



量子力学笔记

作者：温晨煜

组织：清华大学致理书院

版本：1.0



目录

第一章 量子力学入门：波粒二象性	1
1.1 电磁波与光子	1
1.2 物质粒子与物质波	1
1.3 波函数与 Schrödinger 方程	1
1.4 波包	2
1.4.1 自由粒子	2
1.4.2 波包的形状	2
1.5 Heisenberg 不确定性关系	3
第二章 数学工具	4
2.1 波函数空间	4
2.2 态空间	5
2.3 态空间中的表象	5
2.4 特征值与观察算符	6
2.5 位置与动量	7
2.5.1 位置表象与动量表象	7
2.5.2 位置算符 \hat{R} 与动量算符 \hat{P}	7
2.6 张量积	8
2.7 宇称算符	8
第三章 量子力学的假设	10
3.1 统计量的物理解释	10
3.2 Schrödinger 方程的物理解释	11
3.3 对物理体系一部分的测量	12
3.4 密度算符	13
3.5 演变算符	15
3.6 绘景	16
3.7 规范不变性	16
3.8 Schrödinger 方程的传播函数	17
3.9 不稳定性	18
3.10 一维问题的普遍讨论	19
3.10.1 束缚态	19
3.10.2 散射态	19
3.10.3 周期势	20

第四章 量子力学的简单应用	24
4.1 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子	24
4.1.1 实验	24
4.1.2 理论	24
4.1.3 量子理论对实验的分析	25
4.1.4 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子	26
4.1.5 自旋 $\frac{1}{2}$ 体系的密度矩阵	26
4.2 二能级体系	27
4.2.1 磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$ 体系	29
4.2.2 氨分子的简单模型	31
4.2.3 稳态与不稳定态的耦合	34
第五章 谐振子	36
5.1 特征值	36
5.1.1 代数法	36
5.1.2 多项式法	38
5.1.3 $\{ p\rangle\}$ 表象	39
5.2 特征态	39
5.3 三维各向同性谐振子	40
5.4 匀强电场中的带电谐振子	40
5.5 准经典态	41
5.6 耦合谐振子	42
5.6.1 有限个谐振子	42
5.6.2 无限长离散谐振子链	43
5.6.3 无限长连续体系	45
5.7 谐振子的实例	47
5.7.1 双原子分子中核的振动	47
5.7.2 晶体中核的振动	47
5.7.3 分子的扭转振荡	48
5.7.4 重 μ 原子	48
5.8 热力学平衡的谐振子	48
第六章 角动量	51
6.1 对易关系	51
6.2 角动量的谱	51
6.3 轨道角动量	53
6.4 角动量与旋转	53
6.5 双原子分子的转动	55

6.6 二维谐振子	56
6.7 Landau 能级	57
第七章 中心势场中的粒子	60
7.1 定态	60
7.2 二体运动	60
7.3 氢原子	62
7.3.1 Bohr 模型	62
7.3.2 量子力学	62
7.3.3 定态的概率流	64
7.3.4 均匀磁场中的氢原子	64
7.3.5 原子轨道	67
7.3.6 类氢体系	68
7.4 各向同性三维谐振子	69
7.5 双原子分子的振动-转动	70
第八章 势场中的散射的初等量子理论	73
8.1 散射定态	73
8.1.1 定义	73
8.1.2 概率流	74
8.1.3 积分方程	75
8.1.4 Born 近似	75
8.2 中心势场：分波法	76
8.2.1 自由粒子	76
8.2.2 势场中的分波	77
8.2.3 散射定态	77
第九章 电子的自旋	79
9.1 实验	79
9.2 自旋	79
9.3 $\frac{1}{2}$ 角动量	80
9.4 对自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的非相对论性描述	80
9.5 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的旋转算符	80
第十章 角动量的耦合	82
10.1 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的耦合	82
10.2 两个任意角动量的耦合	83
10.2.1 特征值	84

10.2.2 特征向量	85
10.2.3 球谐函数加法公式	86
10.3 矢量算符	86
10.4 耦合角动量的演变	87
第十一章 定态微扰理论	89
11.1 方法概述	89
11.1.1 非简并能级	89
11.1.1.1 零阶修正	90
11.1.1.2 一阶修正	90
11.1.1.3 二阶修正	90
11.1.2 简并能级	91
11.2 微扰势场中的一维谐振子	91
11.2.1 一次微扰	91
11.2.2 二次微扰	92
11.2.3 三次微扰	92
11.3 磁偶极子相互作用	92
11.4 van der Waals 力	93
11.4.1 两个 1s 氢原子	93
11.4.2 1s 氢原子和 2p 氢原子	94
11.5 体积效应	94
11.6 变分法	95
11.6.1 一维谐振子	95
11.6.2 固体中电子能带	96
11.6.3 H_2^+ 离子的化学键	97
第十二章 氢原子的精细和超精细结构	99
12.1 精细结构	99
12.2 超精细结构	99
12.3 能级 $n = 2$ 的精细结构	100
12.4 能级 $n = 1$ 的超精细结构	101
12.5 1s 的超精细结构的 Zeeman 效应	101
12.5.1 弱磁场	102
12.5.2 强磁场	102
12.5.3 一般情况	103
12.6 μ -原子核电子偶素的超精细结构和 Zeeman 效应	103
12.6.1 1s 的超精细结构	103
12.6.2 1s 的 Zeeman 效应	103

12.7 氢原子的 Stark 效应	104
12.7.1 $n = 1$ 的 Stark 效应	104
12.7.2 $n = 2$ 的 Stark 效应	104
第十三章 含时微扰理论	105
13.1 正弦型微扰和恒定微扰	106
13.1.1 末态为离散谱中的态	106
13.1.2 末态为连续谱中的态	106
13.2 原子与电磁波的相互作用	107
13.2.1 相互作用的 Hamiltonian	107
13.2.2 非共振激发	108
13.2.3 共振激发	109
13.2.4 正弦微扰作用于双能级体系	109
13.3 共振微扰下双能级振荡	111
13.4 与连续统末态相耦合的离散态的衰变	111
13.4.1 一阶微扰理论	112
13.4.2 短期近似	112
13.4.3 更精确的解法	113
第十四章 全同粒子体系	114
14.1 置换算符	115
14.1.1 双粒子体系	115
14.1.2 多粒子体系	116
14.2 对称化假设	117
14.3 其他假设的应用	117
14.4 全同性的干涉效应	118
14.5 多电子原子	118
14.6 氦原子	119
14.6.1 中心场近似	119
14.6.2 微扰	119
14.6.3 精细结构	120
14.7 电子气	120
14.7.1 固体中的电子	121
附录 A 算符的性质	122
附录 B Hermite 多项式	123

第一章 量子力学入门：波粒二象性

1.1 电磁波与光子

Plank-Einstein 关系：

$$E = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

波粒二象性：双缝干涉

谱分解定理：分解到特征向量

1.2 物质粒子与物质波

De-Broglie 关系：

$$E = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

1.3 波函数与 Schrödinger 方程

用波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描述粒子的量子态

$$dP(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r}$$

谱分解定理

1. 测量结果在本征结果张成的空间内
2. 本征结果对应本征态

Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

1. 方程线性齐次 \implies 叠加原理
2. 方程一阶 \implies 初值决定演化

经典态：由相空间 6 个参数确定

量子态：由波函数确定

非相对论量子力学中物质粒子不会产生或湮灭

定态 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}) \\ \hat{H}\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

1.4 波包

用波包描述粒子

1.4.1 自由粒子

Schrödinger 方程的解为平面波

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \\ \omega &= \frac{\hbar k^2}{2m}\end{aligned}$$

根据叠加原理,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(\mathbf{k})t)} d^3\mathbf{k}$$

一维情况下,

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{i(kx-\omega(k)t)} dk \\ g(k) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx\end{aligned}$$

单色平面波不是平方可积函数, 不能表示量子态

1.4.2 波包的形状

方法 1:

$$\begin{aligned}g(k) &= |g(k)|e^{i\alpha(k)} \\ \alpha(k) &= \alpha_0 + \left. \frac{d\alpha}{dk} \right|_{k=k_0} (k - k_0) \\ \psi(x, 0) &= \frac{e^{i(k_0x+\alpha(k_0))}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} |g(k)| e^{i(k-k_0)(x-x_0)} dk\end{aligned}$$

其中

$$x_0 = - \left. \frac{d\alpha}{dk} \right|_{k=k_0}$$

波包中心在 x_0 处

方法 2: 稳定相位

波包中心相位对 k 的导数为 0, $x + \frac{d\alpha}{dk} = 0$

$$\Delta k \Delta x \geq 1$$

相速度

$$v_\phi = \frac{\omega}{k}$$

群速度

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

稳定相位: $g(k)$ 辐角 $\alpha(k) - \omega(k)t$

$$x_M(t) = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} t - \left. \frac{d\alpha}{dk} \right|_{k=k_0}$$

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}$$

1.5 Heisenberg 不确定性关系

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \bar{\psi}(p) e^{i(px/\hbar)} dp$$

Bessel-Parseval 关系

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}(p)|^2 dp$$

不确定性关系

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

第二章 数学工具

完备空间：空间中任意 Cauchy 列均收敛的内积空间

Hilbert 空间：完备的内积空间，对于函数空间，Hilbert 空间 L^2 是平方可积复值可测函数集合

线性空间 V ，对偶空间 V^* ，对偶空间的对偶空间 V^{**} 与 V 同构

V 中元素 f ，则 V^* 中元素 $\langle f, \cdot \rangle$ ，映射 $v: V \rightarrow V^*$ 满足单射，共轭线性

- 在有限维情况下， v 是双射
- 在无限维情况下， v 是单射但不是满射
 - 对偶空间是 Hilbert 空间，为了使 v 成为双射，要将 V 完备化，即补足 Cauchy 列的收敛点

Riez 表示定理： $\forall \eta \in V^*, g \in V, \exists$ 唯一 $f_\eta \in V, \eta(g) = \langle f_\eta, g \rangle$

无穷维 Hilbert 空间：

$$\text{基}\{e_n\} \begin{cases} \text{正交归一: } \langle e_m, e_n \rangle = \delta_{mn} \\ \text{完备: 找不到与 } e_n \text{ 正交的元素} \end{cases}$$

- 对偶算符 A^* : $f \in V, \eta = v(f) = \langle f, \cdot \rangle \in V^*$

$$f \mapsto Af, \eta \mapsto A^*\eta$$

$$\text{有 } (A^*\eta)f = \eta(Af)$$

算符的对偶运算满足线性

- 伴随算符 A^\dagger : v^{-1} 无法将 $A^*\eta$ 映射到 Af ，而是映射到伴随算符 A^\dagger

$$v^{-1}(A^*\eta) = A^\dagger f$$

$$A^\dagger = v^{-1} \circ A^* \circ v$$

$$v \circ A^\dagger = A^* \circ v$$

$$v(A^\dagger f) = A^*v(f) \text{ 即 } \eta_{A^\dagger f} = A^*\eta_f$$

$$\langle A^\dagger f, g \rangle = \langle f, Ag \rangle$$

算符的伴随运算满足共轭线性

2.1 波函数空间

波函数空间 \mathcal{F} : Hilbert 空间中充分正规的波函数构成的集合， $\mathcal{F} = L^2 \cap C^\infty$

1. 矢量空间
2. 内积
3. 线性算符，对易子
 1. \mathcal{F} 中的正交归一基 $\{u_i(\mathbf{r})\}$

- 正交性: $\langle u_i, u_j \rangle = \delta_{ij}$
 - 完备性: $\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$
2. \mathcal{F} 以外的正交归一基: 连续基 $w_\alpha(\mathbf{r})$
- 正交性: $\langle w_\alpha, w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$
 - 完备性: $\int w_\alpha(\mathbf{r}) w_\alpha^*(\mathbf{r}') d\alpha = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

2.2 态空间

态空间 \mathcal{E} : 每个量子态所属的空间

$$\mathcal{F} \iff \mathcal{E}_r \subset \mathcal{E}$$

1. \mathcal{E} 中的元素: 右矢 $|\psi\rangle$
2. \mathcal{E} 的对偶空间 \mathcal{E}^* 中的元素: 左矢 $\langle\psi|$
3. 对应关系: $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi, \psi\rangle$
 - 每个右矢都对应一个左矢, 且对应关系是共轭线性的
 - 每个左矢不一定有对应的右矢
 - \mathcal{E}^* 与 $(L^2)^*$ 同构, 而 \mathcal{E} 是 L^2 的子集
4. 线性算符 A

投影算符

$$P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$$

$$P_\psi^2 = P_\psi$$

子空间上的投影算符

$$P_q = \sum_{i=1}^q |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

5. 伴随算符 A^\dagger
6. Hermite 算符: $A = A^\dagger$

2.3 态空间中的表象

表象: 选定的正交归一基
离散基 $\{|u_i\rangle\}$

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.1)$$

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \hat{I} \quad (2.2)$$

连续基 $\{|w_\alpha\rangle\}$

$$\langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$$

$$\int |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| d\alpha = \hat{I}$$

表象变换: $\{|u_i\rangle\} \rightarrow \{|t_k\rangle\}$

$$S_{ik} = \langle u_i | t_k \rangle$$

右矢变换

$$\langle t_k | \psi \rangle = \sum_i S_{ki}^\dagger \langle u_i | \psi \rangle$$

$$\langle u_i | \psi \rangle = \sum_k S_{ik} \langle t_k | \psi \rangle$$

左矢变换

$$\langle \psi | t_k \rangle = \sum_i \langle \psi | u_i \rangle S_{ik}$$

算符变换

$$\langle t_k | A | t_l \rangle = \sum_{i,j} S_{ki}^\dagger \langle u_i | A | u_j \rangle S_{jl}$$

$$\langle u_i | A | u_j \rangle = \sum_{k,l} S_{ik} \langle t_k | A | t_l \rangle S_{lj}^\dagger$$

2.4 特征值与观察算符

有限维空间 Hermite 算符的特征值均为实数, 均可以酉对角化, 不同特征值对应的特征向量正交

观察算符: 特征向量的正交归一系 $\{|\psi_n^i\rangle\}$ 构成一组基的无限维 Hermite 算符

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ii'}$$

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \hat{I}$$

可对易观察算符

- A 和 B 可对易, $|\psi\rangle$ 是 A 的特征向量, 则 $B|\psi\rangle$ 也是 A 的特征向量, 且对应相同的特征值
- A 和 B 可对易, $|\psi_1\rangle$ 和 $|\psi_2\rangle$ 是 A 的对应不同特征值的特征向量, 则 $\langle \psi_1 | B | \psi_2 \rangle = 0$
- A 和 B 可对易, 则 A 和 B 的共同特征向量构成态空间的一组正交归一基
- 可对易观察算符的完全集合:

对于可对易算符 A_1, A_2, \dots, A_n ,

$$\dim(V_{\lambda_1^{t_1}} \cap V_{\lambda_2^{t_2}} \cap \dots \cap V_{\lambda_n^{t_n}}) = 1, \quad \forall t_1, t_2, \dots, t_n$$

其中 $V_{\lambda_i}^{t_i}$ 是 A_i 的第 t_i 个特征子空间

2.5 位置与动量

2.5.1 位置表象与动量表象

$$|r_0\rangle \iff \xi_{r_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$|p_0\rangle \iff v_{p_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 \cdot \mathbf{r}}$$

正交完备性

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

$$\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3\mathbf{r} = \hat{I}$$

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

$$\int |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| d^3\mathbf{p} = \hat{I}$$

右矢分量

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r})$$

$$\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p})$$

$|\mathbf{r}\rangle$ 表象与 $|\mathbf{p}\rangle$ 表象的变换: Fourier 变换

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \bar{\psi}(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{p}$$

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$\langle \mathbf{p}' | A | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}')} \langle \mathbf{r}' | A | \mathbf{r} \rangle$$

2.5.2 位置算符 \hat{R} 与动量算符 \hat{P}

$$\langle \mathbf{r} | R_i | \psi \rangle = r_i \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

$$\langle \mathbf{p} | P_i | \psi \rangle = p_i \langle \mathbf{p} | \psi \rangle$$

P 在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象下

$$\langle \mathbf{r} | \hat{P} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

正则对易关系式

$$[R_i, R_j] = 0$$

$$[P_i, P_j] = 0$$

$$[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

\hat{R} 与 \hat{P} 均为 Hermite 算符，均为观察算符，特征方程

$$R_i|\mathbf{r}\rangle = r_i|\mathbf{r}\rangle$$

$$P_i|\mathbf{p}\rangle = p_i|\mathbf{p}\rangle$$

2.6 张量积

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ 的条件:

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}_1, |\xi\rangle \in \mathcal{E}_2$$

对应

$$|\psi\rangle \otimes |\xi\rangle \in \mathcal{E}$$

满足

- 线性性
- 分配律
- \mathcal{E}_1 和 \mathcal{E}_2 的基的张量积构成 \mathcal{E} 的一组基

映射 $\mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}_2 \rightarrow \mathcal{E}$ 不一定是满射

内积

$$\langle \varphi' \xi' | \varphi \xi \rangle = \langle \varphi' | \varphi \rangle \langle \xi' | \xi \rangle$$

$$A \in \mathcal{E}_1, \quad B \in \mathcal{E}_2$$

$$[A \otimes B][|\phi\rangle \otimes |\xi\rangle] = [A|\phi\rangle] \otimes [B|\xi\rangle]$$

2.7 宇称算符

宇称算符 $\hat{\Pi}$

$$\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle$$

性质

- $\hat{\Pi}^2 = \hat{I}$
- $\hat{\Pi}$ 是么正算符，是 Hermite 算符

$\hat{\Pi}$ 特征值为 ± 1 , 定义

$$P_+ = \frac{1}{2}(\hat{I} + \hat{\Pi})$$

$$P_- = \frac{1}{2}(\hat{I} - \hat{\Pi})$$

则

$$P_+P_- = P_-P_+ = 0$$

$$P_+ + P_- = \hat{I}$$

$$\forall |\psi\rangle,$$

$$|\psi\rangle = P_+|\psi\rangle + P_-|\psi\rangle$$

$$\hat{\Pi}P_+|\psi\rangle = P_+|\psi\rangle$$

$$\hat{\Pi}P_-|\psi\rangle = -P_-|\psi\rangle$$

宇称变换算符 $\tilde{B} = \hat{\Pi}B\hat{\Pi}$

- 若 $\tilde{B} = B$, 即 $[\hat{\Pi}, B] = 0$, 则 B 为偶算符
- 若 $\tilde{B} = -B$, 即 $\hat{\Pi}B + B\hat{\Pi} = 0$, 则 B 为奇算符

R_i, P_i 为奇算符, 宇称算符为偶算符

第三章 量子力学的假设

1. 在确定时刻 t_0 的量子态由态空间 \mathcal{E} 中的右矢 $|\psi(t_0)\rangle$ 确定
2. 每个物理量 A 由 \mathcal{E} 中作用的算符 \hat{A} 描述, \hat{A} 是一个观察算符
3. 测量 A 得到的结果是 \hat{A} 的特征值之一
4. 谱分解原理

- 离散谱: 归一化态 $|\psi\rangle$, 测量 A 得到特征值 a_n 的概率

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

$\{|u_n^i\rangle\}$ 为特征子空间 \mathcal{E}_n 中的一组正交归一基

- 非简并连续谱: 归一化态 $|\psi\rangle$, 测量 A 结果在 $[\alpha, \alpha + d\alpha]$ 中的概率

$$dP(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

$|v_\alpha\rangle$ 为 \hat{A} 的属于特征值 α 的特征向量

- **注意:** 对特征态添加相因子不改变量子态, 但在叠加态下, 对不同特征向量添加不同相因子一般会改变量子态, 除非相位差为 $2n\pi$

5. 波包的坍塌: 对 $|\psi\rangle$ 态测量 A 得到 a_n , 则观测后的态为

$$\frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}}$$

投影算符

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i|$$

6. 体系的演变: Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle$$

量子化规则: 经典物理量 A 对应算符 \hat{A} 可以在适当对称化后, 将 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 替换为 \hat{R} 和 \hat{P} 得到

3.1 统计量的物理解释

1. 期望 (对不同态的平均值)

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

2. 标准差

$$\sigma_A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - (\langle A \rangle)^2}$$

3. 不确定性关系

$$\begin{aligned}
\sigma_A^2 \sigma_B^2 &= \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle \\
&\geq |\langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle|^2 \\
&\geq |\Im(\langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle)|^2 \\
&= \left| \frac{\langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle - \langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle^*}{2i} \right|^2 \\
&= \frac{1}{4} |\langle \psi | [\hat{A} - \langle A \rangle, \hat{B} - \langle B \rangle] | \psi \rangle|^2 \\
&= \frac{1}{4} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|^2 \\
&= \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2
\end{aligned}$$

综上可得

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

特别地，有

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

相容性

1. 相容的可观察量在同一时间不同测量顺序得到相同的结果
2. 不相容的可观察量在同一时间不同测量顺序得到不同的结果
3. 为了使体系的态在测量后由结果可以唯一确定，所测的可观察量必须是 ECOC

3.2 Schrödinger 方程的物理解释

概率守恒：

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

概率流：考虑无自旋的单个粒子，

概率密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$$

概率流密度

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{1}{m} \Re(\psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi)$$

概率流密度算符

$$\hat{K} = \frac{1}{2m} (|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \hat{P} + \hat{P} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|)$$

可观察量的平均值的演变：

Ehrenfest 定理:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

对 \hat{R} 和 \hat{P} 的特例

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle &= \frac{1}{m}\langle \mathbf{p} \rangle \\ \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle &= -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle\end{aligned}$$

波包中心不一定沿经典轨道, 因为

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{r} \rangle} \neq -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$$

在宏观极限下, 可以回归到经典力学的情况

保守体系: \hat{H} 不显含时间, 特征方程

$$\hat{H}|\varphi_{n\tau}\rangle = E_n|\varphi_{n\tau}\rangle$$

τ 为 ECOC 中其他参数

$$\begin{aligned}|\psi(t_0)\rangle &= \sum_n \sum_{\tau} c_{n\tau}(t_0)|\varphi_{n\tau}\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \sum_n \sum_{\tau} c_{n\tau}(t_0)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n\tau}\rangle\end{aligned}$$

称 \hat{H} 的特征态为定态, 定态的物理性质随时间不变

运动常量 A 满足

$$\begin{cases} \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \\ [A, H] = 0 \end{cases}$$

运动常量的特征值称为好量子数, 定态保持为 A 的特征态, 测量结果的概率不变

对于不显含时间的、与 H 不对易的可观察量 B ,

$$\langle B \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle = \sum_n \sum_{\tau} \sum_{n'} \sum_{\tau'} c_{n'\tau'}^*(t_0) c_{n\tau}(t_0) \langle \varphi_{n'\tau'} | \hat{B} | \varphi_{n\tau} \rangle e^{i(E_{n'} - E_n)(t-t_0)/\hbar}$$

Bohr 频率

$$\nu_{nn'} = \frac{1}{2\pi} \frac{|E_{n'} - E_n|}{\hbar}$$

在一些情况下, $\nu_{nn'}$ 权重为 0, 给出选择定则

3.3 对物理体系一部分的测量

态空间 $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, 测量的物理量的算符

$$\hat{A}_1 \rightarrow \tilde{A}_1 = \hat{A}_1 \otimes \hat{I}_2$$

$\{|u_n^i\rangle\}$ 是 \hat{A} 的正交归一特征向量, $\{|v_k\rangle\}$ 是 \mathcal{E}_2 中任意一组正交归一基

$$\begin{aligned}\tilde{P}_{1,n} &= \hat{P}_{1,n} \otimes \hat{I}_2 \\ &= \left(\sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \right) \otimes \hat{I}_2 \\ &= \sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |u_n^i v_k\rangle \langle u_n^i v_k|\end{aligned}$$

测量后态矢量

$$|\psi'\rangle = \frac{\tilde{P}_{1,n}|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\tilde{P}_{1,n}|\psi\rangle}}$$

1. \hat{A} 构成 ECOC, 不论测量前是否是乘积态, 测量后一定变为乘积态

$$\begin{aligned}|\psi'\rangle &= |u_n\rangle \otimes |\chi'\rangle \\ |\chi'\rangle &= \frac{\sum_k |v_k\rangle \langle u_n v_k | \psi \rangle}{\sqrt{\sum_k |\langle u_n v_k | \psi \rangle|^2}}\end{aligned}$$

2. 测量前的态是乘积态

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\chi\rangle$$

则测量后的态也是张量积

$$\begin{aligned}|\psi'\rangle &= |\varphi'\rangle \otimes |\chi\rangle \\ |\varphi'\rangle &= \frac{\hat{P}_{1,n}|\varphi\rangle}{\sqrt{\langle\varphi|\hat{P}_{1,n}|\varphi\rangle}}\end{aligned}$$

代表两个子体系是独立的

3. 测量前的态不是乘积态: 两个子体系不独立, 两个体系之间存在相互作用, 用密度算符描述子体系 1

3.4 密度算符

统计混合态: 对体系的初态了解并不完备, 分布列为 $|\psi_k\rangle$ 出现的概率为 p_k 与 $|\psi\rangle = \sum_k c_k |\psi_k\rangle$ 不等价, 因为后者会有干涉效应

纯态: p_k 中某一个为 1, 其余为 0

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle$$

引入密度算符

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$$

概率归一化

$$\begin{aligned}\text{Tr}\hat{\rho}(t) &= 1 \\ \langle A \rangle(t) &= \text{Tr}[\hat{\rho}(t)\hat{A}]\end{aligned}$$

由 Schrödinger 方程,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}] \\ P(a_n) &= \text{Tr}[\hat{P}_n\hat{\rho}(t)]\end{aligned}$$

纯态下体系可以用态矢量描述, 也可以用密度算符描述
统计混合态

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_k &= |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \\ P_k(a_n) &= \text{Tr}[\hat{\rho}_k\hat{P}_n] \\ P(a_n) &= \sum_k p_k P_k(a_n) \\ &= \text{Tr}[\sum_k p_k \hat{\rho}_k \hat{P}_n]\end{aligned}$$

定义密度算符

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{\rho}_k$$

推广后仍有

$$\begin{aligned}\text{Tr}\hat{\rho}(t) &= 1 \\ \langle A \rangle(t) &= \text{Tr}[\hat{\rho}(t)\hat{A}]\end{aligned}$$

假设 $\hat{H}(t)$ 已知, 则 $\forall t, |\psi_k(t)\rangle$ 对应的概率为 p_k

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]$$

$\hat{\rho}$ 为正定算符

$\hat{\rho}$ 的矩阵元

- 对角元: 布居数

$$\begin{aligned}c_n^k &= \langle u_n | \psi_k \rangle \\ \hat{\rho}_{nn} &= \sum_k p_k |c_n^k|^2\end{aligned}$$

- 非对角元: 相干元

$$\hat{\rho}_{np} = \sum_k p_k c_n^k c_p^{k*}$$

应用

1. 热力学平衡体系

密度算符

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$$

配分函数

$$Z = \text{Tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}})$$

在 \hat{H} 的特征向量组成的基下, $\hat{\rho}$ 是对角的

2. 对物理体系的一部分的描述

$\hat{\rho}$ 作用于 $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, 定义作用于 \mathcal{E}_1 的密度算符

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(1) &= \text{Tr}_2 \hat{\rho} \\ \hat{\rho}(1)_{nn'} &= \sum_k (\langle u_n | \langle v_k |) \hat{\rho} (|u_{n'} \rangle |v_p \rangle) \\ \langle \tilde{A} \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}(1) \hat{A}]\end{aligned}$$

对于不可分解为张量积的密度算符,

$$\hat{\rho} \neq \hat{\rho}(1) \otimes \hat{\rho}(2)$$

3.5 演变算符

演变算符 $\hat{U}(t, t_0)$

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

性质

- 由 Schrödinger 方程,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0)$$

•

$$\hat{U}(t_n, t_1) = \hat{U}(t_n, t_{n-1}) \cdots \hat{U}(t_3, t_2) \hat{U}(t_2, t_1)$$

•

$$\hat{U}(t', t) = \hat{U}^{-1}(t, t')$$

- 无穷小演变算符

$$\hat{U}(t + dt, t) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt$$

$$\Rightarrow \hat{U}(t, t_0) \text{ 是幺正算符}$$

1. \hat{H} 与时间无关

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}$$

2. \hat{H} 与时间有关: 一般而言,

$$\hat{U}(t, t_0) \neq e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}$$

3.6 绘景

Schrödinger 绘景：可观察量与时间无关，体系的演变包含在态矢量 $|\psi_S(t)\rangle$ 中

Heisenberg 绘景：通过么正变换，使态矢量与时间无关，可观察量依赖于时间

$$|\psi_H\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle$$

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t, t_0)$$

对于保守系，若 \hat{A}_S 与 \hat{H}_S 对易，则 \hat{A}_H 也与时间无关

$$A_H = A_S$$

一般情况

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + i\hbar \left(\frac{d}{dt} \hat{A}_S(t) \right)_H$$

对于势场中的粒子，有 Ehrenfest 方程

$$\frac{d}{dt} \hat{X}_H(t) = \frac{1}{m} \hat{P}_H(t)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{P}_H(t) = -\frac{\partial V(\hat{X}, t)}{\partial \hat{X}}$$

下标 H 表示变换到 Heisenberg 绘景

3.7 规范不变性

规范选择：选定一组电磁势

规范变换

$$\begin{cases} \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \Lambda \\ \Phi' = \Phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \end{cases}$$

规范不变性：规范变换不改变物理结果

1. 经典力学

(a). Newton 力学： $\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ 仅涉及电磁场

(b). Hamilton 力学

机械动量

$$\mathbf{p}_0 = m\mathbf{v}$$

动量

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$$

$$\begin{cases} \mathbf{r}' = \mathbf{r} \\ \mathbf{p}' = \mathbf{p} + q\nabla\Lambda \end{cases}$$

- 真实物理量：与规范无关

在原规范下对应 $g(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ，在新规范下对应 $g'(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t)$ ，则真实物理量的条件为

$$g(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t) = g'(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t) + \nabla\Lambda(\mathbf{r}(t), t), t)$$

例如：位矢，机械动量，机械动能，机械角动量

- 非物理量：在规范变换下会变化

例如： $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ ，角动量 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ，Hamiltonian

2. 量子力学

规范变换前后

$$\begin{cases} \hat{R} = \hat{R}' \\ \hat{P} = \hat{P}' \end{cases}$$

么正变换

$$\hat{T}_\Lambda(t) = e^{i\frac{q}{\hbar}\Lambda(\hat{R}, t)}$$

$$|\psi'(t)\rangle = \hat{T}_\Lambda(t)|\psi(t)\rangle$$

真实物理量对应的算符满足

$$\hat{G}'(t) = \hat{T}_\Lambda(t)G(t)\hat{T}_\Lambda^\dagger(t)$$

而非物理量不满足上式

在规范变换下，概率密度与概率流不变

3.8 Schrödinger 方程的传播函数

$$\psi(\mathbf{r}_2, t_2) = \int K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \psi(\mathbf{r}_1, t_1) d^3\mathbf{r}, \quad t_2 > t_1$$

推迟传播函数

$$K(2, 1) = K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \langle \mathbf{r}_2 | \hat{U}(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \theta(t_2 - t_1)$$

$K(2, 1)$ 表示以 $|\psi(t_1)\rangle$ 为初态的粒子，在 t_2 时位于 \mathbf{r}_2 的概率幅

用保守系 \hat{H} 的特征态 $|\varphi_n\rangle$ 表示 $K(2, 1)$

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \theta(t_2 - t_1) \sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_2) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t_2 - t_1)}$$

K 满足

$$\begin{cases} [i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i} \nabla_2)] K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = i\hbar \delta(t_2 - t_1) \delta^3(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = 0, \quad \text{若 } t_2 < t_1 \end{cases}$$

量子力学的 Lagrange 表述

在 (t_1, t_2) 插入 N 个点 $(t_{\alpha_i}, \mathbf{r}_{\alpha_i})$, 当 $N \rightarrow +\infty$ 时确定了一条两端点确定的时空路径 $\mathbf{r}(t)$

传播函数

$$K(2, 1) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \int d^3\mathbf{r}_{\alpha_N} \int d^3\mathbf{r}_{\alpha_{N-1}} \cdots \int d^3\mathbf{r}_{\alpha_1} K(2, \alpha_N) K(\alpha_N, \alpha_{N-1}) \cdots K(\alpha_1, 1)$$

Feymann 假设

- 1, 2 之间每一条路径都对应一个概率幅, $K(2, 1)$ 为概率幅总和
- 对于路径 Γ , 经典作用量

$$S_\Gamma = \int_\Gamma L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dt$$

$$K_\Gamma(2, 1) = C e^{\frac{i}{\hbar} S_\Gamma}$$

在 $\Delta S_\Gamma \ll \hbar$ 情况下, 大部分路径相位变化迅速, 对 $K(2, 1)$ 贡献抵消, 但对于 $\delta S_\Gamma = 0$ 的路径, $K_\Gamma(2, 1)$ 相位稳定, 即为最小作用量原理确定的轨道

3.9 不稳定性

氢原子激发态不稳定性来源于原子与电磁场合起来构成孤立体系, 由于耦合很弱 (为精细结构常数 α 量级), 在求解定态时可以忽略电磁场, 但在稳定性问题上需要考虑电磁场

初态为非稳态 $|\varphi_n\rangle$, t 时刻仍处于 $|\varphi_n\rangle$ 的概率

$$P(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

N 个粒子的全同体系

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}$$

体系脱离非稳态的概率

$$dP = \frac{dt}{\tau}$$

τ 为平均停留时间, 能级有自然展宽

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

非稳定性唯象描述: 将能量特征值替换为复数

$$E'_n = E_n - i \frac{\hbar}{2\tau}$$

态矢量的模不为 1，因为引入了非 Hermite 的 Hamiltonian

3.10 一维问题的普遍讨论

3.10.1 束缚态

能量是离散谱

波函数的平方可积性决定特征态 $E < 0$ ，且只能取离散谱，设势阱 $V(x)$ 最小值为 $-V_0$ ，

$$\begin{aligned} E &= \langle T \rangle + \langle V \rangle \\ &> \langle V \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 V(x) dx \\ &\geq \int_{-\infty}^{+\infty} -V_0 |\varphi(x)|^2 dx \\ &= -V_0 \end{aligned}$$

综上，

$$-V_0 < E < 0$$

与经典力学不同， E 的可能取值是离散的，且无法取到 $-V_0$

3.10.2 散射态

能量是连续谱

对于 $[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}]$ 上的势 $V(x)$ ，考虑特征值 E 对应的定态 $\varphi_k(x)$ ，

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \right) \varphi_k(x) = 0$$

设

$$\begin{aligned} k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \varphi_k(x) &= \begin{cases} Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}, & x < -\frac{l}{2} \\ \tilde{A}e^{ikx} + \tilde{A}'e^{-ikx}, & x > \frac{l}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

透射矩阵

$$\begin{aligned}
 M(k) &= \begin{bmatrix} F(k) & F'(k) \\ G(k) & G'(k) \end{bmatrix} \\
 \begin{bmatrix} \tilde{A} \\ \tilde{A}' \end{bmatrix} &= M(k) \begin{bmatrix} A \\ A' \end{bmatrix} \\
 \begin{cases} e^{ikx} \rightarrow F(k)e^{ikx} + G(k)e^{-ikx} \\ e^{-ikx} \rightarrow F'(k)e^{ikx} + G'(k)e^{-ikx} \end{cases} \\
 \Rightarrow \begin{cases} F^*(k) = G(k) \\ G^*(k) = F(k) \end{cases} \\
 M(k) &= \begin{bmatrix} F(k) & G^*(k) \\ G(k) & F^*(k) \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

由概率守恒

$$\det M(k) = |F(k)|^2 - |G(k)|^2 = 1$$

若 $V(x)$ 是偶函数, 则 $G(k)$ 是纯虚数

引入矩阵 $S(k)$,

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \tilde{A} \\ A' \end{bmatrix} &= S(k) \begin{bmatrix} A \\ \tilde{A}' \end{bmatrix} \\
 S(k) &= \frac{1}{F(k)} \begin{bmatrix} 1 & G^*(k) \\ -G^*(k) & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$S(k)$ 为幺正矩阵

无论从哪个方向入射, 有

$$\begin{aligned}
 R &= \left| \frac{G(k)}{F(k)} \right|^2 \\
 T &= \frac{1}{|F(k)|^2}
 \end{aligned}$$

3.10.3 周期势

设有 N 个周期势, 中心位于 $x = 0, l, \dots, (N-1)l$ 处, 周期长度 l

引入

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\right)\varphi_\alpha(x) = 0$$

$$\varphi_\alpha = \begin{cases} A_0 e^{i\alpha x} + A'_0 e^{-i\alpha x}, & x \leq -\frac{l}{2} \\ A_n v_\alpha(x - (n-1)l) + A'_n v'_\alpha(x - (n-1)l), & (n-1)l - \frac{l}{2} \leq x \leq (n-1)l + \frac{l}{2}, \quad n = 1, 2, \dots, N \\ C_0 e^{i\alpha(x-(N-1)l)} + C'_0 e^{-i\alpha(x-(N-1)l)}, & x \leq -\frac{l}{2}, \quad x \geq (N-1)l + \frac{l}{2} \end{cases}$$

则有

$$\begin{bmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{bmatrix} = Q(\alpha) \begin{bmatrix} A_n \\ A'_n \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{bmatrix} = M(\alpha) [Q(\alpha)]^{N-1} \begin{bmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{bmatrix}$$

其中

$$Q(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{i\alpha l} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha l} \end{bmatrix} M(\alpha)$$

$$= \begin{bmatrix} e^{i\alpha l} F(k) & e^{i\alpha l} G^*(k) \\ e^{-i\alpha l} G(k) & e^{-i\alpha l} F^*(k) \end{bmatrix}$$

特征方程

$$\lambda^2 - 2X(\alpha)\lambda + 1 = 0$$

其中

$$X(\alpha) = \Re(e^{i\alpha l} F(\alpha))$$

- 若 $|X(\alpha)| \leq 1$, 称为容许能带

$$X(\alpha) = \cos(k(\alpha)l), \quad 0 \leq k(\alpha) \leq \frac{\pi}{l}$$

$$\lambda = e^{\pm i k(\alpha)l}$$

- 若 $|X(\alpha)| \geq 1$, 称为禁止能带

$$X(\alpha) = \epsilon \cosh(\rho(\alpha)l), \quad \rho(\alpha) \geq 0$$

$$\epsilon = \operatorname{sgn} X(\alpha)$$

$$\lambda = \epsilon e^{\pm \rho(\alpha)l}$$

当 N 足够大时, 总透射系数指数减小, 透射波相干相消, 反射波相干相长

当 $F(\alpha) \rightarrow 1$ 时, 禁止能带非常狭窄, 趋于孤立能级, 得到反射的 Bragg 条件 $l = n\frac{\lambda}{2}$

考虑如下情况, 当 $x \rightarrow \infty, V(x) \rightarrow V_e$,

按特征值分解,

$$\begin{cases} A_n = f_1(\alpha)\lambda_1^{n-1} + f_2(\alpha)\lambda_2^{n-1} \\ A'_n = f'_1(\alpha)\lambda_1^{n-1} + f'_2(\alpha)\lambda_2^{n-1} \end{cases}$$

在左侧远处有

$$\varphi_\alpha(x) = B e^{\mu(\alpha)x}$$

$$\mu(\alpha) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_e - E)}$$

由概率流守恒,

$$\frac{A_1}{A'_1} = e^{i\chi(\alpha)}$$

$$\frac{A_{N+1}}{A'_{N+1}} = e^{i\chi'(\alpha)}$$

取定

$$\begin{cases} A_1 = e^{i\frac{\chi(\alpha)}{2}} \\ A'_1 = e^{i\frac{-\chi(\alpha)}{2}} \end{cases}$$

$$A'_n = A_n^*$$

- 容许能带

$$\begin{cases} A_n = f_1(\alpha)e^{i(n-1)k(\alpha)l} + f_2(\alpha)e^{-i(n-1)k(\alpha)l} \\ A'_n = A_n^* \end{cases}$$

得到

$$\frac{f_1(\alpha)e^{2iNk(\alpha)l} + f_2(\alpha)}{f_2^*(\alpha)e^{2iNk(\alpha)l} + f_1^*(\alpha)} = e^{i\chi'(\alpha)}$$

设

$$\theta(\alpha) = \text{Arg} \frac{f_1^*(\alpha)e^{i\frac{\chi'(\alpha)}{2}} - f_2(\alpha)e^{-i\frac{\chi'(\alpha)}{2}}}{f_1(\alpha)e^{-i\frac{\chi'(\alpha)}{2}} - f_2^*(\alpha)e^{i\frac{\chi'(\alpha)}{2}}}$$

得到关于能量的方程

$$k(\alpha) = \frac{\theta(\alpha)}{2Nl} + p \frac{\pi}{Nl}, \quad p = 0, 1, \dots, (N-1)$$

当 $N \gg 1$ 时, 从离散能级变为连续能带, 这时 $\theta(\alpha)$ 所表征的边缘效应可忽略
若 $T(\alpha) = 0$, $|F(\alpha)| \gg 1$, $|G(\alpha)| \gg 1$, 容许能带变为孤立能级

- 禁止能带

$$\begin{cases} A_n = \epsilon^{n-1}(f_1(\alpha)e^{(n-1)\rho(\alpha)l} + f_2(\alpha)e^{-(n-1)\rho(\alpha)l}) \\ A'_n = A_n^* \end{cases}$$

得到

$$\frac{f_1(\alpha) + f_2(\alpha)e^{-2N\rho(\alpha)l}}{f_1^*(\alpha) + f_2^*(\alpha)e^{-2N\rho(\alpha)l}} = e^{i\chi'(\alpha)}$$

设

$$L(\alpha) = -\frac{f_1^*(\alpha)e^{i\frac{\chi'(\alpha)}{2}} - f_1(\alpha)e^{-i\frac{\chi'(\alpha)}{2}}}{f_2^*(\alpha)e^{i\frac{\chi'(\alpha)}{2}} - f_2(\alpha)e^{-i\frac{\chi'(\alpha)}{2}}}$$

当 $N \gg 1$ 时, $L(\alpha) = 0$, 能级与边缘效应有关, (A_1, A'_1) 与某个 λ 对应的特征向量成正比, 波函数定域在边缘, 且禁止能带中只有有限个能级, 可以认为所有能级都在容许能带中

第四章 量子力学的简单应用

4.1 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子

4.1.1 实验

Stern-Gerlach 实验：基态银原子沿 y 轴射出，在 z 方向梯度磁场中偏转

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{L}$$

$$\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) = m_z \nabla B_z$$

- 经典理论： $L_z = L \cos \theta$ ，结果为中心在 y 轴的一个斑点
- 量子结果： $L_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ ，结果为关于 y 轴对称的两个斑点

4.1.2 理论

1. Pauli 矩阵

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

特征值为 ± 1

$$\det \sigma_i = -1$$

$$\text{Tr} \sigma_i = 0$$

$$\sigma_j \sigma_k = i \sum_l \epsilon_{jkl} \sigma_l + \delta_{jk} I$$

$$\Rightarrow (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} I + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$$

对易关系

$$[\sigma_j, \sigma_k] = 2i \epsilon_{jkl} \sigma_l$$

2. 角动量算符 \hat{S}

$$\begin{cases} \hat{S}_z |+\rangle = +\frac{\hbar}{2} |+\rangle \\ \hat{S}_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle \end{cases}$$

$$\begin{cases} \langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1 \\ \langle + | - \rangle = 0 \\ |+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| = \hat{I} \end{cases}$$

$|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 构成自旋态空间的一组基，在这组基下，

$$\mathbf{S} = [S_x \ S_y \ S_z] = \frac{\hbar}{2} [\sigma_x \ \sigma_y \ \sigma_z]$$

对于角度 (θ, φ) 的单位向量 \mathbf{u} ，

$$\begin{aligned} S_u &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{u} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{bmatrix} \end{aligned}$$

特征向量

$$\begin{cases} |+\rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \\ |-\rangle_u = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \end{cases}$$

4.1.3 量子理论对实验的分析

两套 Stern-Gerlach 装置，第一套用于态的制备，第二套用于态的测量

1. 态的制备：制备 \mathbf{u} 方向的态， \mathbf{B}_1 沿 \mathbf{u} 方向，则 $|\psi\rangle$ 与 $|+\rangle_u$ 共线，在屏上 + 处斑点开一小孔，透射粒子即为 $|+\rangle_u$ 态
2. 态的测量：测量 \mathbf{u}' 方向的态， \mathbf{B}_2 沿 \mathbf{u}' 方向

测量自旋角动量的平均值

$$\begin{cases} {}_u\langle + | S_x | + \rangle_u = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi \\ {}_u\langle + | S_y | + \rangle_u = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi \\ {}_u\langle + | S_z | + \rangle_u = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \end{cases}$$

均匀磁场中态的演化：

均匀磁场 \mathbf{B}_0 沿 z 方向

势能

$$W = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma B_0 L_z$$

设

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

$$\hat{H} = \omega_0 S_z$$

特征值

$$\begin{aligned} E_+ &= +\frac{\hbar\omega_0}{2} \\ E_- &= -\frac{\hbar\omega_0}{2} \end{aligned}$$

Larmor 进动

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} e^{-iE_+t/\hbar} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} e^{-iE_-t/\hbar} |-\rangle \\ &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi+\omega_0 t}{2}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi+\omega_0 t}{2}} |-\rangle \end{aligned}$$

自旋一定为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的方向 $\mathbf{u}(t)$ 以 z 轴为对称轴做进动

4.1.4 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子

$$|\varphi\rangle = \alpha_1 |+\rangle_1 + \beta_1 |-\rangle_1 \in \mathcal{O}_{1S}$$

$$|\chi\rangle = \alpha_2 |+\rangle_2 + \beta_2 |-\rangle_2 \in \mathcal{O}_{2S}$$

态空间

$$\mathcal{O}_S = \mathcal{O}_{1S} \otimes \mathcal{O}_{2S}$$

选取态空间的正交归一完备基

$$\begin{cases} |++\rangle = |+\rangle_1 |+\rangle_2 \\ |+-\rangle = |+\rangle_1 |-\rangle_2 \\ |-+\rangle = |-\rangle_1 |+\rangle_2 \\ |--\rangle = |-\rangle_1 |-\rangle_2 \end{cases}$$

S_{1i} 与 S_{2j} 都是对易的, $\{S_{1i}, S_{2j}\}$ 构成 ECOC

4.1.5 自旋 $\frac{1}{2}$ 体系的密度矩阵

纯态

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |+\rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \\ \hat{\rho}(\theta, \varphi) &= \begin{bmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

统计混合态

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \hat{\rho}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

静磁场热力学平衡的自旋 $\frac{1}{2}$ 体系

$$\hat{\rho} = Z^{-1} \begin{bmatrix} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \end{bmatrix}$$

$$Z = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} + e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

有

$$\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$$

$$\langle S_z \rangle = -\frac{\hbar}{2} \tanh \frac{\hbar\omega_0}{2kT}$$

$$\langle M_z \rangle = \gamma \langle S_z \rangle = \chi B_0$$

磁化率

$$\chi = \frac{\hbar\gamma}{2B_0} \tanh \frac{\hbar\gamma B_0}{2kT}$$

4.2 二能级体系

微扰前 Hamiltonian 为 \hat{H}_0

$$\hat{H}_0 |\varphi_1\rangle = E_1 |\varphi_1\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\varphi_2\rangle = E_2 |\varphi_2\rangle$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

微扰后

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

$$\hat{H} |\psi_+\rangle = E_+ |\psi_+\rangle$$

$$\hat{H} |\psi_-\rangle = E_- |\psi_-\rangle$$

以 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ 为基,

$$\hat{W} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{bmatrix}$$

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{bmatrix}$$

特征值

$$\begin{cases} E_+ = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \\ E_- = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \end{cases}$$

特征向量

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_2\rangle \end{cases}$$

其中

$$\begin{cases} \tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} \quad (0 \leq \theta < \pi) \\ W_{21} = |W_{12}| e^{i\varphi} \end{cases}$$

引入参量

$$\begin{aligned} E_m &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) \\ \Delta &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}) \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} E_+ &= E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \\ E_- &= E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \end{aligned}$$

对应双曲线的两支

- 强耦合 $\Delta = 0$

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (e^{-i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_1\rangle + e^{i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_2\rangle) \\ |\psi_-\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (-e^{-i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_1\rangle + e^{i\frac{\varphi}{2}} |\varphi_2\rangle) \end{aligned}$$

- 弱耦合 $\Delta \gg |W_{12}|$: 做 Taylor 展开,

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= e^{-i\frac{\varphi}{2}} (|\varphi_1\rangle + e^{i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_2\rangle + \dots) \\ |\psi_-\rangle &= e^{i\frac{\varphi}{2}} (|\varphi_2\rangle - e^{-i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_1\rangle + \dots) \end{aligned}$$

体系在未微扰特征态之间的振荡

设 $t = 0$ 时,

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= |\varphi_1\rangle = e^{i\frac{\varphi}{2}} (\cos \frac{\theta}{2} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\psi_-\rangle) \\ |\psi(t)\rangle &= |\varphi_1\rangle = e^{i\frac{\varphi}{2}} (\cos \frac{\theta}{2} e^{-iE_+t/\hbar} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{-iE_-t/\hbar} |\psi_-\rangle) \\ \langle \varphi_2 | \psi(t) \rangle &= e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} (e^{-iE_+t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar}) \end{aligned}$$

Rabi 公式: 体系处于 $|\varphi_2\rangle$ 态的概率

$$\begin{aligned} P_{12}(t) &= \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar} t \right) \\ &= \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2} \sin^2 \left(\sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2} \frac{t}{2\hbar} \right) \end{aligned}$$

4.2.1 磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$ 体系

1. 经典

(a). 静磁场: Larmor 进动

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0 \\ \frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0 \\ \Rightarrow \begin{cases} \frac{d(m^2)}{dt} = 0 \\ \frac{d(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0)}{dt} = 0 \end{cases}\end{aligned}$$

\mathbf{m} 以角速度 $-\gamma \mathbf{B}_0$ 进动

(b). 旋转磁场

静磁场 \mathbf{B}_0 和垂直于静磁场以角速度 ω 旋转的磁场 \mathbf{B}_1

设

$$\omega_0 = -\gamma B_0, \quad \omega_1 = -\gamma B_1$$

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \mathbf{m} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1)$$

取以 ω 旋转的参考系 $O - XYZ$,

$$\left(\frac{d\mathbf{m}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \mathbf{m} \times (\Delta\omega \mathbf{e}_Z - \omega_1 \mathbf{e}_X)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0$$

磁矩在旋转参考系中进动

磁共振条件 $\omega \approx \omega_0$, 几乎沿静磁场方向进动

2. 量子力学

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle$$

$$\hat{H}(t) = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} = \gamma \hat{\mathbf{S}} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1)$$

以 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 为基表示为

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & \omega_0 \end{bmatrix}$$

代入 Schödinger 方程，做变换

$$\begin{cases} b_+(t) = e^{i\omega t} a_+(t) \\ b_-(t) = e^{-i\omega t} a_-(t) \\ |\tilde{\psi}(t)\rangle = b_+(t)|+\rangle + b_-(t)|-\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{S}_z\omega t}|\psi(t)\rangle \\ \tilde{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} -\Delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \Delta\omega \end{bmatrix} \end{cases}$$

得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{H} |\tilde{\psi}(t)\rangle$$

在保守系的 Hamiltonian \tilde{H} 下用二能级体系的方法求解，再逆变换回到原体系

Rabi 公式： $t = 0$ 时处于 $|+\rangle$ 态，

$$P_{+-}(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \sin^2(\sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \frac{t}{2})$$

磁共振条件 $\omega \approx \omega_0$ ，存在某些时刻 $P_{+-}(t) = 1$

稳定性： $|+\rangle$ 的寿命为 τ ，设单位时间有 n 个原子激发到 $|+\rangle$ 态，则 $t = 0$ 时刻单位时间脱离 $|-\rangle$ 态的原子数

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{\tau} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} P_{+-}(t) dt \\ &= \frac{n}{2} \frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + \frac{1}{\tau^2}} \end{aligned}$$

绘制曲线可以在实验上测量 γ ， B 或 τ

3. 经典与量子的联系

由 Ehrenfest 定理，

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathbf{m} \rangle = \langle [\hat{\mathbf{m}}, \hat{H}] \rangle$$

由对易关系得到

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{m} \rangle = \gamma \langle \mathbf{m} \rangle \times \mathbf{B}$$

$\langle \mathbf{m} \rangle$ 遵循经典方程

4. Bloch 方程：通过原子起偏器产生磁矩 $\mu_0 = \gamma \frac{\hbar}{2} \mathbf{e}_z$ 原子，射入空腔，忽略原子间相互作用，认为腔壁对原子的偏振几乎没有影响，

$$\mathbf{m} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(t) | \hat{\mathbf{m}} | \psi_i(t) \rangle$$

Bloch 方程

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = n\mu_0 - \frac{1}{T_R} \mathbf{m} + \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{B}$$

- 第一项为源项
- 第二项为衰减项，表示单位时间消失的磁矩，可能因为离开空腔、碰撞、自发发射而消失， T_R 为弛豫时间
- 第三项为进动项

在旋转参考系下， \mathbf{m} 的稳定解为

$$m_X = -n\mu_0 T_R \frac{\omega_1 \Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + \frac{1}{T_R^2}}$$

$$m_Y = -n\mu_0 \frac{\omega_1}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + \frac{1}{T_R^2}}$$

$$m_Z = n\mu_0 T_R \left(1 - \frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + \frac{1}{T_R^2}}\right)$$

4.2.2 氨分子的简单模型

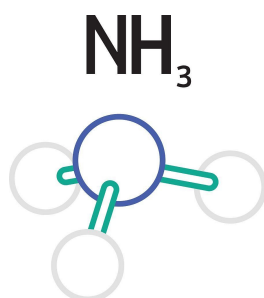


图 4.1: 氨分子结构

认为氮原子是静止的，三个氢原子构成等边三角形，中心保持通过氮原子，体系唯一变量为氮原子在通过三角形中心且垂直于平面的轴上的坐标 x ，势能 $V(x)$ 的近似图像如下

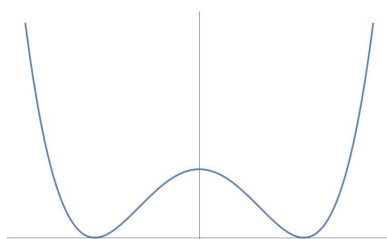


图 4.2: 氨分子势能近似曲线

与经典力学的差别

- 分子能量无法取到势能极小值
 - 能量小于势垒 V_1 的分子也可以发生反转
1. 无限势垒 $\tilde{V}(x)$: 中心位于 $x = \pm b$ ，宽度为 a

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

特征向量

$$\varphi_1^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(k_n(b + \frac{a}{2} - x)), & b - \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2} \\ 0, & \text{else} \end{cases}$$

$$\varphi_2^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(k_n(b + \frac{a}{2} + x)), & -b - \frac{a}{2} \leq x \leq -b + \frac{a}{2} \\ 0, & \text{else} \end{cases}$$

组态反转的 Bohr 频率

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

能级是简并的

2. 有限势垒：简化为方形势

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & -b + \frac{a}{2} \leq x \leq b - \frac{a}{2} \\ 0 & -b - \frac{a}{2} \leq x < -b + \frac{a}{2} \text{ 或 } b - \frac{a}{2} < x \leq b + \frac{a}{2} \\ +\infty & \text{else} \end{cases}$$

波函数

$$\chi_1(x) = A \sin(k_n(b + \frac{a}{2} - x)), \quad b - \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2}$$

$$\chi_2(x) = A' \sin(k_n(b + \frac{a}{2} + x)), \quad -b - \frac{a}{2} \leq x \leq -b + \frac{a}{2}$$

选定分别偶函数和奇函数的特征向量，对应特征值 E_s 和 E_a ，波矢 k_s 和 k_a

$$|\chi_s\rangle \rightarrow A_s = A'_s$$

$$|\chi_a\rangle \rightarrow A_a = -A'_a$$

设

$$V_0 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$$

在 $-b + \frac{a}{2} \leq x \leq b - \frac{a}{2}$ 上，对应波函数

$$\chi_s(x) = B_s \cosh(\sqrt{\alpha^2 - k_s^2} x)$$

$$\chi_a(x) = B_a \sinh(\sqrt{\alpha^2 - k_a^2} x)$$

求解 $x = b - \frac{a}{2}$ 处边界条件，得到方程

$$\tan(k_s a) = -\frac{k_s}{\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}} \coth(\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}(b - \frac{a}{2}))$$

$$\tan(k_a a) = -\frac{k_a}{\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}} \tanh(\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}(b - \frac{a}{2}))$$

可以求解 E_a 和 E_s ，能级发生分离，反转频率

$$\Omega_1 = \frac{E_a^1 - E_s^1}{\hbar}$$

$$\Omega_2 = \frac{E_a^2 - E_s^2}{\hbar}$$

且有

$$E_a^{n+1} - E_a^n \gg E_a^n - E_s^n$$

分子反转

设初态

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_s^1\rangle + |\chi_a^1\rangle)$$

波函数以 Ω_1 在两态间振荡，对应电偶极子发出角频率 Ω_1 的辐射
二能级体系：忽略 $n > 1$ 的各能级，以 $|\varphi_1^1\rangle$ 和 $|\varphi_2^1\rangle$ 为基

Hamiltonian

$$\hat{H}_0 = E_1 \hat{f}$$

微扰项

$$\hat{W} = -A \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

特征方程

$$\hat{H}|\varphi_a^1\rangle = (E_1 + A)|\varphi_a^1\rangle$$

$$\hat{H}|\varphi_s^1\rangle = (E_1 - A)|\varphi_s^1\rangle$$

以角频率 $\frac{A}{\hbar}$ 振荡

加入沿轴的电场 E 影响，偶极矩

$$\hat{D} = \begin{bmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \end{bmatrix}$$

$$\hat{W}' = -E\hat{D}$$

特征值

$$E_+ = E_1 + \sqrt{A^2 + \eta^2 E^2}$$

$$E_- = E_1 - \sqrt{A^2 + \eta^2 E^2}$$

特征向量

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\varphi_1^1\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\varphi_2^1\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \sin \frac{\theta}{2} |\varphi_1^1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\varphi_2^1\rangle \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \tan \theta &= -\frac{A}{\eta E} \quad 0 \leq \theta < \pi \\ \langle \psi_+ | \hat{D} | \psi_+ \rangle &= -\langle \psi_- | \hat{D} | \psi_- \rangle = -\frac{\eta^2 E}{\sqrt{A^2 + \eta^2 E^2}} \end{aligned}$$

弱场条件下,

$$\langle \psi_+ | \hat{D} | \psi_+ \rangle = -\langle \psi_- | \hat{D} | \psi_- \rangle = -\frac{\eta^2 E}{A}$$

极化率

$$\chi_{e-} = -\chi_{e+} = \frac{\eta^2}{A}$$

如果电场很弱, 但 E^2 梯度很大, 分子受到梯度力, 用于氨分子微波量子放大器, 分离不同态的分子

4.2.3 稳态与不稳定态的耦合

二能级体系, 无微扰时, 不稳定激发态 $|\varphi_1\rangle$, 寿命 τ_1 , 稳定态 $|\varphi_2\rangle$

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} E_1 - i\frac{\hbar}{2\tau_1} & 0 \\ 0 & E_2 \end{bmatrix}$$

微扰项

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \begin{bmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{12}^* & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{H} &= \begin{bmatrix} E_1 - i\frac{\hbar}{2\tau_1} & W_{12} \\ W_{12}^* & E_2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

在 $|W_{12}| \ll \sqrt{(E_2 - E_1)^2 + \frac{\hbar^2}{4\tau_1^2}}$ 条件下, 解得特征值

$$\begin{aligned} E'_1 &= E_1 - i\frac{\hbar}{2\tau_1} + \frac{|W_{12}|^2}{E_1 - E_2 - i\frac{\hbar}{2\tau_1}} \\ E'_2 &= E_2 + \frac{|W_{12}|^2}{E_2 - E_1 + i\frac{\hbar}{2\tau_1}} \end{aligned}$$

若 $E_1 = E_2$,

特征值

$$\begin{cases} E'_1 = E_1 - i\frac{\hbar}{4\tau_1} + k \\ E'_2 = E_1 - i\frac{\hbar}{4\tau_1} - k \end{cases}$$

其中

$$k^2 = |W_{12}|^2 - \frac{\hbar^2}{16\tau_1^2}$$

特征向量

$$\begin{aligned} |\psi'_1\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + (k + i\frac{\hbar}{4\tau_1})|\varphi_2\rangle \\ |\psi'_2\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + (-k + i\frac{\hbar}{4\tau_1})|\varphi_2\rangle \end{aligned}$$

设

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= |\varphi_2\rangle = \frac{1}{2k}(|\psi'_1\rangle - |\psi'_2\rangle) \\ P_{21}(t) &= \frac{1}{4|k|^2} e^{-\frac{t}{2\tau_1}} |W_{12}|^2 |e^{-\frac{i}{\hbar}k_1 t} - e^{\frac{i}{\hbar}k_1 t}|^2 \\ &= \begin{cases} \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 - \frac{\hbar^2}{16\tau_1^2}} e^{-\frac{t}{2\tau_1}} \sin^2(\sqrt{|W_{12}|^2 - \frac{\hbar^2}{16\tau_1^2}} \frac{t}{\hbar}), & |W_{12}| > \frac{\hbar}{4\tau_1} \\ \frac{|W_{12}|^2}{\frac{\hbar^2}{16\tau_1^2} - |W_{12}|^2} e^{-\frac{t}{2\tau_1}} \sinh^2(\sqrt{\frac{\hbar^2}{16\tau_1^2} - |W_{12}|^2} \frac{t}{\hbar}), & |W_{12}| < \frac{\hbar}{4\tau_1} \\ \frac{|W_{12}|^2}{\hbar^2} t^2 e^{-\frac{t}{2\tau_1}}, & |W_{12}| = \frac{\hbar}{4\tau_1} \end{cases} \end{aligned}$$

第五章 谐振子

Hamilton 算符

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{X}^2$$

特征方程

$$\hat{H}|\varphi_\nu^i\rangle = E_\nu|\varphi_\nu^i\rangle = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|\varphi_\nu^i\rangle$$

ν 标记不同特征值, i 标记一个特征子空间中不同正交特征向量

5.1 特征值

5.1.1 代数法

定义

湮没算符与产生算符

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{X} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{P} \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{X} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{P} \\ [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= 1\end{aligned}$$

则有

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2}\right)\end{aligned}$$

$\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 与 \hat{H} 所有特征向量相同, 对应特征值为 ν

$$\begin{aligned}\|\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle\|^2 &= \langle\varphi_\nu^i|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle = \nu\langle\varphi_\nu^i|\varphi_\nu^i\rangle = \nu\|\varphi_\nu^i\|^2 \\ \Rightarrow \nu &\geq 0\end{aligned}$$

湮没产生算符的作用

$$\begin{aligned}
 \nu = 0 &\implies \hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle = 0 \\
 \hat{a}^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle &\neq 0, \quad \forall \nu \\
 \hat{H}(\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle) &= \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2})\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= \hbar\omega\hat{a}(\hat{a}^\dagger\hat{a} - \frac{1}{2})|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= \hat{a}(\hat{H} - 1)|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= (\nu - \frac{1}{2})\hbar\omega\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle, \quad \nu > 0 \\
 \hat{H}(\hat{a}^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle) &= \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})\hat{a}^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= \hbar\omega\hat{a}^\dagger(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2})|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= \hat{a}^\dagger(\hat{H} + 1)|\varphi_\nu^i\rangle \\
 &= (\nu + \frac{3}{2})\hbar\omega\hat{a}|\varphi_\nu^i\rangle
 \end{aligned}$$

命题

ν 为非负整数 n

证明 采用反证法, 假设 $\exists \nu$ 不是整数, 则 $\exists n \geq 0$, 使得

$$n < \nu < n + 1$$

$\hat{a}^n|\varphi_\nu^i\rangle$ 是特征向量, 且特征值 $\nu - n > 0$, 则 $\hat{a}^{n+1}|\varphi_\nu^i\rangle$ 也是特征向量, 但 $\hat{a}^{n+1}|\varphi_\nu^i\rangle$ 对应 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的特征值 $\nu - n - 1 < 0$, 矛盾

则 ν 为非负整数 n

有

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

所有能级都是非简并的

1. 基态

$$\hat{a}|\varphi_0^i\rangle = 0$$

在坐标表象下,

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dx}\varphi_0^i(x) + \frac{m\omega}{\hbar}x\varphi_0^i(x) &= 0 \\
 \varphi_0^i(x) &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}
 \end{aligned}$$

不是简并的

2. 由递推, 若某个能级是非简并的, 则更高的能级也是非简并的, 故所有能级是非简并的

5.1.2 多项式法

Schrödinger 方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

无量纲化,

$$\begin{cases} \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \\ \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \\ \phi(\xi) = \sqrt[4]{\frac{\hbar}{m\omega}}\varphi\left(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi\right) \end{cases}$$

得到

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} - (\xi^2 - 2\epsilon)\phi = 0$$

当 $x \rightarrow \infty$ 时, 解有渐近形式 $e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}$, 平方可积性要求只能取 $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$

设

$$\phi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} h(\xi)$$

则有

$$\frac{d^2h}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh}{d\xi} + (2\epsilon - 1)h = 0$$

设

$$h(\xi) = \xi^p \left\langle \sum_{m=0}^{+\infty} a_{2m} \xi^{2m} \right\rangle$$

得到

$$\begin{cases} a_{2m+2} = \frac{(4m+2p-2\epsilon+1)}{(2m+p+2)(2m+p+1)} a_{2m} \\ p(p-1)a_0 = 0 \end{cases}$$

$p = 0$ 或 1 分别对应两种幂级数解

由平方可积性, $h(\xi)$ 需要截断为多项式, 即

$$\exists m_0, \text{ 设 } 2m_0 + p = n,$$

$$\text{有 } \epsilon = n + \frac{1}{2}$$

即

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

5.1.3 $\{|p\rangle\}$ 表象

动量空间波函数 $\bar{\varphi}(p)$ ，无量纲化

$$\begin{cases} \zeta = \frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}} \\ \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \\ \bar{\phi}(\zeta) = \sqrt[4]{m\omega\hbar}\bar{\varphi}(\sqrt{m\omega\hbar}\zeta) \end{cases}$$

对 Schrödinger 方程进行 Fourier 变换得到

$$\frac{d^2\bar{\phi}}{d\zeta^2} - (\zeta^2 - 2\epsilon)\bar{\phi} = 0$$

$\bar{\psi}$ 与 ψ 满足相同的方程，二者成比例，

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_n(\zeta) &= (-i)^n \phi_n(\xi) \\ \bar{\varphi}_n(p) &= \frac{(-i)^n}{\sqrt{m\omega}} \varphi_n\left(\frac{p}{m\omega}\right) \end{aligned}$$

5.2 特征态

\hat{H} 与 $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ 均为观察算符

1. $\{|\varphi_n\rangle\}$ 表象

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= c_n \hat{a}^\dagger |\varphi_{n-1}\rangle \\ \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle &= |c_n|^2 \langle\varphi_{n-1}|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\varphi_{n-1}\rangle \\ &= |c_n|^2 \langle\varphi_{n-1}|\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1|\varphi_{n-1}\rangle \\ &= n|c_n|^2 = 1 \\ c_n &= \frac{1}{\sqrt{n}} \\ |\varphi_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |\varphi_0\rangle \end{aligned}$$

产生湮没算符的作用

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger |\varphi_n\rangle &= \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle \\ \hat{a} |\varphi_n\rangle &= \sqrt{n} |\varphi_{n-1}\rangle \end{aligned}$$

2. $\{|x\rangle\}$ 表象

$$\begin{aligned} \varphi_0(x) &= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \\ \varphi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right]^n \varphi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right]^n \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \end{aligned}$$

考虑生成函数

$$\begin{aligned} K(\lambda, x) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} \lambda^n \varphi_n(x) \\ &= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} + \sqrt{2}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \lambda x - \frac{\lambda^2}{2}} \end{aligned}$$

则有

$$\varphi_n(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right)$$

5.3 三维各向同性谐振子

$$\begin{aligned} E_n &= (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega \\ |\psi_{n_x n_y n_z}\rangle &= \frac{1}{n_x! n_y! n_z!} (a_x^\dagger)^{n_x} (a_y^\dagger)^{n_y} (a_z^\dagger)^{n_z} |\psi_{000}\rangle \end{aligned}$$

简并度

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

5.4 匀强电场中的带电谐振子

$$\hat{H}' = \frac{1}{2m} \hat{P}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{X}^2 - qE_0 \hat{X}$$

$|x\rangle$ 表象下 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} &(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 - qE_0 x) \varphi'(x) = E' \varphi'(x) \\ &(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 (x - \frac{qE_0}{m\omega^2})^2) \varphi'(x) = (E' + \frac{q^2 E_0^2}{2m\omega^2}) \varphi'(x) \\ &E'_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2 E_0^2}{2m\omega^2} \\ &\varphi'(x) = \varphi(x - \frac{qE_0}{m\omega}) \end{aligned}$$

束缚电子可以近似为谐振子，电偶极矩

$$\begin{aligned} \langle D' \rangle &= q \langle \varphi'_n | \hat{X} | \varphi'_n \rangle = \frac{q^2 E_0}{m\omega^2} \\ \chi &= \frac{q^2}{m\omega^2} \end{aligned}$$

5.5 准经典态

1. 经典力学

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \\ \frac{dp}{dt} = -m\omega^2 x \end{cases}$$

设

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p$$

有

$$\alpha = \alpha_0 e^{-i\omega t}$$

$$H = \hbar\omega |\alpha_0|^2$$

经典条件

$$|\alpha_0| \gg 1$$

2. 量子力学

由 Ehrenfest 定理

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle a \rangle(t) = \langle [\hat{a}, \hat{H}] \rangle(t)$$

$$\langle a \rangle(t) = \langle a \rangle(0) e^{-i\omega t}$$

准经典条件

$$\begin{cases} \langle a \rangle(0) = \alpha_0 \\ \langle H \rangle = H \iff \langle a^\dagger a \rangle = |\alpha_0|^2 \end{cases}$$

引入算符

$$\hat{b} = \hat{a} - \alpha_0$$

$$|\hat{b}|\psi(0)\rangle|^2 = 0$$

$$\implies \hat{a}|\psi(0)\rangle = \alpha_0|\psi(0)\rangle$$

α_0 是 \hat{a} 的特征值，改记为

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

在 $|\varphi_n\rangle$ 表象中，

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\varphi_n\rangle$$

5.6 耦合谐振子

5.6.1 有限个谐振子

1. 经典力学

平衡位置 $\pm a$

$$U_0 = \frac{1}{2}m\omega^2(x_1 - a)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(x_2 + a)^2$$

$$V = \lambda m\omega^2(x_1 - x_2)^2$$

势能

$$U = U_0 + V$$

简正模

$$\begin{cases} x_G = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \\ p_G = p_1 + p_2 \\ \mu_G = m_1 + m_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_R = x_1 - x_2 \\ p_R = \frac{m_2 p_1 - m_1 p_2}{m_1 + m_2} \\ \mu_R = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{cases}$$

$$H = \frac{p_G^2}{2\mu_G} + \frac{1}{2}\mu_G\omega_G^2 x_G^2 + \frac{p_R^2}{2\mu_R} + \frac{1}{2}\mu_R\omega_R^2 \left(x_R - \frac{2a}{1+4\lambda}\right)^2 + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda}$$

$$\begin{cases} \omega_G = \omega \\ \omega_R = \omega\sqrt{1+4\lambda} \end{cases}$$

2. 量子力学

$$[\hat{X}_G, \hat{P}_G] = [\hat{X}_R, \hat{P}_R] = i\hbar$$

$$\hat{H} = \hat{H}_G + \hat{H}_R + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda}$$

$$= \frac{\hat{P}_G^2}{2\mu_G} + \frac{1}{2}\mu_G\omega_G^2 \hat{X}_G^2 + \frac{\hat{P}_R^2}{2\mu_R} + \frac{1}{2}\mu_R\omega_R^2 \left(\hat{X}_R - \frac{2a}{1+4\lambda}\right)^2 + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda}$$

$$|\varphi\rangle = |\varphi_G\rangle|\varphi_R\rangle$$

$$E_{n,p} = E_n^G + E_p^R + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda}$$

$$= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_G + \left(p + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_R + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda}$$

Bohr 频率

$$\pm\omega_G, \pm\omega_R$$

5.6.2 无限长离散谐振子链

1. 经典力学

粒子 M_q 位于 $x = ql$ 处

势能

$$U = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m \omega^2 x_q^2 + \frac{1}{2} m \omega_1^2 (x_q - x_{q+1})^2$$

角频率 Ω 的行波解，色散关系

$$\Omega = \sqrt{\omega^2 + 4\omega_1^2 \sin^2 \frac{kl}{2}}$$

取第一 Brillouin 区

$$-\frac{\pi}{l} \leq k \leq \frac{\pi}{l}$$

容许能带

$$\omega \leq \Omega \leq \sqrt{\omega^2 + 4\omega_1^2}$$

Fourier 变换得到简正坐标

$$\begin{cases} \xi(k, t) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_q(t) e^{-iqkl} \\ x_q(t) = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{\frac{\pi}{l}} \xi(k, t) e^{ikql} dk \\ \pi(k, t) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} p_q(t) e^{-iqkl} \\ p_q(t) = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{\frac{\pi}{l}} \pi(k, t) e^{ikql} dk \end{cases}$$

波矢空间的振子实际上也不独立，要求

$$\begin{cases} \xi^*(k, t) = \xi(-k, t) \\ \pi^*(k, t) = \pi(-k, t) \end{cases}$$

有

$$\begin{cases} m \frac{\partial}{\partial t} \xi(k, t) = \pi(k, t) \\ \pi(k, t) = -m \Omega^2 \xi(k, t) \end{cases}$$

变量 α 是独立的,

$$\alpha(k, t) = \sqrt{\frac{m\Omega}{2\hbar}} \xi(k, t) + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\Omega}} \pi(k, t)$$

波矢空间

$$h(k) = \frac{1}{2} m \Omega^2(k) |\xi(k, t)|^2 + \frac{1}{2m} |\pi(k, t)|^2$$

$$H = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{\frac{\pi}{l}} h(k) dk$$

代换得到

$$h'(k) = \hbar \Omega(k) \alpha^*(k, t) \alpha(k, t)$$

$$= \hbar \Omega(k) \alpha^*(k, 0) \alpha(k, 0)$$

$$H = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{\frac{\pi}{l}} h'(k) dk$$

2. 量子力学

$$\hat{H} = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}_q^2 + \frac{1}{2m} \hat{P}_q^2 + \frac{1}{2} m \omega_1^2 (\hat{X}_q - \hat{X}_{q+1})^2$$

Fourier 变换

$$\begin{cases} \hat{\Xi}(k) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \hat{X}_q e^{-iqkl} \\ \hat{\Pi}(k) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \hat{P}_q e^{-iqkl} \end{cases}$$

要求

$$\begin{cases} \hat{\Xi}^\dagger(k) = \hat{\Xi}(-k) \\ \hat{\Pi}^\dagger(k) = \hat{\Pi}(-k) \end{cases}$$

对易关系

$$[\hat{\Xi}(k), \hat{\Pi}^\dagger(k')] = i\hbar \frac{2\pi}{l} \delta(k - k')$$

引入算符

$$\hat{a}(k) = \sqrt{\frac{m\Omega}{2\hbar}} \hat{\Xi}(k, t) + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\Omega}} \hat{\Pi}(k, t)$$

对易关系

$$\begin{cases} [\hat{a}(k), \hat{a}(k')] = [\hat{a}^\dagger(k), \hat{a}^\dagger(k')] = 0 \\ [\hat{a}(k), \hat{a}^\dagger(k')] = \frac{2\pi}{l} \delta \\ \hat{h}'(k) = \frac{1}{2} \hbar \Omega(k) (\hat{a}(k) \hat{a}^\dagger(k) + \hat{a}^\dagger(k) \hat{a}(k)) \\ [\hat{h}'(k), \hat{h}'(k')] = 0 \end{cases}$$

3. 声子

Born-Oppenheimer 近似, 设电子基态能量 E_0 , 认为原子只与相邻的原子有相互作用, 原子自身不受回复力, $\omega = 0$

$$\Omega(k) = 2\omega_1 \left| \sin \frac{kl}{2} \right|$$

长波极限下, 声速

$$v_s = \omega_1 l$$

每一种简正模式 k 对应一种声子

5.6.3 无限长连续体系

1. 经典力学

一维弦, 质量线密度 λ , 拉力 F , 波速 $v = \sqrt{\frac{F}{\lambda}}$

$$\left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) u(x, t) = 0$$

引入正交归一基

$$\begin{aligned} f_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi x}{L} \\ u(x, t) &= \sum_{k=1}^{+\infty} q_k(t) f_k(x) \end{aligned}$$

简正坐标

$$q_k(t) = \int_0^L u(x, t) f_k(x) dx$$

满足

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_n^2 \right) q_k(t) = 0$$

其中

$$\begin{aligned} \omega_k &= \frac{k\pi v}{L} \\ q_k &= A_k \cos(\omega_k t + \phi_k) \end{aligned}$$

Hamiltonian

$$H = \sum_{k=1}^{+\infty} \left(\frac{p_k^2}{2\lambda} + \frac{1}{2} \lambda \omega_k^2 q_k^2 \right)$$

2. 量子力学

$$\hat{H}_k = \frac{1}{2} \lambda \omega_k^2 \hat{Q}^2 + \frac{1}{2m} \hat{P}^2$$

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{+\infty} \hat{H}_k$$

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots} = \sum_{k=1}^{+\infty} n_k \hbar \omega_k$$

$$u(x, t) \rightarrow \text{位移算符 } \hat{U}(x) = \sum_{k=1}^{+\infty} f_k(x) \hat{Q}(k)$$

\hat{Q}_k 与 \hat{H}_k 不对易

3. 光子

(a). 经典

标量场 $U(\mathbf{r}, t)$, 三棱长分别为 L_1, L_2, L_3 的长方体导体空腔中,

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) U(\mathbf{r}, t) = 0$$

引入正交归一基

$$f_{klm}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{k\pi x}{L} \sin \frac{l\pi y}{L} \sin \frac{m\pi z}{L}$$

$$U(x, y, z, t) = \sum_{k, l, m} q_{klm}(t) f_{klm}(x, y, z)$$

简正坐标

$$q_{klm}(t) = \int_0^{L_1} dx \int_0^{L_2} dy \int_0^{L_3} dz f_{klm}(x, y, z) U(x, y, z, t)$$

得到

$$q_{klm}(t) = A_{klm} \cos(\omega_{klm} t + \phi_{klm})$$

$$\omega_{klm}^2 = \pi^2 c^2 \left(\frac{k^2}{L_1^2} + \frac{l^2}{L_2^2} + \frac{m^2}{L_3^2} \right)$$

(b). 量子力学以真空态能量为零点, 得到

$$E_{n_{111}, \dots, n_{klm}, \dots} = \sum_{k, l, m} n_{klm} \hbar \omega_{klm}$$

每一个 $\hbar \omega_{klm}$ 视为一个光子

场算符

$$\hat{S}(\mathbf{r}) = \sum_{k,l,m} f_{klm}(\mathbf{r}) \hat{Q}_{klm}$$

$\hat{S}(\mathbf{r})$ 与 \hat{Q} 不可对易

真空涨落

$$\langle 0 | \hat{S}(\mathbf{r}) | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l,m} \frac{\hbar}{m\omega_{klm}} f_{klm}^2(\mathbf{r})$$

真空涨落引起原子自发发射和光谱的 Lamb 移位，量子电动力学对真空能量

$$E_0 = \sum_{k,l,m} \frac{1}{2} \hbar \omega_{klm}$$

进行重整化

5.7 谐振子的实例

5.7.1 双原子分子中核的振动

设两核之间距离为 r

Born-Oppenheimer 近似：

先固定 r ，求出电子的定态 $E_n(r)$ ，考虑基态，认为电子逐渐地随着 r 变化，相互作用势能

$$V(r) = E_1(r) + \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

转动惯量与 r 有关，平衡位置 $r = r_e$ ，在小振动下振动与转动自由度分离，条件是

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \ll r_e$$

- 对于异极分子，偶极矩 D 与 r 有关， $\langle \psi_n | D | \psi_{n'} \rangle$ 在 $n - n' = \pm 1$ 时才不为 0，只有一个 Bohr 频率 $\frac{\omega}{2\pi}$
- 入射电磁波角频率 Ω ，电子受迫振动发生 Rayleigh 散射
分子振动，振幅受 $\sin(\omega t + \varphi_1)$ 缓变因子调制，振动角频率 Ω ，叠加得到角频率 $\Omega - \omega$ 、 Ω 、 $\Omega + \omega$ 的谱线
解释：电磁波入射到处于 $|\varphi_n\rangle$ 态的分子上，发生 Raman 散射
 - 弹性散射：能量守恒，得到 Ω 谱线
 - 非弹性散射：分子吸收 $\hbar\omega$ 能量，得到 $\Omega - \omega$ 谱线，或分子释放能量，得到 $\Omega + \omega$ 谱线

5.7.2 晶体中核的振动

Einstein 模型：第 q 个原子平衡位置 $x_q^0 = qd$

势能

$$U \approx U_0 + \sum_q \frac{1}{2} U_0'' (x_q - qd)^2$$

第 q 个核运动时, 认为其余核不动, 其余核与第 q 个核的相互作用势能只与 x_q 有关

5.7.3 分子的扭转振荡

乙烯保持键角不变, 一侧的 CH_2 原子团绕 $C-C$ 轴旋转 α , 由 $\alpha = 0, \pi$ 均为平衡位置, 势函数可以近似为

$$V(\alpha) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\alpha)$$

1. 经典力学

设两个 CH_2 原子团角坐标分别为 α_1 、 α_2 , 在小振动下, Lagrange 函数

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2} I (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + V_0 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \\ &= \frac{1}{4} I ((\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)^2) + V_0 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \end{aligned}$$

可知 $\alpha_1 + \alpha_2$ 是循环坐标, $\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ 以角频率 $\sqrt{\frac{4V_0}{I}}$ 振动

2. 量子力学

在小振动下, 不考虑隧道效应, 每个能级 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 都是二重简并的, 对应 $|\varphi_n\rangle$ 和 $|\varphi'_n\rangle$, 前者以 $\alpha = 0$ 为中心, 后者以 $\alpha = \pi$ 为中心

考虑隧道效应, 能级简并消除, 得到两个定态 $|\psi_+^n\rangle$ 和 $|\psi_-^n\rangle$, 能级差 $\hbar\delta_n \ll \hbar\omega$, 则 $\langle\alpha\rangle$ 在以角频率 ω 振荡基础上叠加角频率 δ_n 的缓慢振荡

5.7.4 重 μ 原子

μ 原子: μ_- 子代替电子与原子核作用形成的体系。对于 μ 原子, 若按照 Bohr 模型计算, 波函数展延范围很小, 因此不能将原子核视为点

将原子核视为正电荷均匀分布的球体, 半径 r_0 , 势能

$$V(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} r^2 - \frac{3}{2} \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}, & 0 < r < r_0 \\ \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r > r_0 \end{cases}$$

可视为谐振子

5.8 热力学平衡的谐振子

温度恒为 T

密度算符

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$$

配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}) \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \end{aligned}$$

平均能量

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

经典振子

$$\langle H \rangle_{cl} = kT$$

应用

1. 黑体辐射

能量密度

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

2. Bose-Einstein 分布

简并度

$$a_n = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

3. 固体定容比热：设有 N 个原子，小振动频率 ω_E

$$U = 3N\langle H \rangle$$

$$c_V = 3Nk \frac{(\frac{\hbar\omega_E}{kT})^2 e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}} - 1)^2}$$

概率密度

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \langle x | \hat{\rho} | x \rangle \\ &= \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\xi^2}} \\ \xi &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}} \end{aligned}$$

当 σ_X 约为 ηd 时，固体熔化，熔点 T_f 近似满足

$$\frac{\xi^2}{2d^2} \approx \eta^2$$

渐近展开，近似有

$$T_f \propto \omega^2$$

Bolch 定理

$$G(\hat{X}, \hat{P}) = \lambda \hat{X} + \mu \hat{P}$$

$$\langle e^{-iqG} \rangle = e^{-\frac{q^2}{2} \langle G^2 \rangle}$$

第六章 角动量

$$\text{总角动量 } \mathbf{J} \begin{cases} \text{轨道角动量 } \mathbf{L} \\ \text{内禀角动量 } \mathbf{S} \end{cases}$$

6.1 对易关系

$$\begin{cases} \text{轨道角动量: 正则对易关系 + 量子化规则} \\ \text{内禀角动量: 将对易关系作为定义 (几何)} \end{cases}$$

量子化

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y \\ \hat{\mathbf{L}} &= \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} \end{aligned}$$

对易关系

$$\begin{cases} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \end{cases}$$

无自旋体系

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{L}}_i$$

推广: 将对易关系作为定义, 称满足对易关系的物理量为角动量 \mathbf{J} , 则有

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0$$

6.2 角动量的谱

寻找 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 \hat{J}_z 的共同特征向量

定义

$$\begin{cases} \hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \\ \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \end{cases}$$

对易关系

$$\begin{cases} [\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar \hat{J}_+ \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar \hat{J}_- \\ [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z \end{cases}$$

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) + \hat{J}_z^2$$

\hat{J}^2 半正定, 特征值非负

\hat{J}^2 与 \hat{J}_z 不构成 ECOC, 引入新的指标 k , 特征方程

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |k, j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle \\ \hat{J}_z |k, j, m\rangle &= m\hbar |k, j, m\rangle \end{aligned}$$

性质

$$-j \leq m \leq j$$

$$\begin{cases} m = -j \iff \hat{J}_- |k, j, -j\rangle = 0 \\ m > -j \implies \hat{J}_- |k, j, m\rangle \text{ 是对应特征值 } j(j+1)\hbar \text{ 和 } (m-1)\hbar \text{ 的特征向量} \\ m = j \iff \hat{J}_+ |k, j, j\rangle = 0 \\ m < j \implies \hat{J}_+ |k, j, m\rangle \text{ 是对应特征值 } j(j+1)\hbar \text{ 和 } (m+1)\hbar \text{ 的特征向量} \\ \begin{cases} j \text{ 只能取正整数, 正半整数或零} \\ \text{对于固定 } j, m \text{ 有 } 2j+1 \text{ 个取值, } m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \end{cases} \end{cases}$$

不同 m , 子空间 $\mathcal{E}(j, m)$ 的维数都相同, $|k, j, m\rangle, k = 1, 2, \dots, g(j)$ 构成正交归一基

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | k', j', m' \rangle &= \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\ \sum_j \sum_{m=-j}^j \sum_{k=1}^{g(j)} |k, j, m\rangle \langle k, j, m| &= 1 \end{aligned}$$

设 \hat{A} 与 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 构成 ECOC,

$$\hat{A} |k, j, m\rangle = a_{k,j} |k, j, m\rangle$$

特征值 $a_{k,j}$ 与 m 无关

将态空间分解为 $\mathcal{E}(k, j)$ 的直和, 基 $\{|k, j, m\rangle\}_{m=-j}^j$

1. $\mathcal{E}(k, j)$ 维数为 $(2j+1)$
2. $\mathcal{E}(k, j)$ 是 \hat{J} 的不变子空间

\hat{J} 在这组基下表示矩阵是分块对角的, 且矩阵元只与 j, m 有关

若满足下列条件, 称为标准基

$$\begin{cases} \hat{J}_+ |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |k, j, m+1\rangle \\ \hat{J}_- |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |k, j, m-1\rangle \end{cases}$$

6.3 轨道角动量

选择 $|\mathbf{r}\rangle$ 表象，球坐标下

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \hat{L}_y &= i\hbar(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \hat{L}_+ &= \hbar e^{i\phi}(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \hat{L}_- &= \hbar e^{-i\phi}(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})\end{aligned}$$

\hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同特征函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

由周期性边界条件， m 是整数， l 也是整数

无自旋粒子的波函数空间的基

$$\begin{aligned}\psi_{klm}(\mathbf{r}) &= R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \int_0^{+\infty} R_{kl}^*(r)R_{k'l}(r)r^2 dr &= \delta_{kk'}\end{aligned}$$

6.4 角动量与旋转

几何旋转操作 R ，旋转算符 \hat{R}

旋转轴方向单位向量 \mathbf{u} ，旋转角 α ，几何旋转 $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ 可以用向量

$$\boldsymbol{\alpha} = \alpha\mathbf{u}$$

表示，旋转操作构成一个群，且不是 Abelian 的，

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha)R_{\mathbf{u}'}(\alpha') \neq R_{\mathbf{u}'}(\alpha')R_{\mathbf{u}}(\alpha)$$

但

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha)R_{\mathbf{u}}(\alpha') = R_{\mathbf{u}}(\alpha')R_{\mathbf{u}}(\alpha) = R_{\mathbf{u}}(\alpha + \alpha')$$

无穷小旋转

$$R_u(d\alpha)\mathbf{OM} = \mathbf{OM} + d\alpha\mathbf{u} \times \mathbf{OM}$$

$$R_u(\alpha + d\alpha) = R_u(\alpha)R_u(d\alpha)$$

$$R_{e_y}(-\alpha')R_{e_x}(d\alpha)R_{e_y}(d\alpha')R_{-e_x}(d\alpha) = R_{e_z}(d\alpha d\alpha')$$

无自旋粒子的旋转算符：设旋转操作 R 使 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$$

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}')$$

定义旋转算符 \hat{R}

$$|\psi'\rangle = \hat{R}|\psi\rangle$$

得到

$$\langle \mathbf{r} | \hat{R} | \psi \rangle = \langle R^{-1} \mathbf{r} | \psi \rangle$$

性质

- 线性算符
- 幺正算符
- 旋转算符集合构成一个旋转群的表示

旋转算符与角动量算符间的联系

$$\begin{aligned}\hat{R}_u(d\alpha) &= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} d\alpha \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u} \\ \hat{R}_u(\alpha) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}}\end{aligned}$$

代入无穷小旋转的非对易关系式，可以看出轨道角动量的对易关系是几何旋转群非对易结构的结果。体系的旋转周期性使得 \hat{L}_z 的特征值为整数而非半整数。对于无自旋多粒子体系，上述讨论可以推广。

对于有自旋粒子，仍满足

$$\begin{aligned}\hat{R}_u(d\alpha) &= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} d\alpha \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u} \\ \hat{R}_u(\alpha) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}}\end{aligned}$$

但无法保持旋转的周期性

对可观察量的旋转

$$\hat{A}' = \hat{R}\hat{A}\hat{R}^\dagger$$

1. 标量算符： $[\hat{A}, \mathbf{J}] = 0$

2. 矢量算符

旋转不变性：在整体旋转下，孤立体系的物理定律不变

- 可观察量 \hat{A}' 与 \hat{A} 有相同的谱 $\implies \hat{R}$ 是线性幺正或共轭线性幺正的
- 体系演变不受旋转影响， $\hat{R}|\psi(t)\rangle$ 也是体系的一个解 $\iff \hat{H}$ 是标量算符，方程具有对

称性

可以导出角动量守恒

$$[\hat{H}, \hat{J}] = 0$$

$$\begin{cases} H|k, j, m\rangle = E|k, j, m\rangle \\ \hat{J}^2|k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|k, j, m\rangle \\ \hat{J}_z|k, j, m\rangle = m\hbar|k, j, m\rangle \end{cases}$$

对于固定的 k 和 j , E 的简并度是 $2j+1$

6.5 双原子分子的转动

两分子质量 m_1 和 m_2 , 仅考虑转动自由度, 到质心距离 r_1 和 r_2 保持不变, 约化质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $r_e = r_1 + r_2$

1. 经典力学

转动惯量

$$\begin{aligned} I &= \mu r_e^2 \\ |L| &= \mu r_e^2 \omega \\ H &= \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \end{aligned}$$

2. 量子力学

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r_e^2}$$

特征向量

$$\begin{aligned} |l, m\rangle &\leftrightarrow Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \hat{H}|l, m\rangle &= \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}|l, m\rangle \end{aligned}$$

正交归一完备性

$$\begin{aligned} \langle l, m | l', m' \rangle &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l |l, m\rangle \langle l, m| &= \hat{I} \end{aligned}$$

$\langle l', m' | \hat{J}_z | l, m \rangle$ 只有 $l' - l = \pm 1$ 时才不为 0, 得到 Bohr 频率

$$\nu_{l, l-1} = \frac{l\hbar}{2\pi\mu r_e^2}$$

实验

1. 异极分子: 有固有电偶极矩, 纯转动谱由一系列等间隔谱线构成,

- 谱线间隔远小于纯振动谱，波长位于远红外或微波波段，但振动-转动光谱（振动谱的精细结构）不在微波波段

应用

- 求分子转动惯量
- 由不同同位素构成的分子求同位素质量比
- 在热力学平衡下，通过大量分子纯转动谱的谱线强度，求出介质温度

2. 同极分子：没有固有电偶极矩

Raman 散射

- 经典

设入射波电场沿 z 轴，

$$\mathbf{D} = (\chi_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel} + \chi_{\perp} \mathbf{E}_{\perp}) \cos \Omega t$$

$$D_z = (\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2 \theta) E \cos \Omega t$$

分子转动 ω 使得 $\cos \theta$ 以相同频率振荡

$$\cos \theta = \alpha \cos(\omega t + \beta)$$

α 和 β 为待定常数，由此可以得到散射波的两个角频率 Ω ， $\Omega \pm 2\omega$

- 量子

$$\langle l', m' | \hat{D}_z | l, m \rangle \propto \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) (\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2 \theta) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

由球谐函数性质，只有在 $l' - l = 0, \pm 2$ 时上式才不为 0

6.6 二维谐振子

势能

$$V(x, y) = \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2)$$

1. 经典力学

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2) + \frac{p_z^2}{2m}$$

$$\begin{cases} x = x_M \cos(\omega t + \varphi_x) \\ y = y_M \cos(\omega t + \varphi_y) \\ z = \frac{p_0}{m} t + z_0 \end{cases}$$

角动量

$$L_z = m \omega x_M y_M \sin(\varphi_x - \varphi_y)$$

xOy 平面运动的运动常量： H_{xy} 、 H_x 、 H_y 、 L_z

2. 量子力学

$$\hat{H} = \hat{H}_{xy} + \hat{H}_z$$

$$E = E_{xy} + E_z$$

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$$

$$|\varphi\rangle = |\varphi_{xy}\rangle \otimes |\varphi_z\rangle$$

$$\langle z|\varphi_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_z z}$$

$$E_z = \frac{p_z^2}{2m}$$

$$E_{xy} = (n+1)\hbar\omega$$

对于 \hat{H}_{xy} 的同一个量子数 n , E_{xy} 简并度为 $n+1$, \hat{H}_{xy} 不能单独构成 ECOC

(a). \hat{H}_x 与 \hat{H}_y 构成一组 ECOC, 在 x 方向和 y 方向按谐振子处理

(b). $[\hat{H}_{xy}, \hat{L}_z] = 0$, 可以证明 \hat{H}_{xy} 和 \hat{L}_z 构成一组 ECOC

定义右旋圆量子数和左旋圆量子数的湮没算符

$$\begin{cases} \hat{a}_d = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x - i\hat{a}_y) \\ \hat{a}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x + i\hat{a}_y) \end{cases}$$

对易关系

$$[\hat{a}_d, \hat{a}_d^\dagger] = [\hat{a}_g, \hat{a}_g^\dagger] = 1$$

$$\hat{H}_{xy} = (\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d + \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g + 1)\hbar\omega$$

$$\hat{L}_z = \hbar(\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d - \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g)$$

设 $\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d$ 特征值 n_d , $\hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g$ 特征值 n_g , 则有

$$n = n_d + n_g$$

$$m = n_d - n_g = n, n-2, \dots, -n$$

6.7 Landau 能级

1. 经典

$$\mathbf{f} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r})$$

$$\begin{cases} x = x_0 + R \cos(\omega_c t + \varphi_0) \\ y = y_0 + R \sin(\omega_c t + \varphi_0) \\ z = z_0 + v_{0z} t \end{cases}$$

回旋频率

$$\omega_c = -\frac{qB}{m}$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r})$$

运动常量: H_\perp 、 H_\parallel 、 $R^2 = \frac{2}{m\omega_c^2}H_\perp$ 、相对圆心的角动量
角动量 L_z 在匀强磁场 $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$ 下是运动常量

2. 量子

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{P}} - q\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}))^2$$

速度算符

$$\hat{\mathbf{V}} = \frac{1}{m}(\hat{\mathbf{P}} - q\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}))$$

对易关系

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = [\hat{Y}, \hat{P}_y] = [\hat{Z}, \hat{P}_z] = i\hbar$$

$$\begin{cases} [\hat{V}_x, \hat{V}_y] = \frac{iq\hbar}{m^2}\hat{B}_z(\hat{\mathbf{R}}) \\ [\hat{V}_y, \hat{V}_z] = \frac{iq\hbar}{m^2}\hat{B}_x(\hat{\mathbf{R}}) \\ [\hat{V}_z, \hat{V}_x] = \frac{iq\hbar}{m^2}\hat{B}_y(\hat{\mathbf{R}}) \end{cases}$$

$$[\hat{X}, \hat{V}_x] = [\hat{Y}, \hat{V}_y] = [\hat{Z}, \hat{V}_z] = \frac{i\hbar}{m}$$

$$\text{机械角动量: } [\hat{\Lambda}_x, \hat{\Lambda}_y] = i\hbar(\hat{\Lambda}_z + q\hat{Z}\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}))$$

各可观察量的演变

由 Ehrenfest 定理

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{\mathbf{R}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle$$

定义

$$\hat{\mathbf{F}} = \frac{q}{2}(\hat{\mathbf{V}} \times \hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{V}})$$

$$m\frac{d}{dt}\langle \hat{\mathbf{V}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle$$

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{\Lambda} \rangle = \frac{1}{2}(\langle \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{F}} - \hat{\mathbf{F}} \times \hat{\mathbf{R}} \rangle)$$

3. 均匀磁场: 将磁场方向取为 z 轴

$$\begin{cases} [\hat{V}_x, \hat{V}_y] = -i\frac{\hbar\omega_c}{m^2} \\ [\hat{V}_y, \hat{V}_z] = [\hat{V}_z, \hat{V}_x] = 0 \end{cases}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_\parallel + \hat{H}_\perp$$

$$[\hat{H}_\parallel, \hat{H}_\perp] = 0$$

$$E = E_\parallel + E_\perp$$

- H_{\parallel} 特征值 $E_{\parallel} = \frac{m}{2}v_z^2$ 是连续谱
- H_{\perp} 特征值

归一化

$$\begin{cases} \hat{Q} = \sqrt{\frac{m}{\hbar\omega_c}} \hat{V}_y \\ \hat{S} = \sqrt{\frac{m}{\hbar\omega_c}} \hat{V}_x \end{cases}$$

$$[\hat{Q}, \hat{S}] = i$$

$$\hat{H}_{\perp} = \frac{1}{2}\hbar\omega_c(\hat{Q}^2 + \hat{S}^2)$$

与一维谐振子形式相同

$$E_{\perp} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

Landau 能级

$$E(n, v_z) = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + \frac{1}{2}mv_z^2$$

每一个 n 都是无穷多重简并的，既来自于 v_z 的任意性，也来自于基态 $\hat{V}_y + i\hat{V}_x|\varphi_0\rangle = 0$ 是偏微分方程，解有无穷多

在 $\omega_c > 0$ 条件下选定规范

$$\begin{cases} \hat{V}_x = \frac{\hat{p}_x}{m} - \frac{\omega_c}{2}Y \\ \hat{V}_y = \frac{\hat{p}_y}{m} + \frac{\omega_c}{2}X \\ \hat{V}_z = \frac{\hat{p}_z}{m} \end{cases}$$

Hamiltonian

$$\begin{cases} \hat{H}_{\perp} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\omega_c}{2}\hat{L}_z + \frac{1}{8}m\omega_c^2(\hat{X}^2 + \hat{Y}^2) \\ \hat{H}_{\parallel} = \frac{\hat{p}_z^2}{2m} \end{cases}$$

z 方向为自由粒子波函数，考虑 xOy 平面，

$$\hat{H}_{\perp} = \hat{H}_{xy} + \frac{\omega_c}{2}\hat{L}_z$$

\hat{H}_{xy} 为二维谐振子的 Hamiltonian， \hat{H}_{\perp} 与 \hat{H}_{xy} 有相同特征向量，类似计算得到

$$E_{\perp} = (n_d + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

与 n_g 无关，可以看出是无穷多重简并的

第七章 中心势场中的粒子

7.1 定态

类比经典力学，在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象下，定态 Schrödinger 方程可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\varphi) + \frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \varphi + V(r)\varphi = E\varphi$$

类比角动量守恒，

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$$

\hat{H} 、 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 、 \hat{L}_z 构成一组 ECOG，再引入一个指标 k ，由第六章讨论， \hat{H} 仅与 n, l 有关。选取共同特征函数构成态空间的一组正交归一基，待求解的特征方程组

$$\begin{cases} H\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathbf{L}}^2 \varphi(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \varphi(\mathbf{r}) \\ \hat{L}_z \varphi(\mathbf{r}) = m\hbar \varphi(\mathbf{r}) \end{cases}$$

$$\varphi_{klm}(\mathbf{r}) = R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{r}u_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

径向方程化简为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right)u_{kl}(r) = E_{kl}u_{kl}(r)$$

为了使 $r \rightarrow 0$ ， $\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ ，有

$$R_{kl}(r) \propto r^l$$

$$R_{kl}(0) = 0$$

这使得对于每个 E_{kl} ，径向方程最多只有一个合理解

平方可积性

$$\int_0^{+\infty} |R_{kl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

或对于连续谱，

$$\int_0^{+\infty} R_{k'l'}^*(r)R_{kl}(r)r^2 dr = \delta(k' - k)$$

简并度

- 实质性简并：同一个 E_{kl} ， m 可以取 $2l+1$ 个不同的值
- 偶然性简并：对于某些势场，存在 $E_{kl} = E_{k'l'}$ ， $k' \neq k$ ， $l' \neq l$

7.2 二体运动

两个粒子构成的孤立体系，相互作用势能 $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ 只与两粒子距离有关

1. 经典力学

引入两个假想粒子，质量、位置、动量分别为

$$\begin{cases} M = m_1 + m_2 \\ \mathbf{r}_C = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{p}_C = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \\ \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \end{cases}$$

则 Hamiltonian 化为

$$H = \frac{\mathbf{p}_C^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

动力学方程

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}}_C = 0 \\ \dot{\mathbf{p}} = -\nabla V(r) \end{cases}$$

在质心系中，只考虑约化粒子的运动即可

2. 量子力学

类比经典力学，可以将 Hamiltonian 分为两部分，态空间表示为两个假想粒子态空间的张量积

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_C + \hat{H}_r \\ \begin{cases} \hat{H}_C = \frac{\hat{\mathbf{p}}_C^2}{2M} \\ \hat{H}_r = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \hat{V}(\hat{R}) \end{cases} & [\hat{H}_C, \hat{H}_r] = 0 \\ \begin{cases} \hat{H}_C |\chi_C\rangle = E_C |\chi_C\rangle \\ \hat{H}_r |\chi_r\rangle = E_r |\chi_r\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

在 $\{|\mathbf{r}_C\rangle\}$ 和 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象下写出方程

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_C^2 \chi_C(\mathbf{r}_C) = E_C \chi_C(\mathbf{r}_C) \\ (-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)) \chi_r(\mathbf{r}) = E_r \chi_r(\mathbf{r}) \end{cases}$$

质心的波函数为平面波，

$$\begin{aligned} \chi_C(\mathbf{r}_C) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_C \cdot \mathbf{r}_C} \\ E_C &= \frac{\mathbf{p}_C^2}{2M} \end{aligned}$$

相对运动方程与中心势场中的粒子相同

7.3 氢原子

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \approx m_e$$

7.3.1 Bohr 模型

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\mu \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\mu v r = n\hbar, \quad n \in \mathbb{Z}^+$$

设电离能

$$E_I = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2$$

Bohr 半径

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

解得

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

$$r_n = n^2 a$$

$$v_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

7.3.2 量子力学

由7.1，只需关注径向方程，

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \\ u_{kl}(0) = 0 \end{cases}$$

无量纲化

$$\begin{cases} \rho = \frac{r}{a} \\ \lambda_{kl} = \sqrt{-\frac{E_{kl}}{E_I}} \end{cases}$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + \frac{2}{\rho} u - \lambda_{kl}^2 u = 0$$

$\rho \rightarrow +\infty$, 渐近行为

$$u_{kl}(\rho) \rightarrow e^{\pm \lambda_{kl} \rho}$$

舍去正指数解, 设

$$u_{kl}(\rho) = e^{-\lambda_{kl} \rho} y_{kl}(\rho)$$

幂级数法, 设

$$y_{kl}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{+\infty} c_q \rho^q$$

解得

$$\begin{cases} s = l + 1 \\ c_q = \frac{2((q+l)\lambda_{kl}-1)}{q(q+2l+1)} c_{q-1} \end{cases}$$

由波函数可积性, 幂级数截断为多项式

$$\begin{aligned} \exists q = k, \lambda_{kl} &= \frac{1}{k+l} \\ E_{kl} &= -\frac{1}{2} \mu \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{(k+l)^2} \\ c_q &= \left(-\frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0 \end{aligned}$$

$k+l$ 同时出现, 标记为新的量子数 $n = k+l$

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$n \in \mathbb{Z}^+$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1,$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l$$

E_n 简并度

$$g_n = n^2$$

定态波函数

$$\varphi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-\frac{r}{na}} L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left(\frac{2r}{na}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

其中 $L_n^{(\alpha)}(x)$ 为关联 Laguerre 多项式

7.3.3 定态的概率流

一般表达式

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \alpha(\mathbf{r})e^{i\xi(\mathbf{r})}, \quad \alpha(\mathbf{r}) \geq 0, 0 \leq \xi(\mathbf{r}) < 2\pi \\ \rho(\mathbf{r}) &= \alpha^2(\mathbf{r}) \\ \mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{\mu} \alpha^2(\mathbf{r}) \nabla \xi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

若已知概率密度和概率流，

$$\nabla \xi(\mathbf{r}) = \frac{\mu}{\hbar} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$$

只有满足下列条件时，波函数才有解

$$\nabla \times \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = 0$$

对于氢原子的定态，

$$\mathbf{J}_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{m\hbar}{\mu} \frac{\rho_{nlm}(\mathbf{r})}{r \sin \theta} \mathbf{e}_\phi$$

概率流密度可以类比为动量密度，角动量

$$L_z = \mu \int \mathbf{e}_z \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{J}_{nlm}(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} = m\hbar$$

磁场影响：加入沿 z 轴的匀强磁场 \mathbf{B} ，在规范 $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$ 下，磁场可以视为微扰，波函数的变化很小，

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{nlm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\mu} \rho_{nlm}(\mathbf{r}) (\hbar \nabla \xi_{nlm}(\mathbf{r})) - e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{J}_{1,0,0}(\mathbf{r}) &= \frac{\omega_c}{2} \rho_{1,0,0}(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z \times \mathbf{r}\end{aligned}$$

与无磁场时不同，基态概率流密度不为 0

7.3.4 均匀磁场中的氢原子

认为原子核是静止的，磁场是微扰

选取规范

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$$

Hamiltonian

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{P}} - q\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}))^2 + \hat{V}(\hat{\mathbf{R}}) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ \hat{H}_0 &= \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{P}}^2 + \hat{V}(\hat{\mathbf{R}}) \\ \hat{H}_1 &= -\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} \\ \hat{H}_2 &= \frac{q^2\mathbf{B}^2}{8m}\hat{\mathbf{R}}_{\perp}^2\end{aligned}$$

Bohr 磁子

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m}$$

有

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \approx \frac{\Delta E_1}{\Delta E_0} \ll 1$$

顺磁项

角动量对应磁矩

$$\begin{aligned}\mathbf{m}_1 &= \frac{q}{2m}\mathbf{L} \\ \hat{H}_1 &= -\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \mathbf{B}\end{aligned}$$

抗磁项

磁矢势带来磁矩

$$\mathbf{m}_2 = \frac{q}{2m}(-q\mathbf{r} \times \mathbf{A}(\mathbf{r})) = \frac{q^2}{4m}((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} - r^2\mathbf{B})$$

对应能量

$$\begin{aligned}W_2 &= -\int_0^B \mathbf{m}(\mathbf{B}') \cdot d\mathbf{B}' = \frac{q^2}{8m}\mathbf{r}_{\perp}^2\mathbf{B}^2 \\ \hat{H}_2 &= \frac{q^2\mathbf{B}^2}{8m}\hat{\mathbf{R}}_{\perp}^2\end{aligned}$$

总磁矩与机械角动量有关,

$$\mathbf{m} = \frac{q}{2m}\mathbf{r} \times m\mathbf{v} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$$

Zeeman 效应: 忽略 \hat{H}_2 , 设 \hat{H}_0 特征向量 $|\varphi_{nlm}\rangle$

$$\hat{H}|\varphi_{nlm}\rangle = (E_n - m\mu_B B)|\varphi_{nlm}\rangle$$

对于 $1s$ 和 $2p$ 能级之间的跃迁,

$$\begin{aligned}\hat{H}|\varphi_{1,0,0}\rangle &= -E_I|\varphi_{1,0,0}\rangle \\ \hat{H}|\varphi_{2,1,m}\rangle &= (-E_I + \hbar(\Omega + m\omega_L))|\varphi_{2,1,m}\rangle\end{aligned}$$

式中

$$\Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

Larmor 角频率

$$\omega_L = -\frac{qB}{2m}$$

偶极辐射

由对称性,

$$\langle \varphi_{1,0,0} | \hat{\mathbf{D}} | \varphi_{1,0,0} \rangle = \langle \varphi_{2,1,m'} | \hat{\mathbf{D}} | \varphi_{2,1,m} \rangle = 0$$

设径向积分

$$\begin{aligned} \chi &= \int_0^{+\infty} R_{2,1}(r) R_{1,0}(r) r^3 d^3r = \frac{128\sqrt{6}}{243} a \\ \begin{cases} \langle \varphi_{2,1,1} | \hat{D}_x | \varphi_{1,0,0} \rangle = -\langle \varphi_{2,1,-1} | \hat{D}_x | \varphi_{1,0,0} \rangle = -\frac{q\chi}{\sqrt{6}} \\ \langle \varphi_{2,1,0} | \hat{D}_x | \varphi_{1,0,0} \rangle = 0 \end{cases} \\ \begin{cases} \langle \varphi_{2,1,1} | \hat{D}_y | \varphi_{1,0,0} \rangle = \langle \varphi_{2,1,-1} | \hat{D}_y | \varphi_{1,0,0} \rangle = -\frac{iq\chi}{\sqrt{6}} \\ \langle \varphi_{2,1,0} | \hat{D}_y | \varphi_{1,0,0} \rangle = 0 \end{cases} \\ \begin{cases} \langle \varphi_{2,1,1} | \hat{D}_z | \varphi_{1,0,0} \rangle = \langle \varphi_{2,1,-1} | \hat{D}_z | \varphi_{1,0,0} \rangle = 0 \\ \langle \varphi_{2,1,0} | \hat{D}_z | \varphi_{1,0,0} \rangle = \frac{q\chi}{\sqrt{3}} \end{cases} \end{aligned}$$

设初态

$$|\psi_m(0)\rangle = \cos \alpha |\varphi_{1,0,0}\rangle + \sin \alpha |\varphi_{2,1,m}\rangle$$

忽略总体相位因子 $e^{\frac{i}{\hbar} E_I t}$

$$|\psi_m(t)\rangle = \cos \alpha |\varphi_{1,0,0}\rangle + \sin \alpha e^{-i(\Omega+m\omega_L)t} |\varphi_{2,1,m}\rangle$$

计算

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{D} \rangle_m(t) &= \langle \psi_m(t) | \hat{\mathbf{D}} | \psi_m(t) \rangle \\ \begin{cases} \langle D_x \rangle_1 = -\frac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \cos(\Omega + \omega_L)t \\ \langle D_y \rangle_1 = -\frac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \sin(\Omega + \omega_L)t \\ \langle D_z \rangle_1 = 0 \end{cases} \\ \begin{cases} \langle D_x \rangle_0 = \langle D_y \rangle_0 = 0 \\ \langle D_z \rangle_0 = \frac{q\chi}{\sqrt{3}} \sin 2\alpha \cos \Omega t \end{cases} \\ \begin{cases} \langle D_x \rangle_{-1} = \frac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \cos(\Omega - \omega_L)t \\ \langle D_y \rangle_{-1} = -\frac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \sin(\Omega - \omega_L)t \\ \langle D_z \rangle_{-1} = 0 \end{cases}\end{aligned}$$

- 若 $m = 1$, 频率 $\Omega + \omega_L$, z 轴上是圆偏振光 σ_+ 偏振, xOy 平面上是线偏振光, 其余方向是椭圆偏振
- 若 $m = 0$, 频率 Ω , 在 z 轴上无电磁波, 其余方向是线偏振
- 若 $m = -1$, 频率 $\Omega - \omega_L$, 偏振方向与 $m = 1$ 时相反, z 轴上是圆偏振光 σ_- 偏振, xOy 平面上是线偏振光, 其余方向是椭圆偏振

7.3.5 原子轨道

原子轨道: 重新选定一组基, 用实函数来表示波函数

1. ns 轨道 ($l = 0$)

$$\varphi_{ns}(\mathbf{r}) = \varphi_{n,0,0}(\mathbf{r})$$

2. np_x, np_y, np_z 轨道 ($l = 1$)

$$\begin{cases} \varphi_{np_x}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n,1,1}(\mathbf{r}) - \varphi_{n,1,-1}(\mathbf{r})) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{x}{r} \\ \varphi_{np_y}(\mathbf{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}}(\varphi_{n,1,1}(\mathbf{r}) + \varphi_{n,1,-1}(\mathbf{r})) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{y}{r} \\ \varphi_{np_z}(\mathbf{r}) = \varphi_{n,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{z}{r} \end{cases}$$

对于 $\mathbf{u} = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ 方向上的 np 轨道,

$$\varphi_{np_u}(\mathbf{r}) = \cos \alpha \varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + \cos \beta \varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + \cos \gamma \varphi_{np_z}(\mathbf{r})$$

3. l 的其他值: 对于 $m \neq 0$, 将 $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ 和 $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ 替换为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) + (-1)^m \varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})) \\ & \frac{i}{\sqrt{2}}(\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) - (-1)^m \varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

杂化轨道: 重新选定 $\mathcal{E}_s \otimes \mathcal{E}_p$ 空间的一组基

1. sp 杂化

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + \varphi_{np_z}(\mathbf{r})) \\ \varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \varphi_{np_z}(\mathbf{r})) \\ \varphi_{np_x}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{np_y}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

2. sp^2 杂化

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) \\ \varphi'_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) \\ \varphi''_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{np_z}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

旋转对称

$$\begin{cases} |\varphi'_{n,s,p_x,p_y}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{2\pi}{3}\hat{L}_z}|\varphi_{n,s,p_x,p_y}\rangle \\ |\varphi''_{n,s,p_x,p_y}\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{2\pi}{3}\hat{L}_z}|\varphi_{n,s,p_x,p_y}\rangle \end{cases}$$

3. sp^3 杂化

$$\begin{bmatrix} \varphi_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) \\ \varphi'_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) \\ \varphi''_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) \\ \varphi'''_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_{ns}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{np_x}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{np_y}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{np_z}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}$$

7.3.6 类氢体系

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{含有一个电子} \left\{ \begin{array}{l} \text{氢的同位素} \\ \mu \text{ 子素: } \mu^+ \text{ 子代替质子} \\ \text{电子偶素: 正电子 } e^+ \text{ 代替质子} \\ \text{固体物理} \left\{ \begin{array}{l} \text{磷原子代替硅原子, 要替换介电常数, 质量替换为有效质量} \\ \text{激子: 外层电子吸收光子从价带激发到导带, 产生空穴} \end{array} \right. \\ \text{类氢离子: 只有一个电子的离子} \end{array} \right. \\ \text{无电子: 奇特原子} \left\{ \begin{array}{l} \mu \text{ 原子: } \mu^- \text{ 子代替电子, 对强相互作用不敏感, 用来探索核的内部结构} \\ \text{强子原子: 带负电的强子代替电子, 激发态可以忽略强相互作用} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

7.4 各向同性三维谐振子

径向方程

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2}(rR_{kl}) + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 R_{kl} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R_{kl} = E_{kl} R_{kl}$$

设

$$\begin{cases} R_{kl}(r) = \frac{1}{r} u_{kl}(r) \\ \epsilon_{kl} = \frac{2mE_{kl}}{\hbar^2} \\ \beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \beta^4 r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \epsilon_{kl} \right) u_{kl}(r) = 0 \\ u_{kl}(0) = 0 \end{cases}$$

考察渐近行为, 设

$$u_{kl}(r) = e^{-\frac{1}{2}\beta^2 r^2} y_{kl}(r)$$

幂级数法, 设

$$y_{kl}(r) = r^s \sum_{q=0}^{+\infty} a_q r^q$$

解得奇数项为 0,

$$s = l + 1$$

$$a_{q+2} = \frac{(2q + 2l + 3)\beta^2 - \epsilon_{kl}}{(q + 2)(q + 2l + 3)} a_q$$

由平方可积性, 幂级数截断为多项式

$$\epsilon_{kl} = (2k + 2l + 3)\beta^2, \quad k \text{ 为偶数}$$

$$E_{kl} = \left(k + l + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad k \text{ 为偶数}$$

统一标记为量子数 $n = k + l$

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

由 k 为偶数可以推知 l 的取值, 可以求得简并度

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

7.5 双原子分子的振动-转动

仅考虑相对运动，定态波函数

$$\varphi_{klm}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} u_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right) u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

1. $l = 0$

$V(r)$ 在最小值 $r = r_e$ 处 Taylor 展开

$$V(r) = -V_0 + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 + \dots$$

略去三次及以上的项，得到谐振子方程，

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{\mu}}$$

$$E_{k,0} = -V_0 + \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad k \in \mathbb{N}$$

$$u_{k,0}(r) = \sqrt{\frac{4}{\pi \hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^k k!}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu \omega}{\hbar} (r - r_e)^2} H_k\left(\sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} (r - r_e)\right)$$

波函数展延范围

$$\Delta r_k \approx \sqrt{\left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{\mu \omega}}$$

条件

$$\begin{cases} f \gg g \Delta r_k \\ \Delta r_k \ll r_e \end{cases}$$

只考虑小量子数 k

2. l 为任意值

为了使离心势可以忽略高阶项，取为 $r = r_e$ 处的值，应当有

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \ll \hbar \omega$$

只考虑小量子数 l

$$E_{k,l} = -V_0 + \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad k, l \in \mathbb{N}$$

径向函数只与 k 有关

$$u_{kl}(r) = u_{k,0}(r)$$

振动-转动谱

$$\langle \varphi_{k'l'm'} | \hat{D} \cos \theta | \varphi_{klm} \rangle$$

非零条件:

$$\begin{cases} l' - l = \pm 1 \\ k' - k = 0, \pm 1 \end{cases}$$

• $k' - k = 0$ 构成纯转动谱, 在6.5节已经讨论过

• $k' = k + 1, l' = l + 1$, 谱线角频率

$$\omega + \frac{\hbar}{\mu r_e^2} (l + 1) \quad l = 0, 1, \dots$$

• $k' = k + 1, l' = l - 1$, 谱线角频率

$$\omega - \frac{\hbar}{\mu r_e^2} (l' + 1) \quad l' = 0, 1, \dots$$

5.7.1节讨论的纯振动谱实际上不存在

离心势的变化带来的修正: 离心势在 $r = r_e$ 处 Taylor 展开

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} (r - r_e) + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} (r - r_e)^2 + \dots$$

$$V_{eff}(r) = -V_0 + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} (r - r_e) + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} (r - r_e)^2 + \dots$$

极小值点变为 $r = r'_e$, 忽略 $\frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} (r - r_e)^2$ 和 $-g(r - r_e)^3$ 及更高阶项,

$$r'_e = r_e + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu f r_e^3}$$

满足

$$\frac{r'_e - r_e}{\Delta r_0} \approx \frac{\frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} \frac{\Delta r_0}{r_e}}{\hbar \omega} \ll 1$$

$$V_{eff}(r'_e) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l+1) - \frac{\hbar^4}{4\mu^2 r_e^6 f} l^2(l+1)^2$$

有效势重新 Taylor 展开为

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r'_e) + f'(r - r'_e)^2 - g'(r - r'_e)^3 + \dots$$

$$f' = f + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4} - \frac{3gl(l+1)\hbar^2}{2\mu f r_e^3}$$

$$\omega' = \sqrt{\frac{2f'}{\mu}} = \omega - l(l+1) \frac{3\hbar^2}{4\mu f r_e^3} \omega \left(\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e} \right)$$

$$g' \approx g$$

忽略高阶项, 有效势可以写作

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r'_e) + \frac{1}{2}\mu\omega'(r - r'_e)^2 - g(r - r'_e)^3$$

运用微扰论, 在谐振子势的基础上, 求得三次方的势带来的能量修正

$$E_{kl} = -V_0 + \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega' + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l+1) - \frac{\hbar^4}{4\mu^2 r_e^6 f} l^2(l+1)^2 - \frac{15g^2\hbar^2}{4\mu^3 \omega'^4} \left(\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60} \right)$$

振动-转动耦合项

$$(k + \frac{1}{2})\hbar(\omega' - \omega) = -l(l+1)(k + \frac{1}{2})\frac{3\hbar^2}{4\mu f r_e^3}\hbar\omega(\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e})$$

可以等效为振动改变了转动惯量，原因有

- 第一项 $\frac{g}{f}$ 来源于 g 引起 $V(r)$ 非对称， r 在 $r > r_e$ 区间时间更长，贡献更大，能量减小
- 第二项来源于离心势取平均， $r < r_e$ 贡献更大， $\langle \frac{1}{r^2} \rangle \geq \frac{1}{\langle r^2 \rangle}$ ，能量增大

第八章 势场中的散射的初等量子理论

物理实验中，通过探测碰撞后末态粒子来研究粒子的相互作用

- 重排碰撞：基本粒子重新组合
- 相对论能量的“物质化”：产生新粒子
- 散射：粒子种类没有变化
 - 弹性散射：粒子的内部状态没有变化

本章讨论第一类粒子入射到作为靶的第二类粒子弹性的散射，引入简化假设

- 两类粒子都没有自旋
- 不考虑两类粒子的内部结构
- 靶充分薄，忽略多重散射
- 忽略各个靶粒子产生散射波的相干性，即第一类粒子波包的展延度小于第二类粒子的平均间距
- 两类粒子的相互作用势能可以表示为 $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ，转化到质心系中约化粒子在势场 $V(\mathbf{r})$ 中的散射

入射粒子通量 F_i ，在 (θ, ϕ) 方向单位时间探测到粒子数

$$dn = F_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega$$

$\sigma(\theta, \phi)$ 称为有效微分散射截面，散射截面

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega$$

8.1 散射定态

8.1.1 定义

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

定态 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r})$$

设

$$\begin{cases} E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \\ V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\mathbf{r}) \end{cases}$$

得到

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) = 0$$

对于 k 的每一个值都是无穷重简并的, 满足特定条件的特征态称为散射的定态, 波函数 $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \approx e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \rightarrow +\infty$$

8.1.2 概率流

散射定态对应稳恒流动的概率流

概率流密度

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu} \Re(\varphi(\mathbf{r})^* \frac{\hbar}{i} \nabla \varphi(\mathbf{r}))$$

入射流

$$\mathbf{J}_i = \frac{\hbar k}{\mu} \mathbf{e}_z$$

散射流

$$\begin{aligned} (\mathbf{J}_d)_r &= \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f_k(\theta, \phi)|^2 \\ (\mathbf{J}_d)_\theta &= \frac{\hbar}{\mu r^3} \Re \left[\frac{1}{i} f_k^*(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} f_k(\theta, \phi) \right] \\ (\mathbf{J}_d)_\phi &= \frac{\hbar}{\mu r^3 \sin \theta} \Re \left[\frac{1}{i} f_k^*(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f_k(\theta, \phi) \right] \end{aligned}$$

由于 $r \rightarrow +\infty$, 可以忽略 $(\mathbf{J}_d)_\theta$ 和 $(\mathbf{J}_d)_\phi$, 认为 \mathbf{J}_d 沿径向

入射通量

$$\begin{aligned} F_i &= C \frac{\hbar k}{\mu} \\ dn &= C \frac{\hbar k}{\mu} |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega \\ \sigma(\theta, \phi) &= |f_k(\theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

除了 $\theta = 0$ 方向, 入射波和散射波的干涉项不存在

8.1.3 积分方程

$$\begin{aligned}
 (\nabla^2 + k^2)\varphi_0(\mathbf{r}) &= 0 \\
 (\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}) &= \delta^3(\mathbf{r}) \\
 \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi_0(\mathbf{r}) + \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')dV'
 \end{aligned}$$

Green 函数

$$\begin{aligned}
 G_{\pm}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \\
 v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) &= e^{ikz} + \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}')dV'
 \end{aligned}$$

对于远场区域，设势场作用范围 L ，有

$$\begin{aligned}
 r &\gg L, \quad r' \leq L \\
 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &\approx r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}'
 \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned}
 v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) &\approx e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') dV' \\
 f_k(\theta, \phi) &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') dV'
 \end{aligned}$$

8.1.4 Born 近似

定义入射波波矢 \mathbf{k}_i ，散射波波矢

$$\mathbf{k}_d = k\mathbf{n}$$

转移波矢

$$\begin{aligned}
 \mathbf{K} &= \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i \\
 v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}')dV' \\
 v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') &= e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')U(\mathbf{r}'')v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}'')dV''
 \end{aligned}$$

类似可以不断迭代展开，取最低次项，

$$\begin{aligned} v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} dV' \\ f_k^{(B)} &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') dV' \\ \sigma_k^{(B)} &= \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) dV \right|^2 \end{aligned}$$

8.2 中心势场：分波法

分波： \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 的共同特征态对应的波函数 $\varphi(\mathbf{r})$

8.2.1 自由粒子

自由粒子 Hamiltonian

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2$$

1. 平面波：选取 $\text{ECHO} \hat{H}_0$ 和 $\hat{\mathbf{P}}$ 确定的态空间

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{P}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle \\ \hat{H}_0|\mathbf{p}\rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}|\mathbf{p}\rangle \\ \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{P}}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle \\ \hat{H}_0|\mathbf{k}\rangle = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2\mu}|\mathbf{k}\rangle \\ \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{cases}$$

2. 球面波：选取 $\text{ECHO} \hat{H}$ 、 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 确定的态空间

$$\begin{aligned} \varphi_{klm}^{(0)}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \langle \varphi_{klm}^{(0)} | \varphi_{k'l'm'}^{(0)} \rangle &= \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ \int_0^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l |\varphi_{klm}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{klm}^{(0)}| dk &= \hat{I} \end{aligned}$$

(a). 原点附近

$$j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \quad \rho \rightarrow 0$$

当 $r < \frac{1}{k} \sqrt{l(l+1)}$ 时，概率接近 0，也就是定态下粒子对半径 $b_k = \frac{1}{k} \sqrt{l(l+1)}$ 内的过程无反应，经典意义下 $b_k = \frac{L}{p}$ 为碰撞参数

(b). 渐近行为

$$\varphi_{klm}^{(0)}(r, \theta, \phi) \approx -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr}, \quad r \rightarrow +\infty$$

为向内球面波与向外球面波的叠加，相位差 $l\pi$

3. 平面波按球面波展开

$$\begin{aligned} e^{ikz} &= \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_{l,0}(\theta, \phi) \\ &= \sum_{l=0}^{+\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \end{aligned}$$

8.2.2 势场中的分波

$$\varphi_{klm}(\mathbf{r}) = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{r} u_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$u_{kl}(r)$ 满足

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \\ u_{kl}(0) = 0 \end{cases}$$

$r \rightarrow +\infty$ ，方程化为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) u_{kl}(r) &= 0 \\ u_{kl}(r) &= C \sin \left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l \right) \\ \varphi_{klm}(\mathbf{r}) &\approx -C Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i(l\frac{\pi}{2} + \delta_l)} - e^{ikr} e^{-i(l\frac{\pi}{2} - \delta_l)}}{2ikr} \end{aligned}$$

改写为

$$\tilde{\varphi}_{klm}(\mathbf{r}) \approx -Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}} e^{2i\delta_l}}{2ikr}$$

8.2.3 散射定态

由于中心势场下关于 z 轴对称，只包含 $m = 0$ 的分波，

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r})$$

证明

$$\begin{aligned}
 e^{2i\delta_l} &= 1 + 2ie^{i\delta_l} \sin \delta_l \\
 \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) &= - \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \left[\frac{e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr} - \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{k} e^{-il\frac{\pi}{2}} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \right] \\
 &= e^{ikz} + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \\
 f_k(\theta) &= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_{l,0}(\theta)
 \end{aligned}$$

有效微分散射截面

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{+\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_{l,0}(\theta) \right|^2$$

散射截面

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

第九章 电子的自旋

9.1 实验

- 谱线的精细结构
- 反常 Zeeman 效应：原子序数为奇数的原子却得到了偶数个 Zeeman 次能级
- Stern-Gerlach 实验中，银原子分布在对称的斑点上，说明银原子具有半整数角动量

9.2 自旋

电子具有固有的角动量 \mathbf{S} ，称为自旋角动量

对应磁矩

$$\mathbf{M}_S = \frac{q}{m} \mathbf{S}$$

量子电动力学会对旋磁比加入修正，称为反常磁矩

对自旋角动量量子化

1. 自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 满足对易关系

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$$

2. 自旋算符在自旋态空间 \mathcal{E}_S 中作用， $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 \hat{S}_z 构成一组 ECOC

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{S}}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle \\ \hat{S}_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle \end{cases}$$

s 为整数或半整数， m 取 $-s$ 与 s 之间间隔为 1 的点列， \mathcal{E}_S 是 $(2s+1)$ 维空间

3. 粒子的态空间

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_S$$

4. 电子自旋为 $s = \frac{1}{2}$

9.3 $\frac{1}{2}$ 角动量

选取 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 \hat{S}_z 的共同特征向量 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 作为基,

$$\begin{cases} \hat{S}_z|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2|\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\pm\rangle \end{cases}$$

$$\begin{cases} \langle+|+\rangle = \langle-|-\rangle = 1 \\ \langle+|-\rangle = 0 \\ |+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \hat{I} \end{cases}$$

升降阶算符

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

9.4 对自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的非相对论性描述

将 \mathcal{E}_r 和 \mathcal{E}_s 中的观察算符延伸到 \mathcal{E} 中, 在两个子空间分别选定一组 ECOC, 由于 \mathcal{E} 中的所有右矢都是 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 中对应相同特征值的特征向量, 可以不选择 $\hat{\mathbf{S}}^2$

$$|\mathbf{r}, \pm\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\pm\rangle$$

构成正交归一完备基

在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象下,

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \pm | \psi \rangle$$

右矢表示为二分量旋量的形式

$$[\psi](\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{bmatrix}$$

左矢表示为

$$[\psi]^{\dagger}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi_+^*(\mathbf{r}) & \psi_-^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix}$$

线性算符可以用矩阵表示

9.5 自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的旋转算符

围绕 \mathbf{u} 方向旋转角度 α ,

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{u}}$$

自旋态的旋转算符

$$\begin{aligned}\hat{R}_u^{(S)}(\alpha) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{J}\cdot\mathbf{u}} \\ &= \cos\frac{\alpha}{2} - i\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u}\sin\frac{\alpha}{2}\end{aligned}$$

二分量旋量的旋转

$$\begin{aligned}|\psi'\rangle &= \hat{R}|\psi\rangle \\ \psi'_\pm(\mathbf{r}) &= R_{\pm+}^{(s)}\psi_+(R^{-1}\mathbf{r}) + R_{\pm-}^{(s)}\psi_-(R^{-1}\mathbf{r}) \\ \begin{bmatrix} \psi'_+(\mathbf{r}) \\ \psi'_-(\mathbf{r}) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} R_{++}^{(s)} & R_{+-}^{(s)} \\ R_{-+}^{(s)} & R_{--}^{(s)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{bmatrix}\end{aligned}$$

第十章 角动量的耦合

1. 经典力学：总角动量

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i$$

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$$

2. 量子力学：考虑自旋角动量，相对论效应导致 Hamiltonian 出现自旋-轨道耦合项

$$\hat{H}_{SO} = \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

\mathbf{L} 和 \mathbf{S} 不再是运动常量，但总角动量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 是运动常量

10.1 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 的耦合

两粒子自旋算符分别为 $\hat{\mathbf{S}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{S}}_2$

$\hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}$ 构成一组 ECOC，特征向量 $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}, \varepsilon_{1,2} = \pm$

$$\hat{\mathbf{S}}_1^2 |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \hat{\mathbf{S}}_2^2 |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

$$\hat{S}_{1z} |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_1 |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

$$\hat{S}_{2z} |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_2 |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

对易关系

$$[\hat{S}_z, \hat{\mathbf{S}}_1^2] = [\hat{S}_z, \hat{\mathbf{S}}_2^2] = 0$$

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{S}}_1^2] = [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{S}}_2^2] = 0$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_{1z}] = [\hat{S}_z, \hat{S}_{2z}] = 0$$

但 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}_1^2$ 、 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}_2^2$ 不对易

$\hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z$ 构成一组 ECOC，特征向量 $|s, m\rangle$ 作为基

$$\hat{\mathbf{S}}_1^2 |s, m\rangle = \hat{\mathbf{S}}_2^2 |s, m\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |s, m\rangle$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |s, m\rangle = s(s+1) \hbar^2 |s, m\rangle$$

$$\hat{S}_z |s, m\rangle = m \hbar |s, m\rangle$$

s 为整数或半整数， m 取 $-s$ 与 s 之间间隔为 1 的点列

将基 $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ 转换到基 $|s, m\rangle$, 在基 $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ 下表示算符并进行对角化

$$\hat{S}_z |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\hbar |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

$$m = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$$

$$m = 1, 0, -1$$

$$\hat{S}_z \rightarrow \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$m = \pm 1$ 非简并, $m = 0$ 二重简并

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}$$

$$\hat{S}^2 \rightarrow \hbar^2 \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

\hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的共同特征向量

$$\begin{cases} |1, 1\rangle = |+, +\rangle, \text{对应特征值 } 2\hbar^2 \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle), \text{对应特征值 } 2\hbar^2 \\ |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle), \text{对应特征值 } 0 \\ |1, -1\rangle = |-, -\rangle, \text{对应特征值 } 2\hbar^2 \end{cases}$$

特征值 0 非简并, 特征值 $2\hbar^2$ 三重简并, \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 构成一组 ECOC

10.2 两个任意角动量的耦合

总体系由两个子体系 1 和 2 组成

对态空间 \mathcal{E}_1 ,

$$\hat{J}_1^2 |k_1, j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |k_1, j_1, m_1\rangle$$

$$\hat{J}_{1z} |k_1, j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |k_1, j_1, m_1\rangle$$

$$\hat{J}_{1\pm} |k_1, j_1, m_1\rangle = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |k_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle$$

对态空间 \mathcal{E}_2 ,

$$\begin{aligned}\hat{J}_2^2 |k_2, j_2, m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |k_2, j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |k_2, j_2, m_2\rangle &= m_2\hbar |k_2, j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2\pm} |k_2, j_2, m_2\rangle &= \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |k_2, j_2, m_2 \pm 1\rangle\end{aligned}$$

总体系态空间

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$$

基矢

$$\begin{aligned}|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= |k_1, j_1, m_1\rangle \otimes |k_2, j_2, m_2\rangle \\ \mathcal{E}_1 &= \sum_{\oplus} \mathcal{E}_1(k_1, j_1) \\ \mathcal{E}_2 &= \sum_{\oplus} \mathcal{E}_2(k_2, j_2)\end{aligned}$$

总角动量

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

对易关系类似

基变换：原基矢是 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$ 的共同特征向量，变换到以 $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 的共同特征向量为基。在子空间 $\mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2)$ 中进行对角化，因为对于相同的 j_1, j_2 ，结果与 k_1, k_2 无关，略去 k 指标

$$\mathcal{E}(j_1, j_2) = \sum_{\oplus} \mathcal{E}(j)$$

$\mathcal{E}(j_1, j_2)$ 维数 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ ， $\mathcal{E}(j)$ 两两正交，且是 $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}$ 作用的不变子空间

10.2.1 特征值

对于 \hat{J}_z ,

$$m = m_1 + m_2$$

简并度 $g_{j_1 j_2}(m)$ 通过画图求出，在 (m_1, m_2) 坐标内画出斜率 -1 的直线，简并度为矩形 (j_1, j_2) 内落在直线上的格点数

对于 \hat{J}^2 ,

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

简并度 $2j + 1$

10.2.2 特征向量

空间 $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ 中, \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同特征向量记为 $|j, m\rangle$

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle$$

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2|j, m\rangle$$

$\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j, m\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数

求解步骤

1. 先求解 $j = j_1 + j_2$,

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle$$

2. 依次作用算符 $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$, 得到

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle, |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle, \dots, |j_1 + j_2, -j_1 - j_2\rangle$$

3. 再求解 $j = j_1 + j_2 - 1$, $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ 应当与 $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ 正交, 且选定相位使得

$$\langle j_1, j_2; j_1, j - j_1|j, j\rangle \text{ 是正实数}$$

4. 依次作用算符 $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$, 得到

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle, |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 3\rangle, \dots, |j_1 + j_2 - 1, -j_1 - j_2 + 1\rangle$$

5. 重复上述步骤, 依次得到

$$|j, j\rangle, |j, j - 1\rangle, \dots, |j, -j\rangle$$

共 $(2j + 1)$ 个向量

Clebsch-Gordan 系数性质

- $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1 + j_2, m\rangle \geq 0$
- $\langle j_1, j_2; j_1, m - j_1|j, m\rangle \geq 0$
- $\langle j_1, j_2; m + j_2, -j_2|j, m\rangle \geq 0$
- $\langle j_1, j_2; m_1, j - m_1|j, j\rangle$ 符号为 $(-1)^{j_1 - m_1}$
- $\langle j_2, j_1; m_1, m_2|j, m\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_1, j_2; m_1, m_2|j, m\rangle$
- $\langle j_1, j_2; -m_1, -m_2|j, -m\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_1, j_2; m_1, m_2|j, m\rangle$
- $\langle j, j; m, -m|0, 0\rangle = \frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}$

10.2.3 球谐函数加法公式

$$Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle \langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l, m_1+m_2 \rangle Y_{l, (m_1+m_2)}(\Omega)$$

10.3 矢量算符

矢量算符 \hat{V} 满足

$$[\hat{J}_x, V_x] = 0$$

$$[\hat{J}_x, \hat{V}_y] = i\hbar \hat{V}_z$$

$$[\hat{J}_x, \hat{V}_z] = -i\hbar \hat{V}_y$$

定义

$$\hat{V}_{\pm} = \hat{V}_x \pm i\hat{V}_y$$

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$$

得到

$$[\hat{J}_+, \hat{V}_+] = 0$$

$$[\hat{J}_+, \hat{V}_-] = 2\hbar \hat{V}_z$$

$$[\hat{J}_-, \hat{V}_+] = -2\hbar \hat{V}_z$$

$$[\hat{J}_-, \hat{V}_-] = 0$$

矩阵元 $\langle k, j, m | \hat{V}_z | k', j', m' \rangle \langle k, j, m | \hat{V}_{\pm} | k', j', m' \rangle$

$$\hat{V}_z \implies m - m' = 0$$

$$\hat{V}_+ \implies m - m' = 1$$

$$\hat{V}_- \implies m - m' = -1$$

矩阵元 $\langle k, j, m | \hat{V}_{\pm} | k', j', m' \rangle$

$$\langle k, j, m | \hat{V} | k', j', m' \rangle = \alpha(k, j) \langle k, j, m | \hat{J} | k', j', m' \rangle$$

Wigner-Eckart 定理

$$\hat{P}(k, j) \hat{V} \hat{P}(k, j) = \alpha(k, j) \hat{P}(k, j) \hat{J} \hat{P}(k, j)$$

投影定理：在子空间 $\mathcal{E}(k, j)$ 中，考虑算符 $\hat{J} \cdot \hat{V}$

$$\hat{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{k,j}} \hat{J}$$

Landé 因子 g_J

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

\hat{H}_0 、 \hat{L}^2 、 \hat{S}^2 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 构成一组 ECOC，共同特征向量 $|E_0, l, s, j, m\rangle$

$$\hat{J}_{\pm}|E_0, l, s, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\hbar|E_0, l, s, j, m\pm 1\rangle$$

E_0 是 $(2j+1)$ 重简并的， $\{|E_0, l, s, j, m\rangle\}_{m=-j}^j$ 张成子空间 $\mathcal{E}(E_0, l, s, j)$
加入磁场，

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \\ \hat{H}_1 &= \omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \\ \omega_L &= -\frac{eB}{2m}\end{aligned}$$

子空间 $\mathcal{E}(E_0, l, s, j)$ 内，

$$\begin{aligned}\hat{L} &= \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{L} \rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{k,j}} \hat{\mathbf{J}} \\ \hat{S} &= \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{k,j}} \hat{\mathbf{J}} \\ \hat{H}_1 &= g_J \omega_L \hat{J}_z \\ g_J &= \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\end{aligned}$$

10.4 耦合角动量的演变

耦合项

$$\hat{W} = a \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$$

1. 经典

耦合能量

$$W = a \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2 = a L_1 L_2 \cos \theta \ll H_0$$

旋转轴 \mathbf{u}

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{L}_1}{dt} &= -a \mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_2 \\ \frac{d\mathbf{L}_2}{dt} &= -a \mathbf{L}_2 \times \mathbf{L}_1\end{aligned}$$

守恒

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{L}}{dt} &= 0 \\ \mathbf{L}_1 \cdot \frac{d\mathbf{L}_1}{dt} &= \mathbf{L}_2 \cdot \frac{d\mathbf{L}_2}{dt} = 0 \\ \frac{d}{dt}(\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2) &= 0 \\ \begin{cases} \frac{d\mathbf{L}_1}{dt} = a\mathbf{L} \times \mathbf{L}_1 \\ \frac{d\mathbf{L}_2}{dt} = a\mathbf{L} \times \mathbf{L}_2 \end{cases}\end{aligned}$$

\mathbf{L}_1 和 \mathbf{L}_2 绕 \mathbf{L} 以角速度 $a\mathbf{L}$ 旋转

2. 量子：由 Ehrenfest 定理，

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle \mathbf{J}_1 \rangle &= -a\langle \mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2 \rangle \\ \frac{d}{dt}\langle \mathbf{J}_2 \rangle &= -a\langle \mathbf{J}_2 \times \mathbf{J}_1 \rangle\end{aligned}$$

一般情况下，

$$\langle \mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2 \rangle \neq \langle \mathbf{J}_1 \rangle \times \langle \mathbf{J}_2 \rangle$$

两个自旋 $\frac{1}{2}$ 之间的碰撞模型：

耦合常数

$$a(t) = \begin{cases} a, & 0 \leq t \leq T \\ 0, & \text{else} \end{cases}$$

$$|\psi(0)\rangle = |\psi(-\infty)\rangle = |+, -\rangle$$

$$|\psi(+\infty)\rangle = |\psi(T)\rangle = \cos \frac{\Omega T}{2} |+, -\rangle - i \sin \frac{\Omega T}{2} |-, +\rangle$$

$$E_1 - E_0 = \hbar\Omega$$

自旋的相互作用在两者间引入了相关性（EPR 佯谬）

第十一章 定态微扰理论

保守 Hamiltonian 特征方程的近似解法

11.1 方法概述

微扰理论适用于 Hamiltonian

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

\hat{H}_0 的特征值特征向量已知, 具有离散谱, 微扰 $\lambda \ll 1$

$$\hat{H}_0 |\varphi_p^i\rangle = E_p^0 |\varphi_p^i\rangle$$

$\{|\varphi_p^i\rangle\}$ 构成一组正交归一基

近似求解特征方程

$$\hat{H}(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle$$

幂次展开

$$E(\lambda) = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q \varepsilon_q$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle$$

代入特征方程

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] = \left[\sum_{q'=0}^{\infty} \lambda^{q'} \varepsilon_{q'} \right] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right]$$

上式对 $\forall \lambda$ 成立, 比较系数

$$\hat{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle$$

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1) |0\rangle = 0$$

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0) |2\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1) |1\rangle - \varepsilon_2 |0\rangle = 0$$

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0) |q\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1) |q-1\rangle - \varepsilon_2 |q-2\rangle - \cdots - \varepsilon_q |0\rangle = 0$$

规定相位使 $\langle 0 | \psi(\lambda) \rangle$ 为实数

11.1.1 非简并能级

考虑非简并能级 E_n^0 , 特征向量 $|\varphi_n\rangle$

11.1.1.1 零阶修正

$$\lambda \rightarrow 0$$

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = E_n^0 \\ |0\rangle = |\varphi_n\rangle \end{cases}$$

假设 λ 足够小使得 $E_n(\lambda)$ 保持为非简并的

11.1.1.2 一阶修正

一阶方程作用到 $\langle\varphi_n|$ 上

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle$$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle + o(\lambda^2)$$

一阶方程作用到 $|\varphi_p^i\rangle (p \neq n)$ 上, 结合 $\langle\varphi_n|1\rangle = 0$,

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle + o(\lambda^2)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle + o(\lambda^2)$$

11.1.1.3 二阶修正

仿照上述方法

$$\varepsilon_2 = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + o(\lambda^3)$$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + o(\lambda^3)$$

ε_2 上限

E_n^0 与其他能级差下限 ΔE

$$|E_n^0 - E_p^0| \geq \Delta E$$

$$|\varepsilon_2| \leq \frac{\sigma_{\hat{W}}^2}{\Delta E}$$

11.1.2 简并能级

设能级 E_n^0 简并度为 g_n

$$\varepsilon_0 = E_n^0$$

$$|0\rangle \in \mathcal{E}_n^0$$

一阶方程作用到 $|\varphi_n^i\rangle$ 上

$$\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

插入封闭性关系式, 由 $|0\rangle \in \mathcal{E}_n^0$ 得到

$$\sum_{i'=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_n^{i'} \rangle \langle \varphi_n^{i'} | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

限制在子空间 \mathcal{E}_n^0 内, 得到特征值方程

$$\hat{W}^{(n)} | 0 \rangle = \varepsilon_1 | 0 \rangle$$

在 \mathcal{E}_n^0 内将表示矩阵对角化, 可以得到一阶特征值和零阶特征向量, 设表示矩阵互异特征值为

$$\varepsilon_i^j \quad j = 1, 2, \dots, f_n^{(1)}$$

简并度之和为 g_n , 则在一级修正下简并能级 E_n^0 分裂

- ε_1^j 非简并: $|0\rangle$ 可以确定, 对应非简并特征值 $E_n^0 + \lambda \varepsilon_1^j$
- ε_1^j 是 q 重简并的: $|0\rangle$ 在对应的 q 维子空间中, 需要更高阶近似确定, 在实质简并的情况下高阶也无法确定

11.2 微扰势场中的一维谐振子

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{X}^2$$

$$E_n^0 = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

11.2.1 一次微扰

$$\hat{W} = \lambda \hbar \omega \frac{m\omega}{\hbar} \hat{X}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{1}{2}\lambda^2 \hbar\omega$$

$$|\psi_n\rangle = e^{-\frac{\lambda}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})} |\varphi_n\rangle$$

11.2.2 二次微扰

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \rho m \omega^2 \hat{X}^2$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \sqrt{1 + \rho}$$

11.2.3 三次微扰

$$\hat{W} = \sigma \hbar \omega \hat{X}^3$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega - \frac{15}{4} \sigma^2 (n + \frac{1}{2})^2 \hbar \omega - \frac{7}{16} \sigma^2 \hbar \omega + \dots$$

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle - 3\sigma \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} |\varphi_{n+1}\rangle + 3\sigma \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} |\varphi_n\rangle$$

$$- \frac{\sigma}{3} \left(\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}\right)^{\frac{1}{2}} |\varphi_{n+3}\rangle + \frac{\sigma}{3} \left(\frac{n(n-1)(n-2)}{8}\right)^{\frac{1}{2}} |\varphi_{n-3}\rangle$$

应用：双原子分子振动的非谐性

受到微扰势场影响，选择定则改变

11.3 磁偶极子相互作用

考虑静磁场 \mathbf{B}_0 中两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的磁偶极相互作用，例如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单晶中结晶水分子的两个质子

$$\mathbf{M}_1 = \gamma_1 \mathbf{S}_1$$

$$\mathbf{M}_2 = \gamma_2 \mathbf{S}_2$$

$$W = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_2 \frac{1}{r^3} [\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n})]$$

\mathbf{n} 为粒子 1 指向粒子 2 连线方向的单位矢量

$$\hat{W} = \xi(r)(T_0 + T'_0 + T_1 + T_{-1} + T_2 + T_{-2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi(r) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_2 \frac{1}{r^3} \\ T_0 = (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} \\ T'_0 = -\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{4} (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}) \\ T_1 = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2z}) \\ T_{-1} = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2z}) \\ T_2 = \frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2+} \\ T_{-2} = \frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2-} \end{array} \right.$$

T_q 前一因子为轨道项，正比于球谐函数 $Y_{2,q}(\theta, \phi)$ ，在轨道自由度给出选择定则

$$l' = l, l \pm 2$$

$$m' = m + q$$

$$l, l' \geq 1$$

若粒子 1 和粒子 2 位置未固定，例如基态氢原子，选取基

$$\{|\varphi_{1,0,0} \otimes |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$$

\hat{W} 在这组基下矩阵元为 0，偶极-偶极相互作用会影响到激发态的超精细结构

11.4 van der Waals 力

考虑两氢原子 A、B 间偶极相互作用，A、B 距离 R ，从 A 指向 B 方向的单位矢量 \mathbf{n} ，电子 A 相对质子 A 位矢 \mathbf{r}_A ，电子 B 相对质子 B 位矢 \mathbf{r}_B ，假设

$$R \ll |\mathbf{r}_A|, |\mathbf{r}_B|$$

偶极相互作用能

$$\hat{W} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\hat{X}_A \hat{X}_B + \hat{Y}_A \hat{Y}_B - 2\hat{Z}_A \hat{Z}_B)$$

11.4.1 两个 1s 氢原子

$$\hat{H} = \hat{H}_{0A} + \hat{H}_{0B} + \hat{W}$$

$$\hat{H}_{0A} + \hat{H}_{0B} |\varphi_{nlm}^A \varphi_{n'l'm'}^B\rangle = (E_n + E_{n'}) |\varphi_{nlm}^A \varphi_{n'l'm'}^B\rangle$$

一阶修正

$$\varepsilon_1 = \langle \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B | \hat{W} | \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B \rangle = 0$$

二阶修正

$$\varepsilon_2 = -\frac{C}{R^6}$$

$$C = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \sum_{nlm} \sum_{n'l'm'} \frac{|\langle \varphi_{nlm}^A \varphi_{n'l'm'}^B | \hat{X}_A \hat{X}_B + \hat{Y}_A \hat{Y}_B - 2\hat{Z}_A \hat{Z}_B | \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B \rangle|^2}{2E_I - E_n - E_{n'}}$$

忽略激发态能量

$$C \approx \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{2E_I} \langle \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B | (\hat{X}_A \hat{X}_B + \hat{Y}_A \hat{Y}_B - 2\hat{Z}_A \hat{Z}_B)^2 | \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B \rangle$$

由 1s 态球对称性,

$$C \approx \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{2E_I} \times 6 |\langle \varphi_{1,0,0} | \frac{\hat{\mathbf{R}}^2}{3} | \varphi_{1,0,0} \rangle|^2 = 6 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} a_0^5$$

$$\varepsilon_2 \approx -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{a_0}{R}\right)^5$$

A、B 偶极矩随机涨落无关, 相互作用平均值为 0, 没有一阶修正。但 A 的涨落影响电场, 对 B 产生感应电偶极矩, 反过来作用到 A 上, 产生二阶修正。

若计入推迟效应, 相互作用能以 $\frac{1}{R^7}$ 减小

11.4.2 1s 氢原子和 2p 氢原子

特征子空间基

$$\{|\varphi_{1,0,0}^A \varphi_{2,0,0}^B\rangle, |\varphi_{2,0,0}^A \varphi_{1,0,0}^B\rangle, |\varphi_{1,0,0}^A \varphi_{2,1,m}^B\rangle, |\varphi_{2,1,m}^A \varphi_{1,0,0}^B\rangle\}$$

一级修正

- 由 $\hat{R}_{Ai}, \hat{R}_{Bi}$ 是奇性的, \hat{W} 只能联系 $|\varphi_{1,0,0}^A\rangle$ 和 $|\varphi_{2,1,m}^A\rangle$, $|\varphi_{1,0,0}^B\rangle$ 和 $|\varphi_{2,1,m}^B\rangle$
- 绕连线旋转, 相互作用不变, $[\hat{W}, \hat{L}_A + \hat{L}_B] = 0$, \hat{W} 只能联系 $\hat{L}_A + \hat{L}_B$ 特征值相等的态

可以得到,

$$\langle \varphi_{1,0,0}^A \varphi_{2,1,m}^B | \hat{W} | \varphi_{2,1,m}^A \varphi_{1,0,0}^B \rangle = \frac{k_m}{R^3}$$

其余矩阵元均为 0。在对应于 m 的子空间中对角化

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{k_m}{R^3} \\ \frac{k_m}{R^3} & 0 \end{bmatrix}$$

特征值 $\pm \frac{k_m}{R^3}$, 特征向量

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_{1,0,0}^A \varphi_{2,1,m}^B\rangle + |\varphi_{2,1,m}^A \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_{1,0,0}^A \varphi_{2,1,m}^B\rangle - |\varphi_{2,1,m}^A \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

11.5 体积效应

类氢原子中, 将原子核视为半径 ρ_0 、电荷 Ze 的均匀带电球体, 电势

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} & r > \rho_0 \\ \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 \rho_0} \left(\left(\frac{r}{\rho_0}\right)^2 - 3 \right) & 0 \leq r \leq \rho_0 \end{cases}$$

微扰

$$W(r) = \begin{cases} 0 & r > \rho_0 \\ \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 \rho_0} \left(\left(\frac{r}{\rho_0}\right)^2 + \frac{2\rho_0}{r} - 3 \right) & 0 \leq r \leq \rho_0 \end{cases}$$

假设

$$\begin{aligned}\rho_0 &\ll a_0 \\ R_{nl}(r) &\approx R_{nl}(0) \\ \langle \varphi_{nlm} | \hat{W} | \varphi_{n'l'm'} \rangle &= \frac{Ze^2}{40\pi\epsilon_0} \rho_0^2 |R_{nl}(0)|^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'}\end{aligned}$$

11.6 变分法

考虑保守体系，假设能级是离散且非简并的

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

当且仅当 $|\psi\rangle$ 是 E_0 对应特征向量时，等号成立

Ritz 定理：Hamiltonian 的平均值在离散特征值附近是稳定的

将试探右矢限制在一个子空间中，通过求极小值得到 Hamiltonian 各个特征值

11.6.1 一维谐振子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

指数试探函数

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2} \quad \alpha > 0$$

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8}m\omega^2 \frac{1}{\alpha}$$

极小值

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

求 E_1 ，选取

$$\psi_\alpha(x) = x e^{-\alpha x^2} \quad \alpha > 0$$

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{3}{8}m\omega^2 \frac{1}{\alpha}$$

极小值

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$$

11.6.2 固体中电子能带

N 个等间隔全同离子作用下, 随着间距 R 减小, 定态逐步取消定域, 每个孤立原子的能级逐渐变为 N 个能级, 展宽 Δ , 若 N 很大, 形成了容许能带

考察由等间隔无穷多正离子构成的无穷长直链, 设电子与第 n 个离子构成原子的态为 $|v_n\rangle$, 假设 $v_n(x)$ 的互相覆盖可以忽略, 且构成正交归一基。只考虑相邻原子的耦合, \hat{H} 的表示矩阵为

$$\hat{H} \rightarrow \begin{bmatrix} E_0 & -A & 0 & 0 & \cdots \\ -A & E_0 & -A & 0 & \cdots \\ 0 & -A & E_0 & -A & \cdots \\ 0 & 0 & -A & E_0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

求特征向量, 设特征向量为

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_{q=-\infty}^{+\infty} c_q |v_q\rangle \\ c_q &= e^{ikql} \\ E(k) &= E_0 - 2A \cos kl \quad k \in \left[-\frac{\pi}{l}, \frac{\pi}{l}\right] \end{aligned}$$

周期性

$$v_q(x) = v_0(x - ql)$$

得到

$$\varphi_k(x + l) = e^{ikl} \varphi_k(x)$$

这样的波函数称为 Bloch 函数

对于有限的原子数, 忽略边界效应, 引入周期性边界条件 Born-von Kármán 边界条件

$$e^{ikL} = 1$$

$$k_n = n \frac{2\pi}{L}$$

可以证明, 在这样边界条件下求出的态密度 $\rho(E)$ 与真实态密度相同

Fourier 变换求出定态

$$\chi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) e^{i(kx - \frac{E(k)}{\hbar}t)} dk$$

群速度

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \Big|_{k=k_0} = \frac{2Al}{\hbar} \sin k_0 l$$

$k_0 = \pm \frac{\pi}{l}$, 光学类比 Bragg 反射

11.6.3 H_2^+ 离子的化学键

采用 Born-Oppenheimer 近似, 认为两质子固定, 设质子距离 R , 电子与两质子距离 r_1 、 r_2 , 换到椭球坐标 (μ, ν, ϕ)

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R}$$

$$\nu = \frac{r_1 - r_2}{R}$$

$$dV = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\phi$$

变分法计算能量: 原子轨道线性组合法

Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

两个 1s 态右矢组成的子空间

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}$$

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

试探右矢

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle$$

特征方程

$$\langle \varphi_i | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \varphi_i | \psi \rangle$$

设

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

$$S_{21} = S_{12} = S = e^{-\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right)$$

$$H_{11} = H_{22} = -E_I + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C$$

Coulomb 积分

$$C = \frac{2a_0}{R} E_I (1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} (1 + \frac{R}{a_0}))$$

$$H_{12} = H_{21} = -E_I S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S - A$$

共振积分

$$A = 2E_I e^{-\frac{R}{a_0}} (1 + \frac{R}{a_0})$$

特征值

$$E_+ = -E_I + \frac{2a_0}{R} E_I + \frac{A - C}{1 - S}$$

$$E_- = -E_I + \frac{2a_0}{R} E_I - \frac{A + C}{1 + S}$$

E_+ 对应特征态为反键合态

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$$

第十二章 氢原子的精细和超精细结构

12.1 精细结构

假设质子质量无限大，相对论修正给出 Hamiltonian

$$\hat{H} = m_e c^2 + \hat{H}_0 + \hat{W}_{mv} + \hat{W}_{SO} + \hat{W}_D$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + V(R) = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

1. \hat{W}_{mv} 来源于相对论动能修正

$$\hat{W}_{mv} = -\frac{\hat{\mathbf{P}}^4}{8m_e^3 c^2}$$

2. 质子产生电场在电子本征系中带来轨道磁场， \hat{W}_{SO} 来源于电子自旋磁矩与该磁场的耦合， $\frac{1}{2}$ 因子来源于 Thomas 进动

$$\hat{W}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2 R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

3. \hat{W}_D 来源于非相对论近似下电子和场的相互作用不是局域的，而是受到以 \mathbf{r} 为中心半径 $\frac{\hbar}{m_e c}$ 量级区域内电场作用

$$V(\mathbf{r}) \rightarrow \iiint V(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) f(\boldsymbol{\rho}) d^3 \boldsymbol{\rho}$$
$$\iiint f(\boldsymbol{\rho}) d^3 \boldsymbol{\rho} = 1$$

对 $V(\mathbf{r})$ 做 Taylor 展开，得到修正的数量级为

$$\frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \nabla^2 V(R)$$
$$\hat{W}_D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(R)$$

精细结构修正与 H_0 的比值约为 α^2

12.2 超精细结构

质子自旋 $\hat{\mathbf{I}}$ ，带来磁矩

$$\hat{\mathbf{M}}_I = \frac{g_p e}{2m_p} \hat{\mathbf{I}}$$

氢原子 Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{P}} + e\hat{\mathbf{A}}_I(\hat{\mathbf{R}}))^2 - eU_I(\hat{\mathbf{R}}) + \frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{S}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{A}}_I(\hat{\mathbf{R}})$$

$$\mathbf{A}_I(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{M}_I \times \mathbf{r}}{r^3}$$

保留 \mathbf{A}_I 线性项, 超精细结构 Hamiltonian

$$\hat{W}_{hf} = \frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{A}}_I(\hat{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{A}}_I(\hat{\mathbf{R}}) \cdot \hat{\mathbf{P}}) + \frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{S}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{A}}_I(\hat{\mathbf{R}})$$

计算得到

$$\hat{W}_{hf} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{e}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I - \frac{1}{R^3} [3(\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{n})(\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I] - \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \delta(R) \right\}$$

第一项来源于质子自旋-轨道耦合, 第二项和第三项来源于电子自旋与质子自旋产生的磁场的耦合

对于 $I > \frac{1}{2}$ 的体系, 电多极矩会产生影响

对于重原子, 体积效应不可忽略, 会添加不正比于 $\delta^3(\mathbf{r})$ 的接触项

12.3 能级 $n = 2$ 的精细结构

\hat{W}_f 在 $2s$ 和 $2p$ 子空间中分别起作用, 在基 $\{|l; s; m_l; m_s\rangle\}$ 下, 对 $2s_{1/2}$

$$\langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} m_e c^2 \alpha^4$$

$$\langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} m_e c^2 \alpha^4$$

$$\langle W_{SO} \rangle_{2s} = -0$$

$$W_{2s_{1/2}} = -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4$$

在 $2p$ 子空间中, 重新选取基

$$\{|l; s; j; m_j\rangle\}$$

$$\langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4$$

$$\langle W_D \rangle_{2p} = 0$$

- 对于 $j = \frac{1}{2}$,

$$\langle W_{SO} \rangle_{2p} = -\frac{1}{48} m_e c^2 \alpha^4$$

$$W_{2p_{1/2}} = -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4$$

- 对于 $j = \frac{3}{2}$,

$$\langle W_{SO} \rangle_{2p} = \frac{1}{96} m_e c^2 \alpha^4$$

$$W_{2p_{3/2}} = -\frac{1}{128} m_e c^2 \alpha^4$$

求解 Dirac 方程得到准确解

$$E_{n,j} = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\left(n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}\right)^2}}}$$

$$= m_e c^2 - \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} - \frac{m_e c^2}{2n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \alpha^4 + \dots$$

量子电动力学带来 Lamb 位移, 消除了 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的简并

12.4 能级 $n = 1$ 的超精细结构

$1s$ 没有精细结构, 只是引起能级偏移

$$\langle W_{mv} \rangle_{1s} = -\frac{5}{8} m_e c^2 \alpha^4$$

$$\langle W_D \rangle_{1s} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4$$

$$\langle W_{SO} \rangle_{1s} = 0$$

$$W_f = -\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4$$

超精细结构, 同理选取基

$$\{|s; I; F; m_F\rangle\}$$

F 由核自旋角动量和电子自旋角动量合成, 是 $2F + 1$ 重简并的。 \hat{W}_{hf} 前两项不贡献, 第三项部分消除简并

- 对于 $F = 1$,

$$W_{hf} = g_p \frac{m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p (1 + \frac{m_e}{m_p})^3}$$

- 对于 $F = 0$,

$$W_{hf} = -g_p \frac{m_e^2 c^2 \alpha^4}{m_p (1 + \frac{m_e}{m_p})^3}$$

12.5 $1s$ 的超精细结构的 Zeeman 效应

均匀磁场 \mathbf{B}_0 沿 z 轴

$$\hat{W}_Z = \omega_0 (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \omega_n \hat{I}_z$$

$$\begin{cases} \omega_0 = \frac{eB_0}{2m_e} \\ \omega_n = -\frac{g_p eB_0}{2m_p} \end{cases}$$

可以忽略最后一项

12.5.1 弱磁场

选取基

$$\{|F, m_F\rangle\}$$

表示矩阵为

$$\hat{S}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

特征向量和特征值

$$\begin{cases} |1, 1\rangle \rightarrow \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} + \hbar\omega_0 \\ |1, 0\rangle \rightarrow \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \\ |1, -1\rangle \rightarrow \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} - \hbar\omega_0 \\ |0, 0\rangle \rightarrow -\frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \end{cases}$$

经典矢量模型： \mathbf{S} 和 \mathbf{I} 围绕 \mathbf{F} 快速进动，叠加 \mathbf{F} 围绕 \mathbf{B}_0 慢速 Larmor 进动

12.5.2 强磁场

选取基

$$\{|m_s, m_I\rangle\}$$

得到特征方程

$$\begin{cases} 2\omega_0 \hat{S}_z |+, \pm\rangle = \hbar\omega_0 |+, \pm\rangle \\ 2\omega_0 \hat{S}_z |-, \pm\rangle = -\hbar\omega_0 |-, \pm\rangle \end{cases}$$

超精细项微扰的对角元

$$\langle m_s, m_I | \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | m_s, m_I \rangle = m_s m_I \hbar^2$$

特征向量和特征值

$$\begin{cases} |+, +\rangle \rightarrow \hbar\omega_0 + \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \\ |+, -\rangle \rightarrow \hbar\omega_0 - \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \\ |-, +\rangle \rightarrow -\hbar\omega_0 - \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \\ |-, -\rangle \rightarrow -\hbar\omega_0 + \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \end{cases}$$

经典矢量模型：在强场 \mathbf{B}_0 上添加正比于 I_z 的沿 z 轴的弱场， \mathbf{S} 绕 z 轴进动频率变化

12.5.3 一般情况

总微扰（精细结构和 Zeeman 项）的表示矩阵

$$\begin{bmatrix} \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} + \hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} & 0 & \hbar\omega_0 \\ 0 & 0 & \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} - \hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 & 0 & -\frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3} \end{bmatrix}$$

设

$$E_0 = \frac{g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p(1+\frac{m_e}{m_p})^3}$$

特征值

$$E_0 \pm \hbar\omega_0, \quad -E_0 \pm \sqrt{\hbar^2 \omega_0^2 + 4E_0^2}$$

12.6 μ -原子核电子偶素的超精细结构和 Zeeman 效应

12.6.1 $1s$ 的超精细结构

设电子自旋 \mathbf{S}_1 ，另一个粒子自旋 \mathbf{S}_2 ，超精细结构耦合项

$$A \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

特征向量 $|F, m_F\rangle$

- $F = 1$ 特征值 $\frac{1}{4}A\hbar^2$
- $F = 0$ 特征值 $-\frac{3}{4}A\hbar^2$

12.6.2 $1s$ 的 Zeeman 效应

施加沿 z 轴的磁场 B_0 ，设旋磁比分别为 γ_1 和 γ_2 ，设

$$\omega_1 = -\gamma_1 B_0$$

$$\omega_2 = -\gamma_2 B_0$$

Zeeman 效应 Hamiltonian

$$\omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z}$$

总微扰

$$\hat{W} = A \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z}$$

表示矩阵

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{4}A\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}A\hbar^2 & 0 & \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 - \omega_2) \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}A\hbar^2 - \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 - \omega_2) & 0 & -\frac{3}{4}A\hbar^2 \end{bmatrix}$$

特征值

$$\frac{1}{4}A\hbar^2 \pm \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2), \quad -\frac{1}{4}A\hbar^2 \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}A\hbar^2\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4}(\omega_1 - \omega_2)^2}$$

12.7 氢原子的 Stark 效应

添加沿 z 轴的均匀静电场 \mathcal{E} , 忽略 \hat{W}_f 和 \hat{W}_{hf}

$$\hat{W}_S = -q\mathcal{E}\hat{Z}$$

12.7.1 $n = 1$ 的 Stark 效应

$1s$ 态能级没有一阶修正, 只有二阶修正

特征向量修正带来 z 轴的感应偶极矩, 另外两个方向感生偶极矩为 0

12.7.2 $n = 2$ 的 Stark 效应

在 $n = 2$ 子空间中, 只有矩阵元 $\langle 2, 1, m | \hat{W}_S | 2, 0, 0 \rangle = \gamma\mathcal{E}$ 不为 0, 表示矩阵为

$$\hat{W} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma\mathcal{E} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma\mathcal{E} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

对应特征向量和特征值

$$\begin{cases} |2, 1, 1\rangle \rightarrow 0 \\ |2, 1, -1\rangle \rightarrow 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 0\rangle + |2, 0, 0\rangle) \rightarrow \gamma\mathcal{E} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 0\rangle - |2, 0, 0\rangle) \rightarrow -\gamma\mathcal{E} \end{cases}$$

第十三章 含时微扰理论

原体系 Hamiltonian 满足

$$\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

假设 \hat{H}_0 的谱是离散、非简并的，且 \hat{H}_0 不含时

在 $t = 0$ 时刻施加微扰，

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t), \quad \lambda \ll 1$$

设初态为定态 $|\varphi_i\rangle$

选取表象 $\{|\varphi_n\rangle\}$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle$$

Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)) |\psi(t)\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= E_n c_n(t) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) c_k(t) \end{aligned}$$

由于 $\lambda \ll 1$ ，猜解

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

引入 Bohr 角频率

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$$

得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t)$$

幂级数展开

$$b_n(t) = \sum_{r=0}^{+\infty} \lambda^r b_n^{(r)}(t)$$

- 对于 $r = 0$ ， $b_n^{(0)}(t)$ 为常数
- 对于 $r = 1$ ，

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t)$$

通过递推可以求解

一阶近似，初态

$$\begin{aligned} b_n(0) &= \delta_{ni} \\ b_n^{(0)}(t) &= \delta_{ni} \\ b_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt' \end{aligned}$$

在 t 时刻跃迁到 $|\varphi_f\rangle$ 态的概率

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \lambda \hat{W}_{fi}(t') dt' \right|^2$$

13.1 正弦型微扰和恒定微扰

13.1.1 末态为离散谱中的态

$$\begin{aligned} \hat{W}(t) &= \hat{W} \sin \omega t \\ P_{if}(t; \omega) &= \frac{|\lambda \hat{W}_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \end{aligned}$$

设 $\omega_{fi} > 0$ ，考虑共振点附近 $|\omega - \omega_{fi}| \ll |\omega_{fi}|$ ，可以略去第一项

$$P_{if}(t; \omega) = \frac{|\lambda \hat{W}_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\sin \frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right)^2$$

- 共振近似要求 $t \gg \frac{1}{\omega}$
- 在共振点，

$$P_{if}(t; \omega_{fi}) = \frac{|\lambda \hat{W}_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2$$

为使一阶近似在共振点成立， $P_{if}(t; \omega_{fi})$ 有限性要求

$$t \ll \frac{\hbar}{|\lambda \hat{W}_{fi}|}$$

恒定微扰

$$P_{if}(t) = P_{if}(t; \omega) = \frac{|\lambda \hat{W}_{fi}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\sin \frac{\omega_{fi}t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \right)^2$$

13.1.2 末态为连续谱中的态

末态用参变量 α 标记变换为用 $|\beta, E\rangle$ 标记，值域中心 α_f

$$\begin{aligned} d\alpha &= \rho(\beta, E) d\beta dE \\ \delta P(\alpha_f, t) &= \int_{\beta \in \delta\beta_f} \int_{E \in \delta E_f} \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 d\beta dE \end{aligned}$$

恒定微扰下, 当 $t \rightarrow +\infty$ 时,

$$\begin{aligned}\delta P(\varphi_i, \alpha_f, t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{\beta \in \delta\beta_f} \int_{E \in \delta E_f} \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \lambda \hat{W} | \psi(t) \rangle|^2 \left(\frac{\sin \frac{(E-E_i)t}{2\hbar}}{\frac{E-E_i}{2\hbar}} \right)^2 d\beta dE \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{\beta \in \delta\beta_f} \int_{E \in \delta E_f} \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \lambda \hat{W} | \psi(t) \rangle|^2 2\pi \hbar t \delta(E - E_i) d\beta dE \\ &= \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar} t \rho(\beta_f, E_i) |\langle \beta_f, E_i | \lambda \hat{W} | \psi(t) \rangle|^2 \delta\beta_f, & E_i \in \delta E_f \\ 0, & E_i \notin \delta E_f \end{cases}\end{aligned}$$

得到 Fermi 黄金规则: 恒定微扰在能量相等的两态之间引起跃迁

13.2 原子与电磁波的相互作用

13.2.1 相互作用的 Hamiltonian

考虑波矢 \mathbf{k} 沿 y 轴, 电场沿 z 轴, 磁场沿 x 轴的入射电磁波
磁矢势

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = (\mathcal{A}_0 e^{i(ky - \omega t)} + \mathcal{A}_0^* e^{-i(ky - \omega t)}) \mathbf{e}_z$$

选定时间零点使 \mathcal{A} 为纯虚数, 设

$$\begin{cases} \mathcal{E} = 2i\omega \mathcal{A}_0 \\ \mathcal{B} = 2ik \mathcal{A}_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} \mathbf{e}_z \cos(ky - \omega t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{B} \mathbf{e}_x \cos(ky - \omega t) \end{cases}$$

Poynting 矢量平均值

$$\bar{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \mathcal{E}^2 \mathbf{e}_y$$

Hamiltonian

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{P}} - q\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}, t)]^2 + \hat{V}(R) - \frac{q}{m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}, t) \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \\ \hat{H}_0 &= \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + \hat{V}(R)\end{aligned}$$

微扰

$$\hat{W}(t) = -\frac{q}{m} \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}, t) - \frac{q}{m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}, t) + \frac{q^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2(\hat{\mathbf{R}}, t)$$

略去 \mathcal{A}_0^2 项

$$\begin{aligned}\hat{W}(t) &\approx \hat{W}_I(t) + \hat{W}_{II}(t) \\ \hat{W}_I(t) &= -\frac{q}{m} \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}, t) \\ \hat{W}_{II}(t) &= -\frac{q}{m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}, t) \ll \hat{W}_I(t)\end{aligned}$$

1. 电偶极项

$$\begin{aligned}\hat{W}_I(t) &= -\frac{q}{m} \hat{P}_z [\mathcal{A}_0 e^{ik\hat{Y}} e^{-i\omega t} + \mathcal{A}_0^* e^{-ik\hat{Y}} e^{i\omega t}] \\ \hat{W}_I(t) &\approx \hat{W}_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \hat{P}_z \sin \omega t\end{aligned}$$

矩阵元

$$\langle \varphi_f | \hat{P}_z | \varphi_i \rangle = i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle$$

选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{cases}$$

2. 磁偶极项和电四极项

$$\begin{aligned}e^{\pm ik\hat{Y}} &\approx 1 \pm ik\hat{Y} \\ \hat{W}_I(t) - \hat{W}_{DE}(t) + \hat{W}_{II}(t) &= \hat{W}_{DM}(t) + \hat{W}_{QE}(t) \\ \hat{W}_{DM}(t) &= -\frac{q}{2m} (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) \mathcal{B} \cos \omega t \\ \hat{W}_{QE}(t) &= -\frac{q}{2mc} (\hat{Y} \hat{P}_z + \hat{Z} \hat{P}_y) \mathcal{E} \cos \omega t\end{aligned}$$

(a). 磁偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \\ \Delta m_s = 0, \pm 1 \end{cases}$$

(b). 电四极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = 0, \pm 2 \\ \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$

13.2.2 非共振激发

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_0\rangle$$

应用一阶近似结果

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{q\mathcal{E}}{2im\hbar\omega} \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle \left(\frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega} \right) |\varphi_n\rangle$$

电偶极矩

$$\langle D_z \rangle(t) = \frac{2q^2\mathcal{E}}{\hbar} \cos \omega t \sum_n \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

与经典结果类似

13.2.3 共振激发

$$P_{if}(t; \omega) = \frac{q^2\mathcal{E}^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \left(\frac{\sin \frac{(\omega_{fi}-\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right)^2$$

设入射光单位面积单位角频率能量密度 $\mathcal{J}(\omega)$, 宽度 Δ , 当 $t \ll \frac{4\pi}{\Delta}$ 时,

$$\begin{aligned} \bar{P}_{if}(t) &= \frac{q^2}{2\epsilon_0 c^2 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \mathcal{J}(\omega) \left(\frac{\sin \frac{(\omega_{fi}-\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right)^2 d\omega \\ &\approx \frac{q^2}{2\epsilon_0 c^2 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \mathcal{J}(\omega) 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) d\omega \\ &= \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 c^2 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \mathcal{J}(\omega_{fi}) t \end{aligned}$$

13.2.4 正弦微扰作用于双能级体系

Bloch 方程

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = n\mu_0 - \frac{1}{T_R} \mathbf{m} + \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{B}$$

$$\mathbf{B}(t) = B_0 \mathbf{e}_z + \mathbf{B}_1(t)$$

$\mathbf{B}_1(t)$ 为角频率 ω 的电磁波

- 当 $\mathbf{B}_1(t)$ 为圆偏振时可以严格求解
- 当 $\mathbf{B}_1(t)$ 为线偏振时没有解析解

对线偏振近似求解

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 \cos \omega t \mathbf{e}_x$$

设

$$\begin{cases} \omega_0 = -\gamma B_0 \\ \omega_1 = -\gamma B_1 \\ m_{\pm} = m_x \pm im_y \end{cases}$$

得到

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}m_z = n\mu_0 - \frac{m_z}{T_R} + i\frac{\omega_1}{2} \cos \omega t (m_- - m_+) \\ \frac{d}{dt}m_{\pm} = -\frac{m_{\pm}}{T_R} \pm i\omega_0 m_{\pm} \mp i\omega_1 \cos \omega t m_z \end{cases}$$

按 ω_1 幂级数展开

$$\begin{cases} m_z = \sum_{n=0}^{+\infty} m_z^{(n)} \omega_1^n \\ m_{\pm} = \sum_{n=0}^{+\infty} m_{\pm}^{(n)} \omega_1^n \end{cases}$$

Fourier 展开

$$\begin{cases} m_z^{(n)} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} m_{zp}^{(n),p} e^{ip\omega t} \\ m_{\pm}^{(n)} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} m_{\pm}^{(n),p} e^{ip\omega t} \end{cases}$$

取条件

$$\begin{cases} m_z^{(n),p} = (m_z^{(n),-p})^* \\ m_{\pm}^{(n),p} = (m_{\pm}^{(n),-p})^* \end{cases}$$

设

$$\begin{cases} m_z^{(0),0} = m_0 \\ \Gamma_R = \frac{1}{T_R} \end{cases}$$

得到递推关系

- $n = 0$

$$\begin{cases} m_z^{(0),p} = \begin{cases} n\mu_0 T_R, & q = 0 \\ 0, & q \neq 0 \end{cases} \\ m_{\pm}^{(0),p} = 0 \end{cases}$$

- $n \neq 0$

$$\begin{cases} m_z^{(n),p} = \frac{1}{4(p\omega - i\Gamma_R)} (m_-^{(n-1),p+1} + m_-^{(n-1),p-1} - m_+^{(n-1),p+1} + m_+^{(n-1),p-1}) \\ m_{\pm}^{(n),p} = \frac{1}{2(\omega_0 \mp p\omega \pm i\Gamma_R)} (m_z^{(n-1),p+1} + m_z^{(n-1),p-1}) \end{cases}$$

- n 为奇数: 只有横向修正, 修正项只出现奇数倍频
- n 为偶数: 只有纵向修正, 修正项只出现偶数倍频

共振谱只出现奇数倍频, 因为要保证角动量守恒, 若线偏振有 z 方向分量, 则会得到完整的共振谱

13.3 共振微扰下双能级振荡

当时间较长, 不满足 $t \ll \frac{\hbar}{|\lambda \hat{W}_{fi}|}$ 时, 忽略 $k \neq i, f$ 的 $b_k(t)$ 分量,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) &= \frac{1}{2i} [(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})W_{ii}b_i(t) + (e^{i(\omega-\omega_{fi})t} - e^{-i(\omega+\omega_{fi})t})W_{if}b_f(t)] \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_f(t) &= \frac{1}{2i} [(e^{i(\omega+\omega_{fi})t} - e^{-i(\omega-\omega_{fi})t})W_{fi}b_i(t) + (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})W_{ff}b_f(t)] \end{aligned}$$

在共振频率附近, 当时间很长时, 可以忽略非共振项

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_i(t) &= -\frac{1}{2\hbar} e^{i(\omega-\omega_{fi})t} W_{if} b_f(t) \\ \frac{d}{dt} b_f(t) &= \frac{1}{2\hbar} e^{-i(\omega-\omega_{fi})t} W_{fi} b_i(t) \end{aligned}$$

解得

$$P_{if}(t; \omega) = \frac{|W_{if}|^2}{|W_{if}|^2 + \hbar^2(\omega - \omega_{fi})^2} \sin^2 \left(\sqrt{\frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} + (\omega - \omega_{fi})^2} \frac{t}{2} \right)$$

13.4 与连续统末态相耦合的离散态的衰变

设未微扰 Hamiltonian 的谱为

- 一个离散态 $|\varphi_i\rangle$

$$\hat{H}_0 |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle$$

- 连续统集合 $|\alpha\rangle$

$$\hat{H}_0 |\alpha\rangle = E |\alpha\rangle$$

$$E \geq 0$$

$$d\alpha = \rho(\beta, E) d\beta dE$$

E 的值域包含 E_i

设耦合 \hat{W} 不含时, 且只有矩阵元 $\langle \alpha | \hat{W} | \varphi_i \rangle$ 不为 0

$$|\psi(t)\rangle = b_i e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} |\varphi_i\rangle + \int b(\alpha, t) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} d\alpha$$

得到

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int e^{\frac{i}{\hbar} (E_i - E) t} \langle \varphi_i | \hat{W} | \alpha \rangle b(\alpha, t) d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} b(\alpha, t) = e^{\frac{i}{\hbar} (E - E_i) t} \langle \alpha | \hat{W} | \varphi_i \rangle b_i(t) \end{cases}$$

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} \int_0^t K(E) e^{\frac{i}{\hbar} (E_i - E) t} b_i(t') dE dt'$$

13.4.1 一阶微扰理论

设

$$K(E) = \int \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i \rangle|^2 d\beta$$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int \rho(\beta, E_i) |\langle \beta, E_i | \hat{W} | \varphi_i \rangle|^2 d\beta$$

一阶微扰要求

$$t \ll \frac{1}{\Gamma}$$

设 $K(E)$ 展宽 $\hbar\Delta$, 若

$$t \gg \frac{1}{\Delta}$$

则

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} K(E) \left(\frac{\sin \frac{(E-E_i)t}{2\hbar}}{\frac{E-E_i}{2\hbar}} \right)^2 dE$$

$$\approx \frac{2\pi}{\hbar} t \int_0^{+\infty} K(E) \delta(E - E_i) dE$$

$$= \Gamma t$$

$$P_{ii}(t) = 1 - \Gamma t$$

13.4.2 短期近似

t 足够小, 使得微分方程右侧 $b_i(t) \approx b_i(0) = 1$,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E)\tau} d\tau = \pi \hbar \delta(E_i - E) + i\hbar \mathcal{P}\left(\frac{1}{E_i - E}\right)$$

设

$$\delta E = \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{\Gamma}{2} - i\frac{\delta E}{\hbar}$$

$$b_i(t) = 1 - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar}\right)t$$

$$P_{ii}(t) \approx 1 - \Gamma t$$

要求

$$t \ll \frac{1}{\Gamma}, \frac{\hbar}{\delta E}$$

13.4.3 更精确的解法

设

$$g(E_i, t - t') = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} K(E) e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E)t} dE$$

若 $t - t' \gg \frac{1}{\Delta}$, 对 $g(E_i, t - t')$ 的贡献可以忽略, 因此考虑 $t - t' < \frac{1}{\Delta}$ 部分即可, $b_i(t')$ 近似取为 $b_i(t)$, 积分得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_i(t) &= -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar}\right) b_i(t) \\ b_i(t) &= e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} e^{-\frac{i}{\hbar}\delta E t} \\ b(\alpha, t) &= \frac{\langle \alpha | \hat{W} | \varphi_i \rangle}{\hbar} \frac{1 - e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} e^{\frac{i}{\hbar}(E - E_i - \delta E)t}}{\frac{1}{\hbar}(E - E_i - \delta E) + i\frac{\Gamma}{2}} \\ P_{ii}(t) &= e^{-\Gamma t} \end{aligned}$$

离散态能量因耦合而发生偏移 δE

当 $t \gg \frac{1}{\Gamma}$ 时, 末态能量分布

$$dP(\beta, E, t) = \rho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i \rangle|^2 \frac{1}{(E - E_i - \delta E)^2 + \frac{\hbar^2 \Gamma^2}{4}} d\beta dE$$

有共振峰

第十四章 全同粒子体系

定义 (全同粒子)

如果两个粒子的一切固有性质都一样，则称它们是全同的。全同粒子可以交换。



1. 经典全同粒子：考虑两个全同粒子，

若

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1(t_0) = \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{v}_1(t_0) = \mathbf{v}_0 \\ \mathbf{r}_2(t_0) = \mathbf{r}'_0 \\ \mathbf{v}_2(t_0) = \mathbf{v}'_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}(t) \\ \mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}'(t) \end{cases}$$

则

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1(t_0) = \mathbf{r}'_0 \\ \mathbf{v}_1(t_0) = \mathbf{v}'_0 \\ \mathbf{r}_2(t_0) = \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{v}_2(t_0) = \mathbf{v}_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}'(t) \\ \mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}(t) \end{cases}$$

轨道是分开的，因此每个粒子在编号后可以追踪

2. 量子力学中的全同粒子：由于波函数假定，全同粒子的波包在演化中会重叠，使粒子不可区分，同一个物理状态对应多个态矢量，即为交换简并，对每一个粒子都进行完全测量后不能确定唯一的右矢，与基本假设发生矛盾

例题 14.1 两个全同粒子，假设沿 z 轴自旋一个为 $\frac{\hbar}{2}$ ，另一个为 $-\frac{\hbar}{2}$ ，态空间的基 $\{|+, -\rangle, |-, +\rangle\}$ ，则所有右矢

$$|\psi\rangle = \alpha|+, -\rangle + \beta|-, +\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

对应同一个物理状态，而对物理量的测量结果会与在两个基矢上的分量有关，因此需要确定右矢消除交换简并

14.1 置换算符

14.1.1 双粒子体系

考虑两个自旋均为 S 的、态空间同构的粒子（不要求全同）1 和 2，在粒子 1 的态空间中选定一组基 $\{|u_i\rangle\}$ ，通过张量积构成态空间的基

$$\{|1 : u_i; 2 : u_j\rangle\}$$

有

$$|1 : u_i; 2 : u_j\rangle = |2 : u_j; 1 : u_i\rangle$$

$$|1 : u_i; 2 : u_j\rangle \neq |1 : u_j; 2 : u_i\rangle, \quad \text{若 } i \neq j$$

置换算符的作用为

$$P_{21}|1 : u_i; 2 : u_j\rangle = |1 : u_j; 2 : u_i\rangle$$

性质有

- $P_{21}^2 = 1$
- P_{21} 是 Hermite 算符
- P_{21} 是么正算符
- 1. 对称右矢：对应 P_{21} 特征值为 1
- 2. 反对称右矢：对应 P_{21} 特征值为 -1

设对称化算符

$$S = \frac{1 + P}{2}$$

反对称化算符

$$A = \frac{1 - P}{2}$$

有

$$\begin{cases} S^2 = S \\ A^2 = A \end{cases}$$

$$\begin{cases} S^\dagger = S \\ A^\dagger = A \end{cases}$$

$$SA = AS = 0$$

$$S + A = 1$$

S 和 A 的子空间构成正交补

对于与子空间 1, 2 有关的任意算符 $\hat{O}(1, 2)$, 有

$$P_{21}\hat{O}(1, 2)P_{21}^\dagger = \hat{O}(2, 1)$$

若

$$\begin{aligned}\hat{O}_S(2, 1) &= \hat{O}_S(2, 1) \\ \implies [\hat{O}_S(1, 2), P_{21}] &= 0\end{aligned}$$

14.1.2 多粒子体系

N 个粒子体系有 $N!$ 个置换算符, 置换算符构成置换群

位调算符: 只涉及两个粒子的置换算符, 位调算符是 Hermite 算符, 是么正算符

置换算符是么正算符, 但不一定是 Hermite 算符

置换算符可以表示为位调算符的乘积, 且具有宇称性, 对于任意 N , 奇宇称和偶宇称的置换算符个数相等

对于置换算符 P_α

1. 对称右矢: 对应 P_α 特征值为 1
2. 反对称右矢: 对应 P_α 特征值为 ε_α

$$\begin{cases} \varepsilon_\alpha = 1, \text{ 若 } P_\alpha \text{ 具有偶宇称} \\ \varepsilon_\alpha = -1, \text{ 若 } P_\alpha \text{ 具有奇宇称} \end{cases}$$

设对称化算符

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} P_{\alpha}$$

反对称化算符

$$A = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} P_{\alpha}$$

有

$$\begin{aligned} &\begin{cases} S^2 = S \\ A^2 = A \end{cases} \\ &\begin{cases} S^\dagger = S \\ A^\dagger = A \end{cases} \\ &SA = AS = 0 \end{aligned}$$

但

$$S + A \neq 1$$

14.2 对称化假设

定义 (对称化假设)

全同粒子体系态空间中，对应物理状态的右矢，或者是完全对称的，或者是完全反对称的

- 称这类粒子为 Boson，如果物理右矢是对称的
- 称这类粒子为 Fermion，如果物理右矢是反对称的

经验规律：自旋为整数的粒子是 Boson，自旋为半整数的粒子是 Fermion



对于右矢 $|u\rangle$ ， $P_\alpha|u\rangle$ 也在子空间 \mathcal{E}_u 中，由于

$$S|u\rangle = SP_\alpha|u\rangle$$

$$A|u\rangle = \varepsilon_\alpha AP_\alpha|u\rangle$$

\mathcal{E}_u 中右矢在子空间 \mathcal{E}_S 和 \mathcal{E}_A 上的投影共线，从而在两个子空间中分别确定了唯一的右矢（即物理右矢） $S|u\rangle$ 和 $A|u\rangle$

对于 Fermion，在 \mathcal{E}_A 上的投影可能为 0，这样的物理状态不会出现，即为 Pauli 不相容原理，两个全同 Fermion 不可能处于相同的单粒子态

多粒子体系确定物理右矢的方法

- 对于 Boson，直接对各基矢相加取平均
- 对于 Fermion，写成 Slater 行列式形式

$$A|u\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |1:u_1\rangle & |1:u_2\rangle & \cdots & |1:u_N\rangle \\ |2:u_1\rangle & |2:u_2\rangle & \cdots & |2:u_N\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ |N:u_1\rangle & |N:u_2\rangle & \cdots & |N:u_N\rangle \end{vmatrix}$$

若单粒子态有相同的，Slater 行列式为 0，即为 Pauli 不相容原理

物理态空间的基：引入占有数 n_k ，代表处于单粒子态 $|u_k\rangle$ 的粒子个数，若两个不同右矢的各态占有数都相等，则向物理态空间中投影得到同一个右矢，为

$$|n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots\rangle = \begin{cases} \sqrt{\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_k!\cdots}} S|1:u_1; 2:u_1; \cdots; n_1:u_1; n_1+1:u_2; \cdots; n_1+n_2:u_2; \cdots\rangle, & \text{对于 Boson} \\ \sqrt{N!} A|1:u_1; 2:u_1; \cdots; n_1:u_1; n_1+1:u_2; \cdots; n_1+n_2:u_2; \cdots\rangle, & \text{对于 Fermion} \end{cases}$$

$$\sum_k n_k = N$$

- 对于 Boson， $|n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots\rangle$ 构成一组正交归一基
- 对于 Fermion，各占有数为 0 或 1， $|n_1, n_2, \cdots, n_k, \cdots\rangle$ 构成一组基

14.3 其他假设的应用

1. 测量概率：设测量前为态 $|\psi(t)\rangle$ ，测量后为态 $|u\rangle$ ，则测量结果的概率幅为 $\langle u|\psi(t)\rangle$

2. 观察算符 \hat{G} 对全同粒子体系有对称性, $[\hat{G}, P_\alpha] = 0, \forall P_\alpha$, 子空间 \mathcal{E}_S 和 \mathcal{E}_A 是 \hat{G} 作用的不变量子空间。对称化假设使 \hat{G} 的特征值数量可能减少, 但不会增加
 3. $[\hat{H}, P_\alpha] = 0$, 使得演化过程中 $|\psi(t)\rangle$ 保持在子空间中
- Fermi 能: 全同 Fermion 体系基态时单粒子最大的能量

14.4 全同性的干涉效应

考虑两个全同粒子的体系, 一个处于单粒子态 $|\varphi\rangle$, 另一个处于单粒子态 $|\chi\rangle$, 体系态矢量

$$|\varphi; \chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \varepsilon P_{21})|1 : \varphi; 2 : \chi\rangle$$

$$\varepsilon = \begin{cases} 1, & \text{对于 Boson} \\ -1, & \text{对于 Fermion} \end{cases}$$

设观测算符 \hat{B} 有离散非简并谱

$$\hat{B}|u_i\rangle = b_i|u_i\rangle$$

对于 $n \neq n'$,

$$|u_n; u_{n'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \varepsilon P_{21})|1 : u_n; 2 : u_{n'}\rangle$$

$$\langle u_n; u_{n'} | \varphi; \chi \rangle = \langle u_n | \varphi \rangle \langle u_{n'} | \chi \rangle + \varepsilon \langle u_{n'} | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle$$

$$P(b_n; b_{n'}) = |\langle u_n; u_{n'} | \varphi; \chi \rangle|^2 = |\langle u_n | \varphi \rangle \langle u_{n'} | \chi \rangle + \varepsilon \langle u_{n'} | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle|^2$$

编号消失, 发生干涉, 第一项称为直接项, 第二项称为交换项

可以忽略对称化假设的情况

- 处于空间中不同区域的无相互作用粒子
- 可以用自旋取向鉴别的粒子

14.5 多电子原子

假设原子核位置固定,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

中心场近似: 对于其中一个电子, 认为其他 $(Z-1)$ 个电子的运动不受该电子影响, 该电

子受到其余电子的排斥力取平均, 得到平均势场 $V_c(R_i)$

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right]$$

$$V_c(r) \approx \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \text{ 很小} \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \text{ 很大} \end{cases}$$

不再有氢原子的偶然简并, 能量与 n 和 l 均有关

$$E_{n',l} < E_{n,l}, \quad n' < n$$

$$E_{n,l'} < E_{n,l}, \quad l' < l$$

14.6 氦原子

14.6.1 中心场近似

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} + V_c(R_1) + V_c(R_2)$$

$$\hat{W} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - V_c(R_1) - V_c(R_2)$$

电子组态

$$|n, l, m, \varepsilon; n', l', m', \varepsilon'\rangle$$

简并度

- nl^2 组态 $n = n', l = l'$ 简并度 $(2l+1)(4l+1)$
- 其余情况 $nl, n'l'$ 简并度 $4(2l+1)(2l'+1)$

14.6.2 微扰

在组态对应子空间 $\mathcal{E}(n, l; n'; l')$ 中计算 \hat{W} 矩阵元, 在子空间 $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n',l'}(2)$ 中, 选取 $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z$ 共同特征向量作为基,

$$\{|1 : n, l; 2 : n', l'; L, m_L\rangle \otimes |s, m_s\rangle\}$$

反对称化后得到 $\mathcal{E}(n, l; n'; l')$ 的正交归一基

$$|n, l; n', l'; L, m_L; s, m_s\rangle = c(1 - P_{21})|1 : n, l; 2 : n', l'; L, m_L\rangle \otimes |s, m_s\rangle$$

$$P_{21} = P_{21}^r \otimes P_{21}^s$$

$$P_{21}^s |s, m_s\rangle = (-1)^{s+1} |s, m_s\rangle$$

- 若 $n = n', l = l'$,

$$P_{21}^r |1 : n, l; 2 : n, l; L, m_L\rangle = (-1)^L |1 : n, l; 2 : n, l; L, m_L\rangle$$

$$|n, l; n, l; L, m_L; s, m_s\rangle = \begin{cases} 0, & L + s \text{ 为奇数} \\ |1 : n, l; 2 : n, l; L, m_L\rangle \otimes |s, m_s\rangle, & L + s \text{ 为偶数} \end{cases}$$

- 其余情况, $\mathcal{E}(n, l; n'; l')$ 与 $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n,l}(2)$ 维数相同, 归一化系数 $c = \frac{1}{\sqrt{2}}$

对称化假设要求自旋部分与轨道部分对称性相反

在这组基下, \hat{W} 矩阵元是对角的, 特征值

$$\delta(L, s) = \langle n, l; n', l'; L, m_L; s, m_s | \hat{W} | n, l; n', l'; L, m_L; s, m_s \rangle$$

能级 $E(n, l; n' l') + \delta(L, s)$, 简并度 $(2L + 1)(2s + 1)$, 这些次能级称为谱项, 记为 $^{2s+1}L, L = S, P, D, F \dots$ 。简并性的部分消除与对称化假设无关

14.6.3 精细结构

不考虑电子自旋的相互作用, 只考虑相对论效应和自旋-轨道耦合, 精细结构 Hamiltonian 为 \hat{H}_{SF}

$$[\hat{H}_{SF}, \hat{J}] = 0$$

对于每一个谱项, L 和 s 固定, 基 $|n, l; n', l'; L, m_L; s, m_s\rangle$, 由于

$$j = L + s, L + s - 1, \dots, |L - s|$$

\hat{H}_{SF} 部分消除简并, 能级数为 j 的可能取值数, 每一个能级简并度 $(2j + 1)$, 记为 $^{2s+1}L_j, L = S, P, D, F \dots$

14.7 电子气

考虑有 N 个电子的体系, 封闭在边长 L 的立方体中, 波函数

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{2}{L}\right)^2 \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}^2$$

当 L 很大时, $\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}$ 近似连续取值, 能量比 E 小的电子数

$$N(E) = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \right)^3}{\left(\frac{\pi}{L} \right)^3} = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} E \right)^{\frac{3}{2}}$$

Fermi 能 E_F 满足

$$N(E_F) = N$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3} \right)^{\frac{2}{3}}$$

态密度

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

绝对零度下电子处于基态，所有电子能量不大于 Fermi 能。当温度升高时，由于 Pauli 不相容原理，能量靠近 E_F 的电子先进入到更高能级，因此电子气物理性质（如比热、磁化率、导电性）受到该部分电子影响最大

周期边界条件：实际情况下自由电子波函数为平面波，引入周期性边界条件（Born-von Kármán 边界条件），限定后得到 k 值的离散集合，满足

- k 对应的平面波构成一组基，可以表示之前设定的箱内的函数
- 对应的态密度与真实态密度相等

14.7.1 固体中的电子

- 导体：Fermi 能级 μ 位于容许能带中，
- 绝缘体：Fermi 能级 μ 位于禁止能带中，以下的所有容许能带都被填满，禁止能带间隔 ΔE 越大，绝缘性能越好

其中深层的容许能带叫做价带，顶层部分被填充的能带叫做导带

半导体

- 本征半导体：升温后电子越过禁止能带产生的导电效应
- 非本征半导体：掺杂产生的导电
 - n 型半导体：掺入高价杂质作为施主，禁带上方下降导致禁带变窄
 - p 型半导体：掺入低价杂质作为受主，禁带下方上升导致禁带变窄

附录 A 算符的性质

多项式 $F(x)$,

$$[\hat{Q}, F(\hat{P})] = i\hbar F'(\hat{P})$$

$$[\hat{P}, F(\hat{Q})] = -i\hbar F'(\hat{Q})$$

对于一对共轭坐标,

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$$

定义

$$\hat{S}(\lambda) = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda\hat{P}}, \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

$$\hat{S}^\dagger(\lambda) = \hat{S}^{-1}(\lambda) = \hat{S}(-\lambda)$$

$$\hat{Q}\hat{S}(\lambda) = S(\lambda)(\hat{Q} + \lambda)$$

若

$$\hat{Q}|q\rangle = q|q\rangle$$

则

$$\hat{Q}\hat{S}(\lambda)|q\rangle = (q + \lambda)\hat{S}(\lambda)|q\rangle$$

\hat{Q} 的全体特征值具有相同简并度

附录 B Hermite 多项式

定义:

$$F(x) = e^{-x^2}$$

$$F^{(n)}(x) = (-)^n H_n(x) e^{-x^2}$$

- 微分形式: Rodrigues 公式

$$\begin{aligned} H_n(x) &= (-)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \\ &= (2x - \frac{d}{dx})^n 1 \end{aligned}$$

- 生成函数: 考虑 $F(x+t)$ 的 Taylor 展开,

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x)$$

- 递推关系

$$H_n(x) = (2x - \frac{d}{dx}) H_{n-1}(x)$$

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x)$$

$$H_n(x) = 2x H_{n-1}(x) - 2(n-1) H_{n-2}(x)$$

- 微分方程

$$(\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n) H_n(x) = 0$$