基本概念

绘景、时间演化算符和运动方程

时间演化算符

$$|\psi(t)
angle = U(t,t_0)\,|\psi(t_0)
angle$$

H 不含时

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

H 含时

薛定谔绘景

海森堡绘景

相互作用绘景

右矢、左矢和算符

右矢

一个物理态用一个复矢量空间的态矢量表示,称这样的一个矢量为一个右矢,用 $|\alpha\rangle$ 表示 $c\,|\alpha\rangle$ 和 $|\alpha\rangle$ 在 $c\neq 0$ 时表示同一个物理态

算符

一个可观测量可用所涉及矢量空间中的算符来表示。算符从左边作用于一个右矢,结果得到一个右矢

本征右矢

算符 A 的本征右矢,记为 $|\alpha'\rangle$, $|\alpha''\rangle$, $|\alpha'''\rangle$, ...,是具有如下性质的右矢:

$$A |\alpha'\rangle = \alpha' |\alpha'\rangle, \ A |\alpha''\rangle = \alpha'' |\alpha''\rangle, \ A |\alpha'''\rangle = \alpha''' |\alpha'''\rangle, \ \cdots$$

由本征右矢表示的物理态称为本征态

考虑一个由可观测量 A 的 N 个本征右矢所张成的 N 维矢量空间,则任意一个右矢 $|\alpha\rangle$ 都可以用 α',α'',\cdots 写成:

$$\ket{lpha} = \sum_{lpha'} c_{lpha'} \ket{lpha'}$$

左矢

对于每个右矢空间中的矢量 $|\alpha\rangle$,都能在这个右矢空间的对偶空间(称为左矢空间)中找到一个用 $|\alpha\rangle$ 表示的左矢。

左矢空间由 $\{\langle a'|\}$ 张成,它们与本征右矢 $\{|a'\rangle\}$ 相对应。

与右矢 $c \mid \alpha$ 对偶的左矢被假定为 $c^* \langle \alpha \mid$,这种对偶对应记为:

$$c_{lpha}\ket{lpha}+c_{eta}\ket{eta}\overset{ ext{DC}}{\leftrightarrow}c_{lpha}^{*}ra{lpha}+c_{eta}^{*}ra{eta}$$

内积

一个左矢 $\langle \beta |$ 和一个右矢 $|\alpha \rangle$ 的内积,记为 $\langle \beta | \alpha \rangle$,是一个复数,且具有如下性质:

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

$$\langle lpha | lpha
angle \geqslant 0$$

称两个右矢 $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ 是正交的,若 $\langle\alpha|\beta\rangle=0$

给定一个非零的右矢 $|\alpha\rangle$,可以构造出一个归一的右矢:

$$\ket{ ilde{lpha}} \equiv rac{1}{\sqrt{\langle lpha | lpha
angle}} \ket{lpha}$$

它具有如下性质:

$$\langle \tilde{\alpha} | \tilde{\alpha} \rangle = 1$$

算符从左边作用于一个右矢,结果得到一个右矢

算符从右边作用于一个左矢,结果得到一个左矢

算符的厄米共轭

算符 X 的厄米共轭,记为 X^{\dagger} ,定义为:

$$X |\alpha\rangle \overset{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \langle \alpha | X^{\dagger}$$

称一个算符 X 为厄米算符,若 $X=X^\dagger$

注意,

$$(XY)^{\dagger} = Y^{\dagger}X^{\dagger}$$

这是因为,一方面:

$$XY \left| \alpha \right\rangle = X(Y \left| \alpha \right\rangle)$$

$$\stackrel{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \left\langle \alpha \right| Y^{\dagger} X^{\dagger}$$

另一方面:

$$XY |\alpha\rangle = (XY) |\alpha\rangle$$

$$\stackrel{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \langle \alpha | (XY)^{\dagger}$$

r

由"从右到左矢的对应的唯一性"可知:

$$(XY)^{\dagger} = Y^{\dagger}X^{\dagger}$$

ps:有一种更优越的记号,证明也全是等号,不存在 $\stackrel{DC}{\leftrightarrow}$ 这样的抽象符号 将取与右矢 $|\alpha\rangle$ 对偶的左矢 $\langle\alpha|$ 的操作记为 L,即:

$$L\{|\alpha\rangle\} \equiv \langle \alpha|$$

利用上面的记号, X^{\dagger} 的定义可以写为:

$$L\{X | \alpha \rangle\} = \langle \alpha | X^{\dagger}$$

或者更一般地写为:

$$L\{X | \alpha \rangle\} = L\{|\alpha \rangle\} X^{\dagger}$$

这种"输入右矢,输出与其对偶的左矢"的操作是一一对应的。

一方面,

$$\begin{split} \mathbf{L}\{XY\left|\alpha\right\rangle\} &= \mathbf{L}\{X(Y\left|\alpha\right\rangle)\}\\ &= \mathbf{L}\{Y\left|\alpha\right\rangle\}X^{\dagger}\\ &= \mathbf{L}\{\left|\alpha\right\rangle\}Y^{\dagger}X^{\dagger}\\ &= \left|\alpha\right|Y^{\dagger}X^{\dagger} \end{split}$$

另一方面,

$$\begin{split} \mathrm{L}\{XY \, |\alpha\rangle\} &= \mathrm{L}\{(XY) \, |\alpha\rangle\} \\ &= \mathrm{L}\{|\alpha\rangle\}(XY)^\dagger \\ &= \langle\alpha|\, (XY)^\dagger \end{split}$$

由"一一对应",得:

$$(XY)^{\dagger} = Y^{\dagger}X^{\dagger}$$

一个右矢 $|\beta\rangle$ 与一个左矢 $\langle\alpha|$ 的外积,记为 $|\beta\rangle\langle\alpha|$,是一个算符

结合公理: 算符之间的乘法运算是可结合的

比如:

$$(\ket{eta}ra{lpha})\ket{\gamma}=\ket{eta}ra{lpha}\gamma$$

若:

$$X = \ket{\beta} \bra{\alpha}$$

则:

$$X^\dagger = \ket{lpha}ra{eta}$$

证明:

设 $|\gamma\rangle$ 是任意右矢,则:

$$X |\gamma\rangle \equiv (|\beta\rangle \langle \alpha|) |\gamma\rangle$$

$$= |\beta\rangle \langle \alpha|\gamma\rangle$$

$$= \langle \alpha|\gamma\rangle |\beta\rangle$$

$$\stackrel{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \langle \alpha|\gamma\rangle^* \langle \beta|$$

$$= \langle \gamma|\alpha\rangle \langle \beta|$$

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

另一方面,由算符的厄米共轭的定义:

$$X \mid \gamma \rangle \overset{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \langle \gamma \mid X^{\dagger}$$

对比可得:

$$X^{\dagger}=\ket{lpha}ra{eta}$$

由结合公理,有:

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

于是可以用更紧密的符号 $\langle \beta | X | \alpha \rangle$ 来表示上面等式的任意一边

注意到:

$$\begin{split} \langle \beta | X | \alpha \rangle &= \langle \beta | \left(X | \alpha \rangle \right) \\ &= \{ \left(\langle \alpha | X^{\dagger} \right) | \beta \rangle \}^* \\ &= \langle \alpha | X^{\dagger} | \beta \rangle^* \end{split}$$

特别地,若 X 是厄米的,即 $X^{\dagger} = X$,则有:

$$\langle \beta | X | \alpha \rangle = \langle \alpha | X | \beta \rangle^*$$

定理:厄米算符 A 的本征值均为实数,A 的相应于不同本征值的本征矢是正交的。

证明:

$$A\ket{a'} = a'\ket{a'} \tag{1}$$

$$A\ket{a''} = a'' \ket{a''} \tag{2}$$

(2) 两边同时取厄米共轭:

$$\langle a'' | A^{\dagger} = a''^* \langle a'' | \tag{3}$$

A 是厄米的,于是:

$$\langle a''| A = a''^* \langle a''| \tag{4}$$

(1) 左乘 $\langle a''|$:

$$\langle a''|A|a'\rangle = a'\langle a''|a'\rangle \tag{5}$$

(4) 右乘 $|a'\rangle$:

$$\langle a''|A|a'\rangle = a''^* \langle a''|a'\rangle \tag{6}$$

(5)(6) 作差得:

$$(a'-a''^*)\langle a''|a'\rangle=0$$

若 a'=a'',则有:

$$a' = a'^*$$

这就是说,厄米算符的本征值为实数

若 $a' \neq a''$,则有:

$$\langle a''|a'\rangle=0$$

这就是说,厄米算符的属于不同本征值的本征态正交

通常把 $|a'\rangle$ 正交化,即:

$$\langle a''|a'
angle = \delta_{a''a'}$$

这样 $\{|a'\rangle\}$ 就构成一个标准正交集

本征右矢作为基右矢

在 A 的本征右矢张成的右矢空间,给定一个任意右矢 $|lpha\rangle$,设其可展开如下:

$$\ket{lpha} = \sum_{a'} c_{a'} \ket{a'}$$

其中,展开系数为:

$$c_{a'} = \langle a' | lpha
angle$$

于是:

$$egin{aligned} |lpha
angle &= \sum_{a'} \left\langle a' |lpha
angle \left| a'
ight
angle \ &= \sum_{a'} \left| a'
ight
angle \left\langle a' |lpha
ight
angle \ &= \sum_{a'} (\left| a'
ight
angle \left\langle a' |
ight) \left|lpha
ight
angle \ &= \left(\sum_{a'} \left| a'
ight
angle \left\langle a' |
ight) \left|lpha
ight
angle \end{aligned}$$

前后对比,可得:

$$\sum_{a'}\ket{a'}ra{a'}=\mathbf{1}$$

上式称为完备性关系或封闭性

比如:

$$\begin{split} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \alpha | \mathbf{1} | \alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | \left(\sum_{a'} |a' \rangle \langle a'| \right) | \alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | \left(\sum_{a'} |a' \rangle \langle a'| \alpha \rangle \right) \\ &= \sum_{a'} \langle a' | \alpha \rangle^2 \end{split}$$

 $|a'\rangle\langle a'|$ 是一个算符,令其作用在 $|\alpha\rangle$ 上:

$$egin{aligned} \left(\ket{a'}ra{a'}
ight)\ket{lpha} &= \ket{a'}ra{a'}lpha \ &= c_{a'}\ket{a'} \end{aligned}$$

上式表明, $|a'\rangle\langle a'|$ 作用在 $|\alpha\rangle$ 上,挑选出了"平行" $|a'\rangle$ 的部分,所以把算符 $|a'\rangle\langle a'|$ 称为沿着基右矢 $|a'\rangle$ 的投影算符,用 $\Lambda_{a'}$ 表示

$$\Lambda_{a'} \equiv \ket{a'}ra{a'}$$

于是完备性关系可以写为:

$$\sum_{a'} \Lambda_{a'} = \mathbf{1}$$

矩阵表示

在规定了基右矢之后,就可以把一个算符X表示为一个方矩阵

$$egin{aligned} X &= \mathbf{1}X\mathbf{1} \ &= igg(\sum_{a''} \ket{a''}ra{a''}igg)Xigg(\sum_{a'}\ket{a'}ra{a'}igg) \ &= \sum_{a''} \sum_{a'}\ket{a''}ra{a''}X\ket{a'}ra{a'} \end{aligned}$$

若右矢空间的维数为 N,则共有 N^2 个形式为 $\langle a''|X|a'
angle$

我们可以把它们排列成一个 $N \times N$ 的方阵,使它们的列指标呈现如下形式:

$$\langle a_{\overline{7}}'' \left| X \right| a_{\overline{9}\overline{1}}'
angle$$

具体写起来就是:

$$X \doteq egin{pmatrix} \langle a^{(1)}|X|a^{(1)}
angle & \langle a^{(1)}|X|a^{(2)}
angle & \cdots \ \langle a^{(2)}|X|a^{(1)}
angle & \langle a^{(2)}|X|a^{(2)}
angle & \cdots \ dots & dots & dots \end{pmatrix}$$

其中, = 的意思是"(算符) 的矩阵表示为"

一方面,我们有:

$$\langle a''|X|a'
angle = \langle a'|X^\dagger|a''
angle^*$$

若算符 B 是厄米的,则有:

$$\langle a''|B|a'\rangle = \langle a'|B|a''\rangle^*$$

若有算符关系式:

$$Z = XY$$

则:

$$egin{aligned} \langle a''|Z|a'
angle &= \langle a''|XY|a'
angle \ &= \langle a''|X\mathbf{1}Y|a'
angle \ &= \langle a''|Xigg(\sum_{a'''}|a'''
angle\,\langle a'''|\,igg)Y|a'
angle \ &= \langle a''|\sum_{a'''}igg(X\,|a'''
angle\,\langle a'''|Yigg)|a'
angle \ &= \sum_{a'''}\langle a''|X|a'''
angle\,\langle a'''|Y|a'
angle \end{aligned}$$

考察右矢的关系式:

$$|\gamma\rangle = X |\alpha\rangle$$

 $|\gamma\rangle$ 的展开系数可以通过用 $\langle a'|$ 左乘得到:

$$\langle a'|\gamma\rangle = \langle a'|X|\alpha\rangle \ = \sum_{a''} \langle a'|X|a''\rangle \langle a''|\alpha\rangle$$

而 $|\alpha\rangle$ 和 $|\gamma\rangle$ 的系数的矩阵表示为:

$$|lpha
angle \doteq egin{pmatrix} \langle a^{(1)}|lpha
angle \ \langle a^{(2)}|lpha
angle \ dots \end{pmatrix}, \ |\gamma
angle \doteq egin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\gamma
angle \ \langle a^{(2)}|\gamma
angle \ dots \end{pmatrix}$$

左矢的矩阵表示:

$$\langle \gamma | \stackrel{.}{=} \left(\langle \gamma | a^{(1)}
angle \quad \langle \gamma | a^{(2)}
angle \cdots \right) \ = \left(\langle a^{(1)} | \gamma
angle^* \quad \langle a^{(2)} | \gamma
angle^* \cdots \right)$$

内积可以写为:

$$egin{aligned} \langleeta|lpha
angle &= \sum_{a'}raket{eta|a'}raket{a'|lpha} \ &= \left(raket{a^{(1)}|eta}^* \quad raket{a^{(2)}|eta}^* \cdots
ight) egin{aligned} raket{a^{(1)}|lpha} \ raket{a^{(2)}|lpha} \ dots \end{aligned}$$

 $|\beta\rangle\langle\alpha|$ 的矩阵表示为:

$$|\beta\rangle \langle \alpha| \doteq \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|(|\beta\rangle \langle \alpha|)|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(1)}|(|\beta\rangle \langle \alpha|)|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \langle a^{(2)}|(|\beta\rangle \langle \alpha|)|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(2)}|(|\beta\rangle \langle \alpha|)|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\beta\rangle \langle a^{(1)}|\alpha\rangle^* & \langle a^{(1)}|\beta\rangle \langle a^{(2)}|\alpha\rangle^* & \cdots \\ \langle a^{(2)}|\beta\rangle \langle a^{(1)}|\alpha\rangle^* & \langle a^{(2)}|\beta\rangle \langle a^{(2)}|\alpha\rangle^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

若将可观测量 A 的本征右矢作为基右矢,首先有:

$$A = \sum_{a''} \sum_{a'} \ket{a''} ra{a''} A \ket{a'} ra{a''}$$

注意到:

$$\langle a''|A|a'\rangle = \langle a'|A|a'\rangle \, \delta_{a'a''}$$

$$= \langle a|\, (a'\,|a'\rangle) \delta_{a'a''}$$

$$= a'\delta_{a'a''}$$

于是:

$$egin{aligned} A &= \sum_{a''} \sum_{a''} \ket{a''} ra{a''} A \ket{a'} ra{a'} \ &= \sum_{a'} \sum_{a''} \ket{a''} a' \delta_{a'a''} ra{a'} \ &= \sum_{a'} a' \ket{a'} ra{a'} \ &= \sum_{a'} a' \Lambda_{a'} \end{aligned}$$

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

基右矢为 $|S_z;\pm
angle$,简单起见表示为 $|\pm
angle$

在 $|\pm\rangle$ 张成的右矢空间中,单位算符为:

$$\mathbf{1} = (\ket{+}\bra{+}) + (\ket{-}\bra{-})$$

 S_z 算符可写为:

$$S_z = rac{\hbar}{2}[(\ket{+}ra{+}) - (\ket{-}ra{-})]$$

本征右矢-本征值关系为:

$$\ket{S_z\ket{\pm}}=\pmrac{\hbar}{2}\ket{\pm}$$

定义算符:

$$S_{+}\equiv\hbar\left|+
ight
angle \left\langle -
ight|,\;\;S_{-}\equiv\hbar\left|-
ight
angle \left\langle +
ight|$$

这两个算符都是非厄米算符

在特定的自旋 $\frac{1}{2}$ 系统中,有:

$$\ket{+} \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \ket{-} \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$S_z \doteq rac{\hbar}{2} egin{pmatrix} 1 & 0 \ 0 & -1 \end{pmatrix}, \;\; S_+ \doteq \hbar egin{pmatrix} 0 & 1 \ 0 & 0 \end{pmatrix}, \;\; S_- \doteq \hbar egin{pmatrix} 0 & 0 \ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 本征解

$$ec{\sigma} \cdot ec{n} = \sin heta \cos arphi \sigma_x + \sin heta \sin arphi \sigma_y + \cos heta \sigma_z \ \stackrel{\sigma_z}{=} egin{bmatrix} \cos heta & \sin heta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}arphi} \ \sin heta \mathrm{e}^{\mathrm{i}arphi} & -\cos heta \end{bmatrix}$$

本征解:

$$egin{array}{c|c} \cos heta - \lambda & \sin heta \mathrm{e}^{-\mathrm{i} arphi} \ \sin heta \mathrm{e}^{\mathrm{i} arphi} & -\cos heta - \lambda \ \end{array} = 0$$

解得本征值:

$$\lambda = \pm 1$$

将本征值依次代回:

$$egin{bmatrix} \cos heta - 1 & \sin heta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}arphi} \ \sin heta \mathrm{e}^{\mathrm{i}arphi} & -\cos heta - 1 \end{bmatrix} egin{bmatrix} c_1 \ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

解得归一化的本征向量:

$$egin{aligned} c_1 &= \cos rac{ heta}{2} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{arphi}{2}}, \;\; c_2 &= \sin rac{ heta}{2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{arphi}{2}} \ & \left[egin{aligned} \cos heta + 1 & \sin heta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}arphi} \ - \cos heta + 1 \end{aligned}
ight] \left[egin{aligned} c_1 \ c_2 \end{aligned}
ight] = 0 \end{aligned}$$

解得归一化的本征向量:

$$c_1=-\sinrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{arphi}{2}}, \ \ c_2=\cosrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{arphi}{2}}$$

综上,算符 $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 的本征解为:

$$egin{aligned} \left(ec{\sigma}\cdotec{n}
ight)\ket{ec{n},+} &= 1\cdot\ket{ec{n},+}, \;\;\ket{ec{n},+} &\stackrel{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix} \cosrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{arphi}{2}} \ \sinrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{arphi}{2}} \end{bmatrix} \ \left(ec{\sigma}\cdotec{n}
ight)\ket{ec{n},-} &= -1\cdot\ket{ec{n},-}, \;\;\ket{ec{n},-} &\stackrel{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix} -\sinrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{arphi}{2}} \ \cosrac{ heta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{arphi}{2}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

自旋轨道耦合

设原子核原子序数为 Z

$$H=H_0+H'$$
 $H_0=rac{p^2}{2m}-rac{Ze^2}{4\piarepsilon_0 r}$ $H'=rac{Ze^2}{8\piarepsilon_0 m^2c^2}rac{ec{L}\cdotec{S}}{r^3}$

力学量完全集:

$$\{H_0, J^2, L^2, S^2\}$$

 $\{H', J^2, L^2, S^2\}$

能量一阶修正:

$$E_n^{(1)} = rac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi arepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3} rac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)} \ E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = rac{Z^2 \hbar^2}{2m a_0^2 n^2} + rac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi arepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3} rac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

特别地,对于氢原子,Z=1,

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = rac{\hbar^2}{2ma_0^2n^2} + rac{e^2\hbar^2}{8\piarepsilon_0 m^2c^2a_0^3} rac{[j(j+1)-l(l+1)-3/4]}{n^3l(l+1)(2l+1)}$$

寒曼效应

正常塞曼效应

考虑氢原子放置在均匀外磁场中,磁场很强,可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量:

$$H=H_0+H'$$
 $H_0=rac{p^2}{2m_e}-rac{e^2}{4\piarepsilon_0 r}$ $H_1=rac{eB}{2m_e}(L_z+2S_z)$

力学量完全集:

$$\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$$

r 老师讲义:

$$E=E_{nl}^{(0)}+(m\pm1)\mu_B B$$

其中, $\mu_B\equiv rac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子; \pm 中的 + 对应 $S_z=\hbar/2$ 的电子, \pm 中的 - 对应 $S_z=-\hbar/2$ 的电子。

或者:

$$E_{nlm,1/2} = E_{nl}^{(0)} + (m+1)\mu_B B$$

$$oxed{E_{nlm,-1/2}=E_{nl}^{(0)}+(m-1)\mu_B B}$$

 $1\mathrm{s}$,n=1, l=0, m=0,对于 $S_z=\hbar/2$ 的电子,

$$E_{000,1/2} = E_{00}^{(0)} + \mu_B B$$

即能级在原来的基础上上升了 $\mu_B B$

 $1\mathrm{s}$,n=1,l=0,m=0,对于 $S_z=-\hbar/2$ 的电子,

$$E_{000,-1/2} = E_{00}^{(0)} - \mu_B B$$

即能级在原来的基础上下降了 $\mu_B B$

2p,n=2, l=1, m=-1, 0, 1,对于 $S_z=\hbar/2$ 的电子,

$$E_{2,1,-1,1/2}=E_{21}^{(0)}$$

$$E_{2,1,0,1/2} = E_{21}^{(0)} + \mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2} = E_{21}^{(0)} + 2\mu_B B$$

2p,n=2, l=1, m=-1, 0, 1,对于 $S_z=-\hbar/2$ 的电子,

$$E_{2,1,-1,-1/2} = E_{21}^{(0)} - 2\mu_B B$$

$$E_{2,1,0,1/2} = E_{21}^{(0)} - \mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2}=E_{21}^{(0)}$$

对于 2p 自旋向上的电子,能级一分为三,对于 2p 自旋向下的电子也是这样。

考虑到跃迁选择定则,可能的跃迁要满足:

$$\Delta l = \pm 1, \ \Delta m = 0, \pm 1, \ \Delta S_z = 0$$

可以根据能级和跃迁选择定则画出谱线。

j 老师 ppt:

其中,玻尔磁子 $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$

$$oxed{\Delta E_{l,1/2,j,m_j} = \mu_B B m_j igg[1 \pm rac{1}{2l+1}igg]}$$

反常塞曼效应

氢原子置于弱磁场中,不可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量:

$$H=H_0+H'$$
 $H_0=rac{p^2}{2m}+V(r)+\xi(r)ec{S}\cdotec{L}$ $\xi(r)=rac{e^2}{8\piarepsilon_0m^2c^2}\cdotrac{1}{r^3}$

 H_0 中包含了自旋轨道耦合能,H*0 的本征值和量子数 nlj 有关,与 m_j 无关,可以记为 $E*nlj^{(0)}$,能级简并度 (2j+1)

$$H'=rac{eB}{2m_e}(L_z+2S_z)$$

$$E_{nljm_j}^{(1)}=gm_jB\mu_B$$

其中,朗德因子:

$$g = egin{cases} 1 + rac{1}{2j} &, \;\; j = l + rac{1}{2} \ 1 - rac{1}{2(j+1)} &, \;\; j = l - rac{1}{2} \end{cases}$$

跃迁选择定则:

$$\Delta l=\pm 1,\;\;\Delta j=0,\pm 1,\;\;\Delta m_j=0,\pm 1$$
 $3{
m s}_{1/2},\;n=3,l=0,j=1/2,\;g=1+1/(2j)=2,\;\;m_j=-1/2,1/2,$ $E_{3,0,1/2,-1/2}^{(1)}=-B\mu_B$ $E_{3,0,1/2,1/2}^{(1)}=B\mu_B$

对于 $3\mathrm{p}$ 能级, $n=3,l=1,\;j$ 分为两支,j=l+1/2=3/2 支记为 $3\mathrm{p}_{3/2};\;j=l-1/2=1/2$ 支记为 $3\mathrm{p}_{-1/2}$

 $3\mathrm{p}_{1/2}$,n=3, l=1, j=1/2,对应 j=l-1/2 支,朗德因子 g=1-1/2(j+1)=2/3, $m_j=-1/2, 1/2$

$$E_{3,1,1/2,-1/2}^{(1)} = -rac{1}{3}B\mu_B \ E_{3,1,1/2,1/2}^{(1)} = rac{1}{3}B\mu_B$$

 $3\mathrm{p}_{3/2}$,n=3,l=1,j=3/2,对应 j=l+1/2 支,朗德因子 g=1+1/(2j)=4/3, $m_j=-3/2,-1/2,1/2,3/2$

$$egin{align} E_{3,1,3/2,-3/2}^{(1)} &= -2B\mu_B \ E_{3,1,3/2,-1/2}^{(1)} &= -rac{2}{3}B\mu_B \ E_{3,1,3/2,1/2}^{(1)} &= rac{2}{3}B\mu_B \ E_{3,1,3/2,3/2}^{(1)} &= 2B\mu_B \ \end{gathered}$$

$$\Delta l = \pm 1, \ \Delta j = 0, \pm 1, \ \Delta m_j = 0, \pm 1$$

可画出能级图:

Stark 效应

角动量理论

分离表象力学量完全集:

$$\{L^2, S^2, L_z, S_z, J_z\}$$

$$egin{cases} L^2 \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= l(l+1)\hbar^2 \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} \ S^2 \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= s(s+1)\hbar^2 \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} \ L_z \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= m_l \hbar \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} \ S_z \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= m_s \hbar \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} \ J_z \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= (L_z + S_z) \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= (m_l + m_s) \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} &= m_j \hbar \psi_{lsm_lm_s}^{(1)} \end{cases}$$

 $m_i = m_l + m_s$

耦合表象力学量完全集:

$$\{L^2,S^2,J^2,J_z\} \ \left\{ egin{aligned} &L^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}=l(l+1)\hbar^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}\ &S^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}=s(s+1)\hbar^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}\ &J^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}=j(j+1)\hbar^2\psi_{lsjm_j}^{(2)}\ &J_z\psi_{lsjm_j}^{(2)}=m_j\hbar\psi_{lsjm_j}^{(2)} \end{aligned}
ight.$$

对于氢原子,核外电子 $s=1/2, m_s=\pm 1/2$

分离表象本征波函数:

$$\psi_{l,1/2,m_l,\pm 1/2}^{(1)} = Y_{lm_l} \chi_{\pm}$$

分离表象本征波函数 $\psi*l,1/2,m_l,\pm 1/2^{(1)}$ 与耦合表象本征波函数 $\psi*lsjm_j{}^{(2)}$ 的关系:

幺正变换(Unitary Transformation)

幺正算符

若算符U满足:

$$UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

则称 U 为幺正算符。

右矢、左矢和算符的幺正变换

设 U 是幺正算符,则 U 对左矢、右矢和算符的的幺正变换分别定义为:

$$\ket{\psi}
ightarrow \ket{\psi'} = U\ket{\psi}$$

$$\langle \psi |
ightarrow \langle \psi' | = U^\dagger \, \langle \psi |$$

$$A o A' = UAU^\dagger$$

幺正变换的性质

保映射关系

设算符 A 作用于态矢 $|\psi\rangle$ 得到态矢 φ :

$$A\ket{\psi}=\ket{\varphi}$$

设幺正算符 U 对 $|\psi\rangle$, $|\varphi\rangle$, A 的幺正变换分别为:

$$\ket{\psi'} = U\ket{\psi}, \quad \ket{arphi'} = U\ket{arphi}, \quad A' = UAU^\dagger$$

则:

$$A'\ket{\psi'}=\ket{\varphi'}$$

证明:

$$A'\ket{\psi'} = UAU^{\dagger}U\ket{\psi} = UA\ket{\psi} = U\ket{\varphi} = \ket{\varphi'}$$

保内积性

设:

$$U:|lpha
angle
ightarrow |lpha'
angle = U\,|lpha
angle$$

$$U:\ket{eta}
ightarrow \ket{eta'} = U\ket{eta}$$

则 $\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ 都有:

$$\langle \alpha' | \beta' \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle$$

证明:

$$\langle \alpha' \, | \, \beta' \rangle = \langle \alpha | U^{\dagger} U | \beta \rangle = \langle \alpha | I | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle$$

算符的幺正变换

给定一个幺正算符 U,算符 A 的幺正变换 A' 定义为:

$$A o A' = UAU^\dagger$$

本征值不变

设算符 A 的本征方程为

$$A\ket{\psi}=\lambda\ket{\psi}$$

则:

$$A'\ket{\psi'} = \lambda \ket{\psi'}$$

其中,

$$A' = UAU^\dagger, \quad \ket{\psi'} = U\ket{\psi}, \quad UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

证明:

$$A'\ket{\psi'} = UAU^\dagger U\ket{\psi} = UA\ket{\psi} = \lambda U\ket{\psi} = \lambda\ket{\psi'}$$

矩阵元不变

设态矢 |lpha
angle ,|eta
angle 和算符 A 的幺正变换分别为:

$$\ket{lpha'} = U\ket{lpha}, \quad \ket{eta'} = U\ket{eta}, \quad A' = UAU^\dagger, \quad UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

则:

$$\langle \alpha' | A' | \beta' \rangle = \langle \alpha | A | \beta \rangle$$

证明:

$$\langle \alpha' | A' | \beta' \rangle = \langle \alpha | U^{\dagger} U A U^{\dagger} U | \beta \rangle = \langle \alpha | A | \beta \rangle$$

对易关系不变

设算符 A, B 满足对易关系

$$[A,B]=C$$

则:

$$[A', B'] = C'$$

其中,

$$A'=UAU^\dagger, \quad B'=UBU^\dagger, \quad C'=UCU^\dagger, \quad UU^\dagger=U^\dagger U=I$$

证明:

$$[A^{\prime},B^{\prime}]=\left[UAU^{\dagger},UBU^{\dagger}
ight]=U\left[A,B
ight]U^{\dagger}=UCU^{\dagger}=C^{\prime}$$

算符厄米性不变

若 A 是厄米算符,即

$$A^{\dagger} = A$$

则 $A' = UAU^\dagger$ 也是厄米算符。其中 $UU^\dagger = U^\dagger U = I$

证明:

$$\left(A'\right)^\dagger = \left(UAU^\dagger\right)^\dagger = UA^\dagger U^\dagger = UAU^\dagger = A'$$

无穷小幺正变换

考虑:

$$U_{\varepsilon}(G) = 1 + \mathrm{i} \varepsilon G$$

其中, ε 是无穷小实参数,G 称为无穷小变换的生成元。

若 G 是厄米算符,则 $U_{\varepsilon}(G)$ 是幺正算符。

证明:

$$U_arepsilon(G)U_arepsilon^\dagger(G) = (1+\mathrm{i}arepsilon G)\left(1-\mathrm{i}arepsilon G^\dagger
ight) = (1+\mathrm{i}arepsilon G)\left(1-\mathrm{i}arepsilon G
ight) = 1+arepsilon^2 G^2pprox 1$$

算符的无穷小幺正变换:

$$A' = U_arepsilon(G)AU_arepsilon^\dagger(G) = (1+\mathrm{i}arepsilon G)\,A\,(1-\mathrm{i}arepsilon G)pprox A + \mathrm{i}arepsilon\left[G,A
ight]$$

若算符 A 与无穷小幺正变换的生成元 G 对易,则 A 在无穷小幺正变换下不变。

有限幺正变换

通过一连串的无穷小幺正变换可以构造有限幺正变换。

设 α 是有限大参数, $\varepsilon=\alpha/N$,其中 N 为正整数。当 $N\to\infty$ 时, ε 是无穷小参数。 以算符 G 为生成元,依赖于有限大参数 α 的有限幺正变换算符构造如下:

$$U_lpha(G) \equiv \lim_{N o \infty} \prod_{k=1}^N \left(1 + \mathrm{i} rac{lpha}{N} G
ight) = \lim_{N o \infty} \left(1 + \mathrm{i} lpha G/N
ight)^N = \mathrm{e}^{\mathrm{i} lpha G}$$

只有当 α 是实数且 G 是厄米算符时 $U_{\alpha}(G)$ 是幺正算符。

幺正算符 $U_{\alpha}(G)$ 对算符 A 的有限幺正变换为:

$$A' = U_{\alpha}(G)AU_{\alpha}^{\dagger}(G)$$

 $= e^{i\alpha G}Ae^{-i\alpha G}$
 $= A + i\alpha G[G, A] + \frac{(i\alpha)^2}{2!}[G, [G, A]] + \cdots$

测量、可观测量和不确定性关系

在对可观测量 A 进行测量之前,假设系统可表示为 A 的本征态的某种线性组合:

$$\ket{lpha} = \sum_{a'} c_{a'} \ket{a'} = \sum_{a'} \ket{a'} ra{a'} \ket{lpha}$$

进行测量,系统被"抛进"可观测量 A 的某个本征态 |a'
angle

跳到某个本征态 |a'
angle 的概率由下式决定:

取
$$a'$$
的概率 = $|\langle a'|\alpha\rangle|^2$

定义 A 对于态 $|\alpha\rangle$ 取的期待值为:

$$\langle A \rangle \equiv \langle \alpha | A | \alpha \rangle$$

有时采用 $\langle A \rangle$ $_\alpha$

期待值与平均测量值的只管符号是一致的,因为:

$$egin{aligned} \langle A
angle &\equiv \langle lpha | A | lpha
angle \ &= \langle lpha | \mathbf{1} A \mathbf{1} | lpha
angle \ &= \left(\sum_{a''} \langle lpha | a''
angle \, \langle a'' | \,
ight) A igg(\sum_{a'} |a'
angle \, \langle a' | lpha
angle \, igg) \ &= \sum_{a'} a' |\, \langle a' | lpha
angle \, |^2 \end{aligned}$$

投影算符

假设 $|\psi\rangle$ 是归一化的右矢,即:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

考虑由下式定义的算符 P_{ψ} :

$$P_{\psi} \equiv \ket{\psi} \bra{\psi}$$

将此算符作用于任一右矢 $|\varphi\rangle$:

$$\mathrm{P}_{\psi}\ket{arphi}\equiv\ket{\psi}ra{\psi}arphi$$

 P_{ψ} 是在右矢 $|\psi\rangle$ 上进行"投影"的操作

主要到:

$$egin{aligned} \mathrm{P}_{\psi}^2 &\equiv \mathrm{P}_{\psi} \mathrm{P}_{\psi} \ &\equiv (\ket{\psi}ra{\psi})(\ket{\psi}ra{\psi}) \ &= \ket{\psi}ra{\psi}ra{\psi}\psi ra{\psi} \ &= \ket{\psi}ra{\psi} \end{aligned}$$

其中的道理很容易想明白

子空间上的投影算符

假设有 q 个已经归一化且两两正交的右矢 $|\varphi_1\rangle$, \cdots , $|\varphi_q\rangle$:

$$\langle arphi_i | arphi_j
angle = \delta_{ij}, \;\; i,j = 1,2,\cdots,q$$

这 q 个右矢在 $\mathscr E$ 空间中张成的子空间记作 $\mathscr E_q$

假设 P_q 是个线性算符,其定义为:

$$\mathrm{P}_{q} \equiv \sum_{i=1}^{q} \ket{arphi_{i}}ra{ra{arphi_{i}}}$$

计算 P_q^2 :

$$egin{aligned} \mathrm{P}_q^2 &\equiv \mathrm{P}_q \mathrm{P}_q \ &\equiv \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \ket{arphi_i}ra{arphi_i}ra{arphi_j}ra{arphi_j}ra{arphi_j} \ &= \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \ket{arphi_i}ra{\delta_{ij}}ra{arphi_j} \ &= \sum_{i=1}^q \ket{arphi_i}ra{arphi_i} \end{aligned}$$

对任意 $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$,有:

$$\left\langle \mathrm{P}_{q}\leftert \psi
ight
angle =\sum_{i=1}^{q}\leftert arphi_{i}
ight
angle \left\langle arphi_{i}\leftert \psi
ight
angle$$

厄米共轭

线性算符对左矢的作用

设 $\langle \varphi |$ 是一个完全确定的左矢,线性算符 A 作用于左矢 $\langle \varphi |$,得到一个新的左矢,记为 $\langle \varphi |$ A ,其定义为:

$$(\langle \varphi | A) | \psi \rangle = \langle \varphi | (A | \psi \rangle)$$

注意到:

$$\begin{split} \left[\left(\lambda_1 \bra{\varphi_1} + \lambda_2 \bra{\varphi_2} \right) A \right] \ket{\psi} &= (\lambda_1 \bra{\varphi_1} + \lambda_2 \bra{\varphi_2}) (A \ket{\psi}) \\ &= \\ & \left\langle \varphi | A | \psi \right\rangle \equiv (\bra{\varphi} A) \psi = \bra{\varphi} (A \ket{\varphi}) \end{split}$$

线性算符 A 的伴随算符 A^{\dagger}

右矢 $|\psi\rangle$ 对应左矢 $\langle\psi|$,设线性算符 A 作用于右矢 $|\psi\rangle$ 后得到右矢 $|\psi'\rangle$,即:

$$A\ket{\psi}=\ket{\psi'}$$

右矢 $|\psi'\rangle$ 对应的左矢记为 $\langle\psi'|$,算符 A 的伴随算符,记为 A^{\dagger} ,由下式定义:

$$ra{\psi}A^\dagger = ra{\psi'}$$

自旋

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

$$egin{align} \ket{+} \doteq egin{bmatrix} 1 \ 0 \end{bmatrix} \equiv \chi_+, & ra{+} \doteq egin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} = \chi_+^\dagger \ \ \ket{-} \doteq egin{bmatrix} 0 \ 1 \end{bmatrix} \equiv \chi_-, & ra{-} \mid \dot{=} \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} = \chi_-^\dagger \ \end{aligned}$$

对任意一个态右矢,有:

$$|\alpha\rangle = \mathbf{1} |\alpha\rangle$$

$$= (|+\rangle \langle +|+|-\rangle \langle -|) |\alpha\rangle$$

$$= |+\rangle \langle +|\alpha\rangle + |-\rangle \langle -|\alpha\rangle$$

$$\stackrel{:}{=} \left[\langle +|\alpha\rangle \right]$$

$$\stackrel{:}{=} \left[\langle +|\alpha\rangle \right]$$

$$\langle \alpha| = \langle \alpha| \mathbf{1}$$

$$= \langle \alpha| (|+\rangle \langle +|+|-\rangle \langle -|)$$

$$= \langle \alpha| +\rangle \langle +|+|\alpha| -\rangle \langle -|$$

$$\stackrel{:}{=} \left[\langle \alpha| +\rangle \right]$$

泡利矩阵

$$\sigma_x = egin{bmatrix} 0 & 1 \ 1 & 0 \end{bmatrix}, \ \ \sigma_y = egin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}, \ \ \sigma_z = egin{bmatrix} 1 & 0 \ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

泡利矩阵的性质

$$egin{aligned} [\sigma_l,\sigma_m] &= 2\mathrm{i}arepsilon_{lmn}\sigma_n \ \{\sigma_l,\sigma_m\} &= \sigma_l\sigma_m + \sigma_m\sigma_l = 2\delta_{lm} \ & \sigma_l\sigma_m = \mathrm{i}arepsilon_{lmn}\sigma_n + \delta_{lm} \ & ec{\sigma} imesec{\sigma} &= 2\mathrm{i}ec{\sigma} \ & \sigma_x\sigma_y\sigma_z = \mathrm{i} \ & (ec{\sigma}\cdotec{a})(ec{\sigma}\cdotec{b}) = ec{a}\cdotec{b} + \mathrm{i}ec{\sigma}\cdot(ec{a} imesec{b}) \ & (ec{\sigma}\cdotec{L})(ec{\sigma}\cdotec{L}) = ec{L}^2 - \hbarec{\sigma}\cdotec{L} \ & \sigma_x\sigma_x + \sigma_y\sigma_y + \sigma_z\sigma_z = 3 \end{aligned}$$

角动量表象

轨道角动量:

$$ec{L} \equiv ec{r} imes ec{p}$$
 $[L_l, L_m] = \mathrm{i}\hbar arepsilon_{lmn} L_n$

自旋角动量应有类似关系:

$$[S_l,S_m]=\mathrm{i}\hbararepsilon_{lmn}S_n$$

总角动量:

$$ec{J}\equivec{L}+ec{S}$$

分量对易关系:

$$[J_l,J_m]=\mathrm{i}\hbararepsilon_{lmn}J_n$$
 $[J^2,ec{J}]=\mathbf{0}$

 J^2 和 J_z 对易,设:

$$J^2\ket{\lambda m}=\lambda\hbar^2\ket{\lambda m}$$

$$J_z\ket{\lambda m}=m\hbar\ket{\lambda m}$$

引入升降算符:

$$J_{\pm} \equiv J_x \pm \mathrm{i} J_y$$

满足:

$$egin{align} J_\pm^\dagger &= J_\mp \ [J^2,J_\pm] &= 0 \ [J_z,J_\pm] \ [J_z,J_\pm] &= \pm \hbar J_\pm \ J_z J_\pm \ket{\lambda m} &= (m\pm 1)\hbar J_\pm \ket{\lambda m} \ J^2 J_\pm \ket{\lambda m} &= \lambda \hbar^2 J_\pm \ket{\lambda m} \ \end{pmatrix}$$

这就是说, $J_-\pm|\lambda\rangle$ 也是 J^2,J_z 的共同本征矢

$$egin{aligned} J_{\pm}\ket{\lambda m} &= c_{\pm}\ket{\lambda, m\pm 1} \ &\langle \lambda m | (J^2-J_z^2) | \lambda m
angle &= \langle \lambda m | (J_x^2-J_y^2) | \lambda m
angle \ &\geqslant 0 \end{aligned}$$

得:

$$(\lambda-m^2)\hbar^2\geqslant 0$$

全同性粒子

双粒子系统

波函数:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$$

满足薛定谔方程:

$$\mathrm{i}\hbarrac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi$$

哈密顿量形式:

$$\hat{H} = -rac{\hbar^2}{2m_1}
abla_1^2 - rac{\hbar^2}{2m_2}
abla_2^2 + V(ec{r}_1,ec{r}_2,t)$$

波函数统计诠释:

 $|\Psi(\vec{r}_-1,\vec{r}_-2,t)|^2 d^3 \vec{r}_- 1 d^3 \vec{r}_- 2$ 表示 t 时刻在 $\vec{r}_- 1$ 处的体积元 $d^3 \vec{r}_- 1$ 找到粒子 1 同时在 $\vec{r}_- 2$ 处的体积元 $d^3 \vec{r}_- 2$ 找到粒子 2 的概率。

满足归一化条件:

$$\int |\Psi(ec{r}_1,ec{r}_2,t)|^2 \mathrm{d}^3ec{r}_1 \mathrm{d}^3ec{r}_2 = 1$$

分离变量法可得:

$$\Psi(ec{r}_1,ec{r}_2,t)=\psi(ec{r}_1,ec{r}_2)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$

空间部分满足定态薛定谔方程:

$$rac{\hbar^2}{2m_1}
abla_1^2\psi-rac{\hbar^2}{2m_2}
abla_2^2\psi+V\psi=E\psi$$

无相互作用粒子

$$\Psi(ec{r}_1,ec{r}_2,t)=\Psi_a(ec{r}_1,t)\Psi_b(ec{r}_2,t)$$

上式可以理解为粒子 1 在 a 态, 粒子 2 在 b 态

中心势函数

玻色子和费米子

粒子不可分辨,

$$\psi_{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = A[\psi_{a}(\vec{r}_{1})\psi_{b}(\vec{r}_{2}) \pm \psi_{b}(\vec{r}_{2})\psi_{a}(\vec{r}_{1})]$$

+,玻色子,满足交换粒子位置的对称性,即 $\psi*+(ec{r}_{-}1,ec{r}_{-}2)=\psi*+(ec{r}_{-}2,ec{r}_{-}1)$,具有整数自旋

-,费米子,满足交换粒子的反对称性,即 $\psi*-(\vec{r}_-1,\vec{r}_-2)=-\psi*-(\vec{r}_-2,\vec{r}_-1)$,具有半整数自旋

泡利不相容原理: 两个全同费米子不能占据相同量子态。

这是因为:

$$\psi_-(ec{r}_1,ec{r}_2) = A[\psi_a(ec{r}_1)\psi_a(ec{r}_2) - \psi_a(ec{r}_1)\psi_a(ec{r}_2)] = 0$$

波函数消失

对称性理论

$$\mathrm{i}\hbarrac{\partial}{\partial t}\ket{\Psi}=H\ket{\Psi}$$

考虑不依赖于时间的变换 Q

动力学方程不变:

$$egin{aligned} Q \ket{\Psi} &= \ket{\Psi'} \ &\mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial t} \ket{\Psi'} &= H \ket{\Psi'} \ &\mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial t} Q \ket{\Psi} &= HQ \ket{\Psi} \ &Q^{-1}\mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial t} Q \ket{\Psi} &= Q^{-1}HQ \ket{\Psi} \ &\left\{ \mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial t} \ket{\Psi} &= Q^{-1}HQ \ket{\Psi} \ &\mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial t} \ket{\Psi} &= H \ket{\Psi}
ight. \end{aligned}
ight.$$

概率不变:

$$\langle \Psi' | \Psi'
angle = \langle \Psi | \Psi
angle \Longrightarrow \overline{igg| Q^\dagger Q = Q^\dagger Q = \mathbf{1} igg|}$$

ps: Q 不一定是厄米算符,不能看作某一物理量的算符

设Q为连续无穷小变换:

$$egin{align} Q &= 1 + \mathrm{i} arepsilon F, \;\; arepsilon o 0 \ Q^\dagger Q &= \mathbf{1} \Longrightarrow F = F^\dagger \ [Q,H] &= \mathbf{0} \Longrightarrow [F,H] = \mathbf{0} \ \end{split}$$

H 称为连续变换 Q 的无穷小算子或产生子。

F 是厄米算符,可以用它来定义一个力学量

F 就是变换 Q 对应的守恒量

总的来说:

体系在变换
$$Q$$
下具有不变性 \iff 动力学方程不变,概率不变 \iff $[Q,H]=\mathbf{0},Q^\dagger Q=QQ^\dagger=\mathbf{1}$ \implies $Q=1+\mathrm{i}\varepsilon F,[F,H]=\mathbf{0},F=F^\dagger$ \iff F 是个力学量,且是个守恒量

平移对称性

无穷小平移算符:

$$D(\delta x) |\psi(x)\rangle \equiv |\psi(x - \delta x)\rangle$$

泰勒展开:

$$egin{aligned} D(\delta x) \ket{\psi(x)} &= \ket{\psi(x-\delta x)} \ &= \ket{\psi(x)} - \delta x rac{\partial}{\partial x} \ket{\psi(x)} + \cdots \ &= \exp(-\delta x rac{\partial}{\partial x}) \ket{\psi(x)} \ &= \exp(-rac{\mathrm{i}}{\hbar} \delta x p_x) \ket{\psi(x)} \end{aligned}$$

其中, $p_x \equiv -\mathrm{i}\hbar rac{\partial}{\partial x}$ 是空间平移的产生子

平移算符:

$$D(\delta x) = \exp(-\mathrm{i}\delta x p_x/\hbar)$$

推广到三维:

$$ec{r}
ightarrow ec{r}' = ec{r} + \delta ec{r}$$

平移算符:

$$D(\delta \vec{r}) = \exp(-\mathrm{i}\delta \vec{r} \cdot \vec{p}/\hbar)$$

产生子为 $ec{p}\equiv -\mathrm{i}\hbar
abla$

产生子满足 $[\vec{p},H]=\mathbf{0}$,即动量守恒

旋转对称性

时间反演对称性

二能级系统

$$H_0\psi_1=E_1\psi_1 \ H_0\psi_2=E_2\psi_2 \ (H_0+H_1)\psi_E=E\psi_E \ \psi_E=\left<1|E
ight>\psi_1+\left<2|E
ight>\psi_2$$

本征方程矩阵形式:

$$egin{aligned} \left[egin{aligned} E_1 + \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1
angle - E & \langle \psi_1 | H_1 | \psi_2
angle \ \langle \psi_2 | H_1 | \psi_1
angle & E_2 + \langle \psi_2 | H | \psi_2
angle - E \end{aligned}
ight] \left[egin{aligned} \langle 1 | \psi_E
angle \ \langle 2 | \psi_E
angle \end{aligned}
ight] = 0 \ & (E_1 + e_{11} - E)(E_2 + e_{22} - E) - e_{12}e_{21} = 0 \end{aligned}$$

\$\$ E

\$\$

定态微扰论

非简并态微扰论

设不含时微扰哈密顿量 H 可被分解为:

$$H = H_0 + \lambda V$$

其中, λV 是微扰项,

已知 H_0 的本征方程为:

$$H_0\ket{\psi_n^{(0)}}=E_n^{(0)}\ket{\psi_n^{(0)}}$$

想要求解完整哈密顿量的本征方程:

$$\left(H_0 + \lambda V
ight) \ket{\psi_n} = E_n \ket{\psi_n}$$

设完整哈密顿量的本征态 $|\psi_n\rangle$ 可展开为:

$$egin{aligned} \ket{\psi_n} &= \ket{\psi_n^{(0)}} \lambda^0 + \ket{\psi_n^{(1)}} \lambda^1 + \ket{\psi_n^{(2)}} \lambda^2 + \cdots \ &= \sum_{i=0}^\infty \ket{\psi_n^{(i)}} \lambda^i \end{aligned}$$

设完整哈密顿量的本征能级 E_n 可展开为:

$$E_n = E_n^{(0)} \lambda^0 + E_n^{(1)} \lambda^1 + E_n^{(2)} \lambda^2 + \cdots \ = \sum_{i=0}^{\infty} E_n^{(i)} \lambda^i$$

代入完整哈密顿量的本征方程:

$$(H_0 + \lambda V) igg(\sum_{i=0}^{\infty} \ket{\psi_n^{(i)}} \lambda^i igg) = igg(\sum_{i=0}^{\infty} E_n^{(i)} \lambda^i igg) igg(\sum_{i=0}^{\infty} \ket{\psi_n^{(i)}} \lambda^i igg)$$

最终可得能量近似:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)}
angle + \sum_{k
eq n} rac{| \, \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_n^{(0)}
angle \, |^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

能量一级近似:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle$$

能量二级近似:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k
eq n} rac{|raket{\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

波函数近似:

$$\ket{\ket{\psi_n} = \ket{\psi_n^{(0)}} + \sum_{k
eq n} rac{raket{\psi_k^{(0)} |V| \psi_n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \ket{\psi_k^{(0)}}}$$

简并态微扰论

若 $H=H_0+V$,其中 V 是微扰,且 H_0 的能级 $E_n^{(0)}$ 和简并本征态 $|\psi_{ni}^{(0)}\rangle$ 已知,则 E_n 的一阶修正 $E_n^{(1)}$ 可以这样求:

 $|\psi_{ni}^{(0)}\rangle$ 构成 $E_n^{(0)}$ 的本征子空间,算出 V 在此表象下的矩阵元 $\langle\psi_{ni}^{(0)}|V|\psi_{nj}^{(0)}\rangle$,写出 V 本征方程的矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} \langle \psi_{n1}^{(0)} | V | \psi_{n1}^{(0)} \rangle & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \end{bmatrix} = E_n^{(1)} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

从中可以解出能级一阶修正。

Stark 效应

考虑处于匀强电场中的氢原子,取 z 轴正方向为匀强电场 ${\mathcal E}$ 的方向,不考虑自旋耦合能。

哈密顿量:

$$H=H_0+H_1,$$
 $H_0=rac{p^2}{2m}-rac{e^2}{4\piarepsilon_0 r}$ $H_1=-\mathscr{E}ec{e}_z\cdot(-eec{r})=e\mathscr{E}r\cos heta=e\mathscr{E}z$

视 H_1 为微扰,

 H_0 本征解: $E_{nlm}^{(0)},~~\psi_{nlm}^{(0)}=R_{nl}(r)Y_{lm}(heta,arphi)$

 H_0 基态无简并,非简并微扰,

基态能量一级修正:

$$E_1^{(1)} = \langle 100|H'|100 \rangle = 0$$

基态能量二级修正:

$$E_1^{(2)} = \sum_{nlm
eq 1,0,0} rac{|e\mathcal{E}ra{n,l,m}|r\cos heta|1,0,0}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}} < 0$$

可见,加上电场后,基态能量降低。

若不考虑自旋,在不加电场时,第一激发态能级 $E_2^{(0)}$ 有四重简并,对应波函数为 $\psi_{200}^{(0)},\psi_{210}^{(0)},\psi_{211}^{(0)},\psi_{-21}^{(0)}$

加入电场后,能量一级修正由下面的行列式给出:

$$egin{bmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \ -3e\mathcal{E}a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \ \end{pmatrix} = 0$$

解得第一激发态的能量一级修正:

$$\Delta E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0, \ \ 0, \ \ 0$$

简并部分消除。

$$egin{align} E_2^{(1)} &= 3e {\cal E} a_0 \longleftrightarrow rac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} - \psi_{210}) \ E_2^{(1)} &= -3e {\cal E} a_0 \longleftrightarrow rac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} + \psi_{210}) \ E_2^{(1)} &= 0 \longleftrightarrow \psi_{211}, \ \psi_{21-1} \ \end{array}$$

变分法

变分原理

若 $|\psi_n\rangle$ 满足定态薛定谔方程,即

$$H\ket{\psi_n}=E_n\ket{\psi_n}$$

则 $|\psi_n
angle$ 态下体系能量期望值取极值,即

$$\delta ar{H}[\psi]igg|_{\psi=\psi_n}=0$$

其中, δ 是变分算符,

$$ar{H}[\psi] = rac{\langle \psi | H | \psi
angle}{\langle \psi | \psi
angle}$$

由变分原理近似求体系本征能量

设尝试态矢为

$$|\phi(c_1,c_2,\cdots)
angle$$

其中,

可以计算尝试态矢下体系的能量期望值:

$$ar{H}(c_1,c_2,\cdots) = rac{\langle \phi(c_1,c_2,\cdots)|H|\phi(c_1,c_2,\cdots)
angle}{\langle \phi(c_1,c_2,\cdots)|\phi(c_1,c_2,\cdots)
angle}$$

设参数 c_1,c_2,\cdots 有小变化 $\delta c_1,\delta c_2,\cdots$,因此导致 ϕ 有小变化 $\delta \phi$,接着导致哈密顿量期望值有小变化 $\delta \bar{H}$

若尝试态矢 $|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle$ 恰好与 H 算符的本征态矢形式一致,则变分原理告诉我们, $\delta \bar{H}=0$,即 $\sum_i \frac{\partial \bar{H}}{\partial c_i} \delta c_i = 0$,由于 $\delta c_1,\delta c_2,\cdots$ 相互独立,于是得到 $\frac{\partial \bar{H}}{\partial c_i} = 0$, $i=1,2,\cdots$ 由此可以解出参数 c_1,c_2,\cdots ,于是可以得到本征函数,于是可以得到本征能量

然而,若尝试态矢 $|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle$ 与 H 算符的本征态矢形式不一致,那么 $\delta \bar{H}=0$ 给出的 c_1,c_2,\cdots 只能给出近似的本征态和近似的本征能级。

变分法求氢原子基态能量

试探波函数取为 $\psi=\mathrm{e}^{-\lambda r^2},\;\;\lambda>0$

体系哈密顿算符:

$$\begin{split} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{split}$$

计算体系在试探波函数下能量平均值:

$$egin{aligned} ar{H} &= rac{\langle \psi | H | \psi
angle}{\langle \psi | \psi
angle} \ &= rac{3}{2} a_0 e^2 \lambda - 2 \sqrt{2} e^2 (rac{\lambda}{\pi})^{1/2} \end{aligned}$$

其中,
$$a_0=rac{4\piarepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2}$$
 是波尔半径

$$\frac{\mathrm{d}\bar{H}}{\mathrm{d}\lambda} = 0 \Longrightarrow \lambda = \frac{8}{9\pi} \cdot \frac{1}{a_0^2}$$

基态能量近似:

$$E_0 = -rac{4}{3\pi}rac{e^2}{a_0}$$

氦原子

$$H = -rac{\hbar^2}{2m_e}(
abla_1^2 +
abla_2^2) - rac{e^2}{4\piarepsilon_0}(rac{2}{r_1} + rac{2}{r_2} - rac{1}{|ec{r}_2 - ec{r}_1|})$$

试探波函数取为:

$$egin{align} \psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= rac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp(-rac{Z|r_1+r_2|}{a_0}) \ H &= H_1(Z) + H_2(Z) + V_{ee} + u(Z) \ H_{1,2}(Z) &= rac{-\hbar^2}{2m_e}
abla_{1,2}^2 - rac{Ze^2}{4\piarepsilon_0 r_{1,2}} \ V_{ee} &= rac{e^2}{4\piarepsilon_0} rac{1}{|ec{r}_2 - ec{r}_1|} \ u(Z) &= rac{e^2}{4\piarepsilon_0} igg(rac{Z-2}{r_1} + rac{Z-2}{r_2}igg) \ \end{array}$$

全同粒子

全同粒子不可分辨,因此:

$$egin{align} |\psi(ec{r}_1,ec{r}_2)| &= |\psi(ec{r}_2,ec{r}_1)| \ c\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= \psi(ec{r}_2,ec{r}_1), \ |c| = 1 \ \end{dcases}$$

交换算符

$$egin{align} P_{12}\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= \psi(ec{r}_2,ec{r}_1) \ P_{12}\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= \psi(ec{r}_2,ec{r}_1) = c\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) \ P_{12}^2\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= \psi(ec{r}_1,ec{r}_2) \ P_{12}^2\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) &= c^2\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) \ \end{pmatrix}$$

对比可得:

$$c^2 = 1$$

两种可能:

$$c = \begin{cases} 1, & \text{Bosons} &, \ \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \ \ \text{交换对称} \\ -1, & \text{Fermions} &, \ \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \ \ \text{交换反对称} \end{cases}$$

就是说,全同粒子体系波函数必须满足:

$$\psi(ec{r}_1,ec{r}_2)=\pm\psi(ec{r}_2,ec{r}_1)$$

所有自旋为 ħ **整数倍**的粒子为玻色子

所有自旋为 ħ **半整数倍**的粒子为费米子

设

$$H(1,2)\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

两边用交换算符 P 12 作用:

$$H(2,1)\psi(2,1) = E\psi(2,1)$$

H 满足交换对称性:

$$H(2,1) = H(1,2)$$

可得:

$$H(1,2)\psi(2,1) = E\psi(2,1)$$

这就是说,对于满足交换对称性的哈密顿量 H,若 $\psi(1,2)$ 是 H 属于本征值 E 的本征态,则 $\psi(2,1)$ 也是属于本征值 E 的本征态。

进一步,若体系是全同粒子体系,则体系的波函数应满足交换对称性(玻色子)或交换反对称性(费米子)。然而, $\psi(1,2)$ 不一定满足交换对称性或交换反对称性,这样的本征态不好,所以重新构造:

对于玻色子系统,构造本征态:

$$\psi_+(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1)$$

对于费米子,构造本征态:

$$\psi(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1)$$

可以验证:

$$\psi_+(2,1) = \psi(2,1) + \psi(1,2) = \psi_+(1,2)$$

这就是说, $\psi_- + (1,2)$ 满足交换对称性,作为全同玻色子体系的本征态挺好的。

$$\psi_{-}(2,1) = \psi(2,1) - \psi(1,2) = -\psi(1,2)$$

这就是说, $\psi_{-}-(1,2)$ 满足交换反对称性,作为全同费米子体系的本征态挺好的。

例:若不考虑两粒子相互作用, $H(1,2)=H_0(1)+H_0(2)$,求 $H\psi(1,2)=E\psi(1,2)$

解:

设

$$H_0arphi_n(i)=arepsilon_narphi_n(i), \ \ i=1,2$$

分离变量法:

$$E=arepsilon_narepsilon_m \ \psi(1,2)=arphi_n(1)arphi_m(2)$$

若体系为玻色子体系,为使本征态满足交换对称性,构造:

$$\psi_+(1,2)=rac{1}{\sqrt{2}}[arphi_n(1)arphi_m(2)+arphi_n(2)arphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi*+(1,2)$ 满足交换对称性,也满足 H 的本征方程,于是 $\psi*+(1,2)$ 可作为玻色子体系能量本征态

若体系为费米子体系,为使本征态满足交换反对称性,构造:

$$\psi_-(1,2)=rac{1}{\sqrt{2}}[arphi_n(1)arphi_m(2)-arphi_n(2)arphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi*-(1,2)$ 满足交换反对称性,也满足 H 的本征方程,于是 $\psi*-(1,2)$ 可作为费米子体系能量本征态

若两个粒子全同, $m_1=m_2$,在 $n_1 \neq n_2$ 的情况下,能量本征态:

$$ext{Bosons}: \psi_E(x_1,x_2) = rac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) + \psi_{n_2}(x_1) \psi_{n_1}(x_2)]$$

$$ext{Fermions}: \psi_E(x_1,x_2) = rac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) - \psi_{n_2}(x_1) \psi_{n_1}(x_2)]$$

当 $n_1=n_2$,

Bosons :
$$\psi_E(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)$$

Fermions :
$$\psi_E(x_1,x_2)=0$$

两个玻色子可以处于一个状态,两个费米子不能处于一个状态,这就是泡利不相容原理。

粒子全同,哈密顿算符交换不变:

$$egin{aligned} P_{12}H(1,2) &= H(2,1) = H(1,2) \ &[P_{12},H(1,2)]\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) = P_{12}H(1,2)\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) - H(1,2)P_{12}\psi(ec{r}_1,ec{r}_2) \ &= H(2,1)\psi(ec{r}_2,ec{r}_1) - H(1,2)\psi(ec{r}_2,ec{r}_1) \ &= 0 \end{aligned}$$

这说明 P_12 与 H(1,2) 有共同本征态

考虑自旋

粒子状态为 $\psi*n(\vec{r})\chi*m_s$

一般性讨论

考虑任意两个无相互作用全同粒子构成的系统,H=h(1)+h(2),h(1),h(2) 形式相同

$$h\varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

$$H\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2) = (\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2})\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)$$

量子跃迁

$$H_0\ket{\psi_n}=E_n\ket{\psi_n}$$

定态

$$\ket{\psi(t)} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{E_k}{\hbar}t}\ket{\psi_k}$$

函数微扰 H'

$$\mathrm{i}\hbarrac{\partial\left|\psi(t)
ight
angle}{\partial t}=\left(H_{0}+H'
ight)\left|\psi(t)
ight
angle$$

方程解

$$\ket{\psi(t)} = \sum_n c_n(t) \ket{\psi_n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{E_n}{\hbar}t}$$

代入方程,内积 $\langle \psi_- k' |$

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{k'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{E_{k'}}{\hbar}t}=\sum_{n}c_{n}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{E_{n}}{\hbar}t}\left\langle \psi_{k'}|H'|\psi_{n}
ight
angle$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{k'}=\sum_{n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'n}t}H'_{k'n}c_{n}$$

其中,

$$\omega_{k'n}=rac{E_{k'}-E_n}{\hbar},~~H_{k'n}=\langle\psi_{k'}|H'|\psi_n
angle$$

设系统初态为 $|\psi*k\rangle$,考虑 $H'\ll H_0$,或 H' 作用时间不长,导致 $c_k(t)\approx 1, c*k'\neq k\approx 0$,保留一阶小量,则

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{k'}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'n}t}H'_{k'k}$$

其中,k 是初态,k' 是末态

积分得:

$$c_{k'}(t) = rac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{ au=0}^{ au=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kk'} au} H'_{k'k}(au) \mathrm{d} au$$

其中, $H_{-}k'k$ 称为跃迁矩阵元

 $c_{k'}$ 也写为 $c_{k o k'}$, $|c_k o k'|^2$ 称为跃迁几率

$$|c_{k o k'}|^2 = rac{1}{\hbar^2}igg|\int_{ au=0}^{ au=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k} au} H'_{k'k}(au) \mathrm{d} auigg|^2$$

1) 若 $H_{-}k'k=0$,称为跃迁禁阻,这是选择定则得来源

2) 若初态为 k',末态为 k,则:

$$egin{aligned} |c_{k' o k}|^2 &= rac{1}{\hbar^2}igg|\int_{ au=0}^{ au=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kk'} au} H'_{kk'}(au)\mathrm{d} auigg|^2 \ &= |c_{k o k'}|^2 \end{aligned}$$

粒子从 k 到 k' 得跃迁几率等于其逆过程的几率。

绝热定理与 Berry phase

量子跃迁发生在体统哈密顿量随时间变化的情况。

两种极端情况

突发过程,瞬间外部参数改变

绝热过程,外部条件变化缓慢

绝热定理

假设 H(0) 到 H(t) 的过程无限缓慢

$$H(t)\psi_{n}^{(t)}=E_{n}^{(t)}\psi_{n}^{(t)}$$

薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbarrac{\partial}{\partial t}\psi(t)=H(t)\psi(t)$$

的解可展开为:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n^{(t)} \mathrm{e}^{\mathrm{i} heta_n(t)}$$

其中,

$$heta_n(t) = -rac{1}{\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} E_n(t') \mathrm{d}t'$$

代入薛定谔方程,

最终得

$$c_m(t) = c_m(0) \mathrm{e}^{\mathrm{i} \gamma_m(t)}$$

其中,

$$\gamma_m(t) = \mathrm{i} \int_{t'=0}^{t'=t} \langle \psi_m^{(t')} | \dot{\psi}_m^{(t')}
angle \, \mathrm{d}t'$$

 γ 为实数

若初态为 $\psi * n^{(0)}$,则 $c_n(0) = 1, c * m \neq n(0) = 0$,则

$$\psi(t) = \psi_n^{(t)} \mathrm{e}^{\mathrm{i} \theta_n(t)} \mathrm{e}^{\mathrm{i} \gamma_n(t)}$$

 θ_n 称为动力学相因子

Berry phase

若初态为 H(0) 得第 n 个本征态 $\psi_n^{(0)}$,绝热过程到 H(t) 时,粒子仍处于 H(t) 的第 n 个本征态 $\psi_n^{(t)}$,但是增加了两个相因子

H(t) 的随时间演化是某些参数 $\vec{R}(t)$ 随时间变化导致

$$egin{aligned} \dot{\gamma}_n(t) &= rac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\mathrm{i} \int_{t'=0}^{t'=t} \langle \psi_m^{(t')} | \dot{\psi}_m^{(t')}
angle \, \mathrm{d}t'
ight] \ &= \mathrm{i} \, \langle \psi_n^{(t)} | rac{\partial}{\partial t} \psi_n^{(t)}
angle \ &= \mathrm{i} \, \langle \psi_n^{(t)} | rac{\partial}{\partial ec{R}} \psi_n^{(t)}
angle \cdot rac{\partial ec{R}}{\partial t} \end{aligned}$$

积分

$$\gamma_n(t) = \int_{ec{R}(0)}^{ec{R}(t)} raket{\psi_n(ec{R}) |rac{\partial \psi_n(ec{R})}{\partial ec{R}}} \cdot \mathrm{d}ec{R}$$

 $ec{R}$ 是一维的情况,此时若系统外参量回到初始情况,R(t)=R(0),则积分恒为零

 $ec{R}$ 是二维的情况,此时若系统外参量回到初始情况,此时积分是个闭合回路积分,可以利用斯托克斯公式:

$$egin{aligned} \gamma_n(T) &= \mathrm{i} \oint_{\partial S} raket{\psi_n(ec{R})}{\psi_n(ec{R})} rac{\partial \psi_n(ec{R})}{\partial ec{R}}
angle \cdot \mathrm{d} ec{R} \ &= \mathrm{i} \iint_S
abla_{ec{R}} imes raket{\psi_n(ec{R})}{\nabla_{ec{R}} \psi_n(ec{R})}
angle \cdot \mathrm{d} ec{S} \end{aligned}$$

其中, $\mathrm{i}
abla * \vec{R} imes \langle \psi_n(\vec{R}) |
abla * \vec{R} \psi_n(\vec{R})
angle$ 称为贝里曲率

贝里联络类似矢势,贝里曲率类似磁感应强度,贝里相位类似磁通

二能级系统

$$egin{aligned} H_0 = arepsilon_a \ket{\psi_a}ra{\psi_a} + arepsilon_b\ket{\psi_b}ra{\psi_b} &= egin{bmatrix} arepsilon_a & a \ 0 & arepsilon_b \end{bmatrix} \ V = egin{bmatrix} 0 & V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi} \ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

完整哈密顿量:

$$H_0 + V = egin{bmatrix} arepsilon_a & V \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \ V \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & arepsilon_b \end{bmatrix} \ egin{bmatrix} arepsilon_a - arepsilon & V \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \ V \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & arepsilon_b - arepsilon \end{bmatrix} = 0 \ \end{split}$$

本征能量:

$$egin{aligned} arepsilon_+ &= rac{arepsilon_a + arepsilon_b}{2} + rac{1}{2} \sqrt{(arepsilon_a - arepsilon_b)^2 + 4V^2} \ arepsilon_- &= rac{arepsilon_a + arepsilon_b}{2} - rac{1}{2} \sqrt{(arepsilon_a - arepsilon_b)^2 + 4V^2} \ E &= rac{arepsilon_a + arepsilon_b}{2}, \;\; arDelta &= rac{1}{2} (arepsilon_a - arepsilon_b) \ &arepsilon_+ &= E + arDelta \sqrt{1 + (rac{V}{arDelta})^2} \ &arepsilon_+ &= E - arDelta \sqrt{1 + (rac{V}{arDelta})^2} \end{aligned}$$

混合角:

$$egin{align} an 2 heta &= rac{V}{arDelta}, \ 0 \leqslant heta \leqslant rac{\pi}{4} \ &\Omega &= \sqrt{arDelta^2 + V^2} \ &H \stackrel{H_0}{=} EI + arDelta egin{bmatrix} 1 & an 2 heta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi} \ an 2 heta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & -1 \end{bmatrix} \end{split}$$

$$egin{align} arepsilon_+ &= E + rac{arDelta}{\cos 2 heta} \ &arepsilon_- &= E - rac{arDelta}{\cos 2 heta} \ &egin{bmatrix} arphi_+ \ arphi_- \end{bmatrix} = S egin{bmatrix} \psi_a \ \psi_b \end{bmatrix} \ S &= egin{bmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{\phi}{2}}\cos heta & \mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{\phi}{2}}\sin heta \ -\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rac{\phi}{2}}\sin heta & \mathrm{e}^{\mathrm{i}rac{\phi}{2}}\cos heta \end{bmatrix} \end{split}$$

弱耦合

 $|V| \ll |\Delta|$

$$\ket{arphi_{+}}=\ket{\psi_{a}},\;\;\ket{arphi_{-}}=\ket{\psi_{b}}$$
 $arepsilon_{+}=arepsilon_{a},\;\;arepsilon_{-}=arepsilon_{b}$

强耦合

 $|V|\gg |\varDelta|$

$$|arphi_{+}
angle = rac{1}{2}(|\psi_{a}
angle + |\psi_{b}
angle), \ \ |arphi_{-}
angle = rac{1}{2}(|\psi_{a}
angle - |\psi_{b}
angle)$$

任意时刻态矢展开式:

$$\ket{\psi(t)} = C_a(t)\ket{\psi_a} + C_b(t)$$

一维谐振子

一维谐振子哈密顿量:

$$H=rac{p^2}{2m}+rac{1}{2}m\omega^2x^2$$

升降算符:

$$a=\sqrt{rac{m\omega}{2\hbar}}igg(x+rac{\mathrm{i}}{m\omega}pigg)$$

$$a^\dagger = \sqrt{rac{m\omega}{2\hbar}}igg(x-rac{\mathrm{i}}{m\omega}pigg)$$

升降算符对易关系:

$$[a,a^{\dagger}]=1$$
 $a^{\dagger}a=rac{H}{\hbar\omega}-rac{1}{2}$

定义:

$$N\equiv a^{\dagger}a$$

哈密顿算符可写为:

$$H=\hbar\omega(a^{\dagger}a+rac{1}{2})=\hbar\omega(N+rac{1}{2})$$

哈密顿量与 N 对易关系:

$$[H,N]=0$$

H, N 有共同本征态,

$$N\ket{n}=n\ket{n}$$

 $N 与 a, a^{\dagger}$ 对易关系:

$$[N,a]=-a,\ \ [N,a^\dagger]=a^\dagger$$

降算符 a:

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

升算符 a^{\dagger} :

$$a^\dagger\ket{n}=\sqrt{n+1}\ket{n+1}$$
 $E_n=(n+rac{1}{2})\hbar\omega$

矩阵表示:

$$raket{n'|a|n} = \sqrt{n} raket{n'|n-1} = \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \ raket{n'|a^\dagger|n} = \sqrt{n+1} raket{n'|n+1} = \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1}$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^{\dagger})$$

$$p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(-a + a^{\dagger})$$

$$x |n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}|n-1\rangle + \sqrt{n+1}|n+1\rangle)$$

$$p |n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\sqrt{n+1}|n+1\rangle - \sqrt{n}|n-1\rangle)$$

$$\langle n'|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle n'|a + a^{\dagger}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1})$$

$$\langle n'|p|n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\langle n'|-a + a^{\dagger}|n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\langle -\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}\rangle$$

期望值

$$x^2=rac{\hbar}{2m\omega}(a^2+a^\dagger+a^\dagger a+aa^\dagger) \ p^2=rac{\hbar m\omega}{2}(-a^2-a^{\dagger 2}+a^\dagger a+aa^\dagger)$$

n 本征态下平均值:

$$egin{aligned} \left\langle x
ight
angle_n &= 0\ &\left\langle p
ight
angle_n &= 0\ &\left\langle x^2
ight
angle_n &= (2n+1)rac{\hbar}{2m\omega}\ &\left\langle p^2
ight
angle_n &= (2n+1)rac{m\hbar\omega}{2}\ &(\Delta x)_n(\Delta p)_n &= (n+rac{1}{2})\hbar \end{aligned}$$

海森堡绘景下一维谐振子

$$rac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = rac{1}{\mathrm{i}\hbar}[p,H] = -m\omega^2 x$$
 $rac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = rac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x,H] = rac{p}{m}$

$$rac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -\mathrm{i}\omega a$$
 $rac{\mathrm{d}a^\dagger}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\omega a^\dagger$ $a(t) = a(0)\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ $a^\dagger(t) = a^\dagger(0)\exp(\mathrm{i}\omega t)$ $x(t) = x(0)\cos\omega t + \left[rac{p(0)}{m\omega}\right]\sin\omega t$ $p(t) = -m\omega x(0)\sin\omega t + p(0)\cos\omega t$

相干态

最接近于谐振子经典描述的量子态。

中心力场

哈密顿量:

$$egin{align} H &= rac{p^2}{2m} + V(r) \ L^2 &= r^2 p^2 - (ec{r} \cdot ec{p})^2 + \mathrm{i} \hbar ec{r} \cdot ec{p} \ p^2 &= rac{1}{r^2} [(ec{r} \cdot ec{p}) - \mathrm{i} \hbar ec{r} \cdot ec{p} + L^2] \ ec{r} \cdot ec{p} &= -\mathrm{i} \hbar r rac{\partial}{\partial r} \ \end{split}$$

哈密顿量可写为:

$$H=-rac{\hbar^2}{2m}iggl[rac{\partial^2}{\partial r^2}+rac{2}{r}rac{\partial}{\partial r}-rac{L^2}{\hbar^2 r^2}iggr]+V(r)$$

力学量完全集:

$$\{H,L^2,L_z\}$$

本征函数:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

$$egin{cases} L_z\psi = m\hbar\psi \ L^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi \ -rac{\hbar^2}{2m}igg[rac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + rac{2}{r}rac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - rac{l(l+1)}{r^2}igg]R_{n,l} + V(r)R_{n,l} = ER_{n,l} \end{cases}$$

角动量升降算符

任意角动量 $ec{J}$

$$ec{J} imesec{J}=\mathrm{i}\hbarec{J}$$

可以得到:

$$[J_lpha,J^2]=0, \ \ lpha=x,y,z$$

设 J_z, J^2 的共同本征态为 $|\beta, m\rangle$

$$J^{2}\ket{eta,m}=eta\hbar^{2}\ket{eta,m}$$

$$J_z\ket{eta,m}=m\hbar\ket{eta,m}$$

角动量升降算符:

$$J_+ \equiv J_x + \mathrm{i} J_y$$

$$J_- \equiv J_x - \mathrm{i} J_y$$

可以得到:

$$eta=j(j+1) \ J^2\ket{j,m}=j(j+1)\hbar^2\ket{j,m} \ J_z\ket{j,m}=m\hbar\ket{j,m} \ J_+\ket{j,m}=\hbar\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\ket{j,m+1} \ J_-\ket{j,m}=\hbar\sqrt{(j-m+1)(j+m)}\ket{j,m-1} \ J_\pm\ket{j,m}=\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\ket{j,m\pm1} \ m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$$

可能的 j 为:

$$j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\cdots$$

基本粒子的j都是特定的永不改变的,称为自旋。

电子自旋角动量 $j=rac{1}{2}$

电子的轨道角动量和自旋角动量的耦合

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

中心力场中运动的电子具有自旋轨道耦合能:

$$\xi(r)ec{S}\cdotec{L}=\xi(r)rac{J^2-L^2-S^2}{2}$$

其中,

$$\xi(r) = rac{1}{2m_e^2c^2}rac{1}{r}rac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$$

力学量完全集:

$$\{J^2,J_z,L^2,S^2\}$$

$$J^2, J_z, L^2, S^2$$

设 $|\phi\rangle$ 是 J^2,J_z,L^2,S^2 的共同本征态,

角动量与径向运动无关,

$$\langle ec{n}(heta,arphi)|\phi
angle = c_1\phi_1(heta,arphi)\left|+
ight
angle + c_2\phi_2(heta,arphi)\left|-
ight
angle$$

 $c_1\phi_1$ 是电子位于 θ,φ 方向上且自旋向上的几率振幅。

Zeeman 效应

$$H_1=-ec{\mu}\cdotec{B}$$
 $ec{\mu}=-rac{e}{2m_e}(ec{L}+2ec{S})$ $H_1=rac{eB}{2m_e}(L_z+2S_z)$

力学量完全集:

$$\{L^2, S^2, J^2, J_z, \}$$

含时微扰论

假设系统在 t=0 时刻处于第 i 个能量本征态,则

$$c_n(0) = \delta_{ni}$$

零阶近似:

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

一阶近似:

$$c_n^{(1)}(t)=rac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t'=0}^{t'=t}H_{ni}'(t')\exp(\mathrm{i}\omega_{ni}t')\mathrm{d}t'$$

其中,

$$\omega_{ni}\equivrac{E_{n}-E_{i}}{\hbar}$$

$$c_n(t) = \delta_{ni} + rac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} H'_{ni}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{ni}t') \mathrm{d}t'$$

从初态 i 跃迁到末态 f 的概率 $(f \neq i)$:

$$P_{i
ightarrow f}(t) = |c_f(t)|^2 = \left|rac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t'=0}^{t'=t} H_{fi}'(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{fi}t') \mathrm{d}t'
ight|^2$$

例 1

量子力学体系处于基态 $|0\rangle$,t=0 时加微扰 $H'(t)=F(x)\mathrm{e}^{-t/\tau}$,求 $t\to+\infty$ 后体系处于 $|n\rangle$ 的几率,以及成立条件。

解:

$$P_{0 o n}(t=+\infty) = rac{|F_{n0}|^2}{(E_n-E_0)^2+(\hbar/ au)^2}$$

成立条件:

$$|F_{n0}| \ll |E_n - E_0|$$
或 $rac{\hbar}{ au}$

例 2

平面转子处于基态,其电矩为

$$D_x = D\cos\varphi, \ \ D_y = D\sin\varphi$$

t=0 时,沿 x 方向加电弱场 $\mathscr E$

$$H' = -D\mathscr{E}\cos\varphi$$

求跃迁选择定则,以及 t>0 时的波函数和电矩平均值。

解:

$$H_0=rac{L_z^2}{2I}$$

 H_0 本征能量和本征函数为:

$$E_m=rac{m^2\hbar^2}{2I}, \;\; \psi_m(arphi)=rac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}marphi}, \;\; m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots$$

将 $H'(t) = -D\mathscr{E}\cos\varphi$ 改写为:

$$H'(t) = -\frac{1}{2}D\mathscr{E}[\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)] = -\frac{\sqrt{2\pi}}{2}D\mathscr{E}(\psi_1 + \psi_{-1})$$

$$H'_{m0}(t') = \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi)H'(t')\psi_0(\varphi)d\varphi$$

$$= -\frac{\sqrt{2\pi}}{2}D\mathscr{E}\int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi)(\psi_1 + \psi_{-1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}}d\varphi$$

$$= -\frac{1}{2}D\mathscr{E}(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})$$

$$egin{aligned} P_{0 o m}(t) &= \left|rac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{t'=0}^{t'=t}H_{m0}'(t')\exp(\mathrm{i}\omega_{m0}t')\mathrm{d}t'
ight|^2 \ &= rac{1}{\hbar^2}rac{1}{4}D^2\mathscr{E}^2igg|\int_{t'=0}^{t'=t}(\delta_{m,1}+\delta_{m,-1})\exp(\mathrm{i}\omega_{m0}t')\mathrm{d}t'igg| \end{aligned}$$

只有当m=1或-1时,积分才不为零,因此跃迁选择定则为:

$$\Delta m = \pm 1$$

不为零的矩阵元只有:

$$egin{aligned} H'_{\pm 1,0}(t') &= -rac{1}{2}D\mathscr{E} \ \omega_{\pm 1,0} &= rac{E_{\pm 1} - E_0}{\hbar} = rac{\hbar}{2I} \ C^{(1)}_{\pm 1}(t) &= rac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_0^t H'_{\pm 1,0}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0}t') \mathrm{d}t' \ &= rac{\mathrm{i}D\mathscr{E}}{2\hbar} rac{\exp(\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0}t) - 1}{\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0}} \ &= rac{ID\mathscr{E}}{\hbar^2} [\exp(\mathrm{i}rac{\hbar t}{2I}) - 1] \ \psi(arphi,t) &= \psi_0 + C^{(1)}_1 \psi_1 + C^{(1)}_{-1} \psi_{-1} \ &= - rac{\hbar}{2} D\mathscr{E} \left[\exp(\mathrm{i} \frac{\hbar t}{2I}) - 1 \right] \end{aligned}$$

平均电矩:

$$egin{aligned} D_x + \mathrm{i} D_y &= D \mathrm{e}^{\mathrm{i} arphi} = D \sqrt{2\pi} \psi_1 \ & \langle D_x + \mathrm{i} D_y
angle = \int_0^{2\pi} \psi^* D \sqrt{2\pi} \psi_1 \cdot \psi \mathrm{d} arphi \end{aligned}$$