2, Q'_3 = Q_3$ , 则  $Q'_i$  满足通常的角动量对易关系。相应的升降算符为  $Q'_\pm = Q'_1 \pm iQ'_2 = Q_1 - iQ_2, Q'_- = Q_1 + iQ_2$ , 容易得到矩阵元如下:

$$Q'_+ \psi_{lmk} = \sqrt{(l-k)(l+k+1)} \psi_{lm, k+1}, \quad (24)$$

$$Q'_- \psi_{lmk} = \sqrt{(l+k)(l-k+1)} \psi_{lm, k-1}. \quad (25)$$

我们将哈密顿量(12)式改写成  $H = H_0 + H_{\text{diag}} + H_{\text{off}}$ 。其中  $H_0 = aL^2, H_{\text{diag}} = bQ^2$  是对角部分, 而  $H_{\text{off}} = c(Q_+^2 + Q_-^2)$  是非对角部分, 其中  $a = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \right), b = \frac{1}{2I_3} - a, c = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2I_1} - \frac{1}{2I_2} \right)$ 。

下面求在  $\psi_{lmk}$  这组基下,  $H_{\text{diag}} + H_{\text{off}}$  的久期方程矩阵元。对

角部分很简单,有

$$\langle l'm'k' | H_{\text{diag}} | lmk \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'} b k^2.$$

非对角部分  $H_{\text{off}}$  的非零矩阵元,可以由(24)式和(25)式得到:

$$\begin{aligned} & \langle l'm', k \mp 2 | H_{\text{off}} | lmk \rangle \\ &= c \hbar^2 ((l \pm k)(l \mp k + 1)(l \pm k - 1) \times \\ & \quad (l \mp k + 2))^{\frac{1}{2}} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (26)$$

根据  $k$  的奇偶性, 可以将  $H_{\text{diag}} + H_{\text{off}}$  的久期矩阵分成两个对角块, 互不混合。

经过上述分析, 非对称陀螺的能谱可以表示为

$$E_{lk} = \hbar^2 (al(l+1) + \lambda_k), \quad (27)$$

其中  $\lambda_k$  是  $H_{\text{diag}} + H_{\text{off}}$  的久期方程本征值。和对称陀螺一样, 每个能级的简并度为  $2l+1$  重, 对所有  $m$  的取值简并。(27)式被称为“王公式”<sup>[13]</sup>。

下面看一个具体的例子: 在  $l=1$  时, 可以根据上面的求解方法得出  $E$  的三个本征值:

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right), \quad \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} + \frac{1}{I_1} \right), \quad \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right). \quad (28)$$

每个能级均关于  $m=0, \pm 1$  三重简并。

当陀螺的非对称性很小时, 我们将其对角部分  $H_0 + H_{\text{diag}}$  作为零级近似, 其能谱  $E_{lk=0}^0 = \hbar^2 (al(l+1) + bk^2)$ 。其非对角部分  $H_{\text{off}}$  可以作为微扰。作为一个例子, 考虑  $I_3 \ll I_2 \leq I_1$  的情况, 即  $b \gg |c| > 0$ 。这时的零级能谱满足:

$$E_{lk=0}^0 < E_{lk=\pm 1}^0 < \dots < E_{lk=\pm l}^0. \quad (29)$$

对于  $\psi_{lmk=0}$  来说, 它是不简并的,  $H_{\text{off}}$  的微扰会改变其能量。对于  $k \neq 0$  的情况,  $H_{\text{off}}$  会解除  $\psi_{lm \pm k}$  的两重简并。在这个二维子空间中,  $\psi_{lm \pm k}$  之间的杂化要通过  $\psi_{lmk} \rightarrow \psi_{lmk-2} \rightarrow \dots \rightarrow \psi_{l, m-k}$  的  $k$  阶微扰论来建立。  $\psi_{lm \pm k}$  之间的杂化矩阵元在  $|c|^k$  阶, 相应的能级劈裂也在此阶。

简并解除后的本征态为

$$\psi_{lmk, \pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{lmk} \pm \psi_{lm-k}). \quad (30)$$

$\psi_{lmk, \pm}$  为  $R_2(\pi)$  的奇偶本征态, 即  $R_2(\pi) \psi_{lmk, \pm} = \pm (-1)^{l-k} \psi_{lmk, \pm}$ 。

## 5 总结

王守竞对量子力学的早期发展做出了突出贡献。他的一个代表性成就是对非对称陀螺型分子的转动能级进行了量子力学求解。他将代数方法和分析的方法相结合, 利用对称陀螺的转动波函数为基(转动群表示  $D$  矩阵函数), 建立起哈密顿量本征能量的久期方程。这个工作对分子光谱领域有重大的影响, 是该方向上进入教科书的经典结果。

**致谢** 感谢南京大学鞠国兴教授、西湖大学崔维成教授, 以及胡升华先生的帮助。

## 参考文献

- [1] 曹则贤. 物理, 2020, 49(2): 91
- [2] 吴从军. 物理, 2024, 53(7): 488
- [3] 赵广增, 王守武, 王明贞. 物理, 1985, 14(6): 382
- [4] 胡升华. 中国科技史料, 2000, 21(3): 235
- [5] Wang S C. Physik. Z., 1927, 28: 663
- [6] Wang S C. Physical Review, 1928, 31: 579
- [7] Wang S C. Physical Review, 1929, 34: 243
- [8] Rabi I I. Physics Today, 2006, (8): 36
- [9] 余少川. 中国机械工业的拓荒者—王守竞, 第一版. 昆明: 云南大学出版社, 2003
- [10] Kronig R de L, Rabbi I I. Physical Review, 1927, 29: 262
- [11] 杨泽森. 高等量子力学, 第三版. 北京: 北京大学出版社, 2007
- [12] 曾瑾言. 量子力学, 卷II, 第四版. 北京: 科学出版社, 2007
- [13] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II. New York: D. van Nostrand Company, 1945. pp. 46—49