2022 秋易为老师量子力学 B
习题十一参考解答

刘丰铨　　宋冰睿

2022 年 12 月 14 日

1　第 1 题

分别记 $\hat{\boldsymbol{S}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{S}}_2$ 为电子 1 和电子 2 的自旋算符.

(a) 求算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2$ 的本征值.

(b) 倘若两电子的自旋在 $t = 0$ 时处于 $|\uparrow\downarrow\rangle$，体系的 Hamiltonian 为：

$$\hat{H} = \frac{A}{\hbar}\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2$$

其中 A 为实常数，请写出系统在 $t > 0$ 时的状态.

(c) 接上问，在 t 时刻测量到电子处于 $|\uparrow\downarrow\rangle$ 和 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 的概率各为多少？

解：在本题中，我们记 $\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$，并记 $|s, m_s\rangle$ 为力学量完全集 $\left\{\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{S}_z\right\}$ 的共同本征态，那么有我们所熟知的以下结论：

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \tag{1.1}$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \tag{1.2}$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \tag{1.3}$$

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right) \tag{1.4}$$

由于我们所考虑的 Hilbert 空间是四维的，以上矢量可以组成空间中一组完备正交基.

1.1　1a

我们知道：

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 = \left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2\right)^2 = \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 + \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 + 2\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{1.5}$$

因而：

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 = \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2\right) \tag{1.6}$$

显然，$\left\{\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_2^2\right\}$ 是一组力学量完全集，它们的共同本征态恰为 $|S, m_S\rangle$，因而后者也是算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2$ 的本征态，且有：

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 |1, m_s\rangle = \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2\right)|1, m_S\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left(2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right)|1, m_S\rangle = \frac{\hbar^2}{4}|1, m_S\rangle \tag{1.7}$$

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 |0, 0\rangle = \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2\right)|0, 0\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left(0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right)|0, 0\rangle = -\frac{3\hbar^2}{4}|0, 0\rangle \tag{1.8}$$

因此算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2$ 的本征值分别为 $\frac{\hbar^2}{4}$（三重简并）和 $-\frac{3\hbar^2}{4}$.

1.2 1b

在上小问的讨论中，我们得知，算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2$ 的本征态为 $|S, m_S\rangle$，因而我们首先利用1.3和1.4重新表达 $|\uparrow\downarrow\rangle$：

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 0\rangle + |0, 0\rangle) \tag{1.9}$$

记 $t \geq 0$ 时刻系统处于态 $|\psi(t)\rangle$，则 $|\psi(0)\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$，且有：

$$\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle &= \exp\left(-\frac{\mathrm{i}t\hat{H}}{\hbar}\right)|\psi(0)\rangle \\
&= \exp\left(-\frac{\mathrm{i}At}{\hbar^2}\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2\right)\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 0\rangle + |0, 0\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\exp\left(-\frac{\mathrm{i}At}{\hbar^2}\frac{\hbar^2}{4}\right)|1, 0\rangle + \exp\left(\frac{\mathrm{i}At}{\hbar^2}\frac{3\hbar^2}{4}\right)|0, 0\rangle\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}At}{4}}|1, 0\rangle + \mathrm{e}^{\frac{3\mathrm{i}At}{4}}|0, 0\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}At}{4}}\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + \mathrm{e}^{\frac{3\mathrm{i}At}{4}}\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}At}{4}} + \mathrm{e}^{\frac{3\mathrm{i}At}{4}}\right)|\uparrow\downarrow\rangle + \left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}At}{4}} - \mathrm{e}^{\frac{3\mathrm{i}At}{4}}\right)|\downarrow\uparrow\rangle\right]
\end{aligned} \tag{1.10}$$

1.3 1c

接上小问，测量得到态 $|\uparrow\downarrow\rangle$ 的概率为：

$$P(\uparrow\downarrow) = \frac{1}{4}\left(\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}At}{4}} + \mathrm{e}^{-\frac{3\mathrm{i}At}{4}}\right)\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}At}{4}} + \mathrm{e}^{\frac{3\mathrm{i}At}{4}}\right) = \frac{1 + \cos(At)}{2} = \cos^2\left(\frac{At}{2}\right) \tag{1.11}$$

而测量得到态 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 的概率为0. 考虑到 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的本征态，而 $\langle\uparrow\uparrow|\psi(0)\rangle = 0$，这一结果是合理的.

注：在角动量耦合问题中，弄清每个算符的作用对象是至关重要的. 以本题为例，$\hat{\boldsymbol{S}}_1$ 仅对电子 1 作用，$\hat{\boldsymbol{S}}_2$ 仅对电子 2 作用，且有 $\left[\hat{S}_{1,\alpha}, \hat{S}_{2,\beta}\right] = 0$. 事实上，在较为严格的形式理论下，体系的初态应写为 $|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle$，而算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{S}}_2$ 应分别表示为 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 \otimes \hat{I}_2$ 和 $\hat{I}_1 \otimes \hat{\boldsymbol{S}}_2$. 在现阶段，同学们只需清楚每个算符的作用对象以及作用在不同对象上的算符互不干扰（以及互相对易）即可.

2 第 2 题

考虑 $l=1$ 的轨道角动量与 $s=\frac{1}{2}$ 的自旋耦合，并设 $\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$. 记 $\left|j,m_j\right\rangle$ 为力学量完全集 $\left\{\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{J}_z\right\}$ 的共同本征态. 试在 $j=\frac{3}{2}$ 的子空间内，以 $\left\{\left|j,m_j\right\rangle\right\}$ 为基，写出 $\hat{S}_x$ 的矩阵表示.

解：在前几次作业中我们已经学到，写出 $\hat{S}_x$ 的矩阵表示的一种方法是先分别求出 $\hat{S}_+$ 和 $\hat{S}_-$ 的矩阵表示，而后者一般是容易求出的. 我们知道，$\hat{S}_+$ 和 $\hat{S}_-$ 的矩阵表示在非耦合表象 $|l,m_l;s,m_s\rangle$ 中更易得到，因此我们首先考虑将题目所关心的 $j=\frac{3}{2}$ 子空间中的态 $\left|\frac{3}{2},m_j\right\rangle$ 在非耦合表象下表达. 查 Clebsch-Gordan 系数表中 $j_1=1, j_2=\frac{1}{2}$ 的子表格，得：

$$\begin{cases}\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\left|1,1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}\left|1,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}\left|1,0;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,-1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=\left|1,-1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\end{cases}\tag{2.1}$$

同时：

$$\hat{S}_x\left|\frac{3}{2},m_j\right\rangle=\frac{1}{2}\left(\hat{S}_++\hat{S}_-\right)\left|\frac{3}{2},m_j\right\rangle\tag{2.2}$$

并且如我们在上题附注中所提及的，自旋角动量算符只在表达自旋的 Hilbert 空间中作用而与轨道角动量无关，因此有：

$$\begin{cases}\hat{S}_+\left|1,m_l;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=0\\ \hat{S}_+\left|1,m_l;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\hbar\left|1,m_l;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\\ \hat{S}_-\left|1,m_l;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\hbar\left|1,m_l;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\\ \hat{S}_-\left|1,m_l;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=0\end{cases}\tag{2.3}$$

利用2.1，有：

$$\begin{cases}\hat{S}_x\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|1,1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}\left|1,0;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\left|1,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,-1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|1,-1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\end{cases}\tag{2.4}$$

由是，我们可以得到算符 $\hat{S}_x$ 在基 $\left\{\left|\frac{3}{2}, m_j\right\rangle\right\}$（其中 m_j 由大到小排列）下的矩阵表示：

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

即为所求.

注 1：事实上，我们不难证明：

$$\hat{J}_z \hat{S}_\pm \left|j, m_j\right\rangle = \left(m_j \pm 1\right)\hbar \hat{S}_\pm \left|j, m_j\right\rangle \tag{2.6}$$

过程非常简单，同学们不妨自行尝试. 从上式中，我们知道，$\hat{S}_\pm \left|j, m_j\right\rangle$ 是算符 $\hat{J}_z$ 属于本征值 $\left(m_j \pm 1\right)\hbar$ 的本征态. 然而，从上面的计算我们知道：

$$\hat{S}_- \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \hbar \left|1, 1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \nsim \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{2.7}$$

这是否和我们的结论（蓝字部分）矛盾？答案是否定的. 实际上，同学们可以证得，$\hat{S}_\pm \left|j, m_j\right\rangle$ 不一定为算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 的本征矢量，因此自然不必与 $\left|j, m_j - 1\right\rangle$ 平行. 回归本题的讨论，以上结论的一个作用是，我们可以不经计算而直接说明，在算符 $\hat{S}_x$ 的矩阵元中，只有 $\left\langle j, m_j \pm 1\middle|\hat{S}_x\middle|j, m_j\right\rangle$ 不为 0，从而降低工作量.

注 2：借此机会，我们介绍一种简单的推算 Clebsch-Gordan 系数的方法. 以本题考虑的耦合情况为例，首先，我们找到 j 的最大可能值 $j_{max} = \frac{3}{2}$，那么 $|j_{max}, j_{max}\rangle$ 一定可以表为：

$$|j_{max}, j_{max}\rangle = \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \left|1, 1; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{2.8}$$

在其上作用降算符 $\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_-$，将得到 $|j_{max}, j_{max} - 1\rangle$，即有：

$$\left(\hat{L}_- + \hat{S}_-\right)\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \left(\hat{L}_- + \hat{S}_-\right)\left|1, 1; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\left(\sqrt{2}\left|1, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \left|1, 1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle\right) \sim \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\left|1, 1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \tag{2.9}$$

和 Clebsch-Gordan 系数表所给出的一致. 继续作用，可以得到 $j = \frac{3}{2}$ 的本征子空间中的共 4 个本征态的表达式. 然后，我们可以求得 $j = \frac{1}{2}$ 的本征子空间中的本征态的表达式. 具体地，考虑到 $m_j = \frac{1}{2}$ 的本征子空间维数为 2，同时 $\left\langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\middle|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = 0$，有：

$$\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\left|1, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, 1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \tag{2.10}$$

再将算符 $\hat{J}_-$ 作用其上，可得 $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ 的表达式. 至此为止，我们求出了这一耦合问题中的所有 Clebsch-Gordan 系数. 这一方法可以推广到任意复杂的耦合情形.

3 第 3 题

考虑由三个自旋 $\frac{1}{2}$ 的可区分粒子组成的体系，体系的 Hamiltonian 为：

$$\hat{H} = A\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3\right)$$

其中 A 为实常数.

(a) 求体系能级及简并度.

(b) 记 $\hat{\boldsymbol{S}}_{12} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2, \hat{\boldsymbol{S}}_{123} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3$，写出力学量完全集 $\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2, \left(\hat{S}_{123}\right)_z\right\}$ 的共同本征态.

解：在本题中，我们记 s_i 为算符 $\hat{\boldsymbol{S}}_i$ 对应的量子数，并记 $(m_s)_i$ 为算符 $\left(\hat{\boldsymbol{S}}_i\right)_z$ 对应的量子数.

3.1 3a

我们首先尝试重复第 1 题的处理：

$$\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j = \frac{1}{2}\left[\left(\hat{\boldsymbol{S}}_i + \hat{\boldsymbol{S}}_j\right)^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_i^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_j^2\right] \tag{3.1}$$

将其代入 Hamiltonian 表达式后，我们仍然不易找到切入点. 然而，注意到：

$$\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3\right)^2 = \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 + \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3^2 + 2\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3\right) \tag{3.2}$$

由此有：

$$\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3\right) = \frac{1}{2}\left[\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3\right)^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right] \tag{3.3}$$

将上式代入 Hamiltonian 表达式，得到：

$$\hat{H} = \frac{A}{2}\left[\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3\right)^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right] = \frac{A}{3}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right) \tag{3.4}$$

容易证明，$\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_2^2, \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right\}$ 是一组相容力学量（注意并不是力学量完全集），从而它们的共同本征态（记为 $|s_{123}\rangle$）即是能量本征态. 由于：

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{S}}_i^2 \left|s_{123}\right\rangle = \dfrac{3\hbar^2}{4}\left|s_{123}\right\rangle, \quad (i = 1, 2, 3) \\ \hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2 \left|s_{123}\right\rangle = s_{123}\left(s_{123} + 1\right)\hbar^2 \left|s_{123}\right\rangle \end{cases} \tag{3.5}$$

根据角动量耦合规则，我们知道 s_{123} 的可能值有 $\frac{3}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$，所以体系的能级数为 2，对应的能量分别为：

$$E_1 = \frac{A\hbar^2}{2}\left(\frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - 3 \times \frac{3}{4}\right) = \frac{3A\hbar^2}{4} \tag{3.6}$$

$$E_2 = \frac{A\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 3 \times \frac{3}{4}\right) = -\frac{3A\hbar^2}{4} \tag{3.7}$$

接下来分析能级的简并度. 本问题中，Hilbert 空间是 8 维的（它由三个 2 维的空间做张量积形成，因此维数为这三个低维空间维数之积），而我们现在所选取的相容力学量的本征值并不足以标定 8 个本征态. 但是，我们知道，一个完整的 $s_{123} = \frac{3}{2}$ 的本征子空间的维数为 4，而一个完整的 $s_{123} = \frac{1}{2}$ 的本征子空间的维数为 2. 与此同

时，Hilbert 空间必须分别由正整数个完整的 $s_{123}=\dfrac{3}{2}$ 和 $s_{123}=\dfrac{1}{2}$ 本征子空间组成（不妨分别设为 n 个和 m 个），这也就是说，我们要求：

$$8=4n+2m,\quad n,m\in\mathbb{Z}^+ \tag{3.8}$$

方程的唯一合法解为 $n=1,m=2$. 因此，能量为 E_1 的能级简并度为 $4n=4$，能量为 E_2 的能级简并度为 $2m=4$.

注：必须承认，以上解法有取巧之嫌. 一般而言，要求能级的简并度，我们会想方法找到一组力学量完全集对所有本征态进行标定（事实上，我们在氢原子问题中就利用这种方法，通过引入算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$，标定了各本征态并求得了主量子数为 n 的能级的简并度）. 在本问题中，可以利用下一问给出的 $\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2,\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2,\left(\hat{S}_{123}\right)_z\right\}$ 对本征态进行标定. 具体地，可将它们的本征态记为 $|s_{12},s_{123},(m_s)_{123}\rangle$，则有如下可能组合：

$$\begin{cases} s_{12}=0\ \rightarrow\ s_{123}=\dfrac{1}{2}\ \rightarrow\ (m_s)_{123}=\pm\dfrac{1}{2} \\ s_{12}=1\ \rightarrow \begin{cases} s_{123}=\dfrac{1}{2}\ \rightarrow\ (m_s)_{123}=\pm\dfrac{1}{2} \\ s_{123}=\dfrac{3}{2}\ \rightarrow\ (m_s)_{123}=\pm\dfrac{3}{2},\pm\dfrac{1}{2} \end{cases} \end{cases} \tag{3.9}$$

考虑到能量本征值只与其中 s_{123} 有关，而在这 8 种可能的组合中 $s_{123}=\dfrac{3}{2}$ 和 $s_{123}=\dfrac{1}{2}$ 各出现 4 次，因此两个能级的简并度均为 4. 相较而言，这一解法更加严谨，但要求同学们在没有下一问的提示的情况下找到合适的力学量完全集，思维量相对较大.

3.2 3b

按照题目的要求，我们自然地希望用我们最熟悉的 $\{|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle\}$ 来表示题目所给的力学量完全集的本征态. 根据力学量完全集的形式特点，我们可以将三个电子自旋角动量的耦合看作这样的过程：首先，电子 1 的自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_1$ 和电子 2 的自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_2$ 耦合得到 $\hat{\boldsymbol{S}}_{12}$；然后，电子 1、2 的总自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_{12}$ 作为一个整体，与电子 3 的自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_3$ 耦合，得到 $\hat{\boldsymbol{S}}_{123}$. 对于第一步，我们已在第 1 题指出，如果记耦合得到的态为 $|s_{12},(m_s)_{12}\rangle$，则有：

$$\begin{cases} |1,1\rangle=|\uparrow\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,-1\rangle=|\downarrow\downarrow\rangle \\ |0,0\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases} \tag{3.10}$$

然后，我们执行第二步. 按照上题末尾的讨论，我们知道前两个电子的总自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_{12}$ 与电子 3 的自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}_3$ 耦合将得到三种不同的 $\{s_{12},s_{123}\}$ 本征值组合. 下面记耦合后系统的态为 $\left|s_{12},s_3=\dfrac{1}{2},s_{123},(m_s)_{123}\right\rangle$（同学们如果认为这样写不够直观，可以将 s_{12} 看作 j_1，将 s_3 看作 j_2，并将 s_{123} 看作 j，这会使得问题在形式上回到最一般的角动量耦合情形），有如下讨论：

(1) 倘若 $\{s_{12},s_{123}\}=\left\{0,\dfrac{1}{2}\right\}$，那么有 $|s_{12},s_3,s_{123},(m_s)_{123}\rangle=\left|0,\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$，由于 $j_1=0$，不存在耦合. 在这

种情况下，态矢量可以直接在非耦合表象下表达：

$$\begin{cases} \left|0,\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |0,0\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |0,0\rangle|\uparrow\rangle \\ \left|0,\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |0,0\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |0,0\rangle|\downarrow\rangle \end{cases} \tag{3.11}$$

其中等号右端每一项的第一个 Dirac 右矢规定为 $|s_{12},(m_s)_{12}\rangle$，和3.10等号左端的态一致. 将后者代入上式，有：

$$\begin{cases} \left|0,\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle\right)|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle-|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right) \\ \left|0,\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle\right)|\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle\right) \end{cases} \tag{3.12}$$

这就是力学量完全集 $\left\{\hat{S}_{12}^2,\hat{S}_{123}^2,\left(\hat{S}_{123}\right)_z\right\}$ 记为 $\left|0,\frac{1}{2},\frac{1}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$ 的共同本征态的表达.

(2) 倘若 $\{s_{12},s_{123}\}=\left\{1,\frac{1}{2}\right\}$，那么有 $|s_{12},s_3,s_{123},(m_s)_{123}\rangle=\left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$. 这本质上是 $j_1=1$ 和 $j_2=\frac{1}{2}$ 的耦合，得到的总角动量量子数为 $j=\frac{1}{2}$. 查 Clebsch-Gordan 系数表中 $j_1=1,j_2=\frac{1}{2}$ 的子表格，$j=\frac{1}{2}$ 对应的数据，有：

$$\begin{cases} \left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|1,1\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{1}{3}}|1,0\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|1,0\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{2}{3}}|1,-1\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \end{cases} \tag{3.13}$$

将3.10代入上式，得：

$$\begin{cases} \left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|\uparrow\uparrow\rangle|\downarrow\rangle-\sqrt{\frac{1}{6}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle\right)|\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle-\sqrt{\frac{1}{6}}\left(|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle+|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right) \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle\right)|\downarrow\rangle-\sqrt{\frac{2}{3}}|\downarrow\downarrow\rangle|\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}\left(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle\right)-\sqrt{\frac{2}{3}}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \end{cases} \tag{3.14}$$

这就是力学量完全集 $\left\{\hat{S}_{12}^2,\hat{S}_{123}^2,\left(\hat{S}_{123}\right)_z\right\}$ 记为 $\left|1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$ 的共同本征态的表达.

(3) 倘若 $\{s_{12},s_{123}\}=\left\{1,\frac{3}{2}\right\}$，那么有 $|s_{12},s_3,s_{123},(m_s)_{123}\rangle=\left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$. 这本质上是 $j_1=1$ 和 $j_2=\frac{1}{2}$ 的耦合，得到的总角动量量子数为 $j=\frac{3}{2}$. 查 Clebsch-Gordan 系数表中 $j_1=1,j_2=\frac{1}{2}$ 的子表格，$j=\frac{3}{2}$ 对应的数据，有：

$$\begin{cases} \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = |1,1\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|1,1\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|1,0\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|1,0\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}|1,-1\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = |1,-1\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \end{cases} \tag{3.15}$$

将3.10代入上式，得：

$$\begin{cases} \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle|\uparrow\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|\uparrow\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)|\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}(|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle+|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)|\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|\downarrow\downarrow\rangle|\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle) + \sqrt{\frac{1}{3}}|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\ \left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle|\downarrow\rangle = |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \tag{3.16}$$

这就是力学量完全集 $\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2, \left(\hat{S}_{123}\right)_z\right\}$ 记为 $\left|1,\frac{1}{2},\frac{3}{2},(m_s)_{123}\right\rangle$ 的共同本征态的表达.

至此，对三种情况的讨论结束，3.12, 3.14, 3.16即为所求力学量完全集共同本征态的表达.

4 第 4 题

设一维体系的 Hamiltonian 为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2 + \alpha\hat{x}^3$$

且 α 非常小，ω 为实常数.

(a) 请根据非简并定态微扰论求体系基态波函数（精确到一阶修正）和基态能量（精确到二阶修正）.

(b) 求体系第 n 个能级的能量（精确到二阶修正）.

解：依题意，考虑到我们已经较为熟悉一维谐振子的量子力学解以及 α 非常小，我们将 Hamiltonian 表达式中的前两项选为主要项，而将最后一项选为微扰项，即：

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2 \tag{4.1}$$

$$\hat{V} = \alpha\hat{x}^3 \tag{4.2}$$

并且根据升降算符的定义，我们有：

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \tag{4.3}$$

同时，我们记 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$，并记其本征值为 n 的本征态为 $\left|n^{(0)}\right\rangle$，那么：

$$\hat{H}_0\left|n^{(0)}\right\rangle = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{4.4}$$

以上都是一维谐振子的常用结论，同学们现在应已熟知.

记 $\left|n^{(0)}\right\rangle$ 的一阶修正为 $\left|n^{(1)}\right\rangle$，那么非简并定态微扰论给出：

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{m\neq n,\, m\in\mathbb{N}} \frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left|m^{(0)}\right\rangle = \sum_{m\neq n,\, m\in\mathbb{N}} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left|m^{(0)}\right\rangle \tag{4.5}$$

分别记能量的一阶、二阶修正为 $E_n^{(1)}$ 和 $E_n^{(2)}$，那么非简并定态微扰论给出：

$$E_n^{(1)} = \left\langle n^{(0)} \,\middle|\, \hat{V} \,\middle|\, n^{(0)} \right\rangle = V_{nn} \tag{4.6}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n,\, m\in\mathbb{N}} \frac{\left|\left\langle m^{(0)} \,\middle|\, \hat{V} \,\middle|\, n^{(0)} \right\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m\neq n,\, m\in\mathbb{N}} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{4.7}$$

我们看到，以上三个表达式均与 $\hat{V}$ 的矩阵元有关. 为了进一步求解，我们首先计算 $\hat{V}\left|n^{(0)}\right\rangle$. 对于 $n \geq 3$，有：

$$\begin{aligned}
\hat{V}\left|n^{(0)}\right\rangle &= \alpha\hat{x}^3\left|n^{(0)}\right\rangle = \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)^3\left|n^{(0)}\right\rangle \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)^2\left[\sqrt{n+1}\left|(n+1)^{(0)}\right\rangle + \sqrt{n}\left|(n-1)^{(0)}\right\rangle\right] \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)\left[\sqrt{(n+2)(n+1)}\left|(n+2)^{(0)}\right\rangle + (2n+1)\left|n^{(0)}\right\rangle + \sqrt{n(n-1)}\left|(n-2)^{(0)}\right\rangle\right] \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\sqrt{(n+3)(n+2)(n+1)}\left|(n+3)^{(0)}\right\rangle + 3(n+1)\sqrt{n+1}\left|(n+1)^{(0)}\right\rangle\right. \\
&\qquad \left. + 3n\sqrt{n}\left|(n-1)^{(0)}\right\rangle + \sqrt{n(n-1)(n-2)}\left|(n-3)^{(0)}\right\rangle\right]
\end{aligned} \tag{4.8}$$

其中已经利用：

$$\begin{cases} \hat{a}^\dagger\left|n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{n+1}\left|(n+1)^{(0)}\right\rangle \\ \hat{a}\left|n^{(0)}\right\rangle = \sqrt{n}\left|(n-1)^{(0)}\right\rangle \end{cases} \tag{4.9}$$

因此，根据能量本征态的正交性，我们有：

$$\begin{aligned}
V_{mn} &= \left\langle m^{(0)} \,\middle|\, \hat{V} \,\middle|\, n^{(0)} \right\rangle \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\sqrt{(n+3)(n+2)(n+1)}\,\delta_{m,n+3} + 3(n+1)\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}\right. \\
&\qquad \left. + 3n\sqrt{n}\,\delta_{m,n-1} + \sqrt{n(n-1)(n-2)}\,\delta_{m,n-3}\right]
\end{aligned} \tag{4.10}$$

由此我们知道 $E_n^{(1)} = V_{nn} = 0$ 对任意的 $n \geq 3$ 成立.

4.1 4a

特别地，对于基态 $n = 0$，仍然可以利用4.10（注：事实上该式对 $n < 3$ 也适用. 其合理性在于，假设 $\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)^3$ 展开得到的八项中的某一项作用在 $\left|n^{(0)}\right\rangle$ 上得到零矢量，它对4.10表达式将没有贡献. 我们在推导4.10时，将八项的作用结果都整合在了最终的表达式中，其中某一或某些项的贡献为零，对结果将没有影响.），得：

$$V_{m0} = \alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\sqrt{6}\,\delta_{m,3} + 3\,\delta_{m,1} + 0\,\delta_{m,-1} + 0\,\delta_{m,-3}\right) \tag{4.11}$$

我们可以看到后两项系数为零，这也一定程度上为前文的合理性分析提供了支持. 由此易知 $V_{00}=0$，基态能量一阶修正为零. 同时，利用4.4，基态的一阶修正为：

$$\begin{aligned}\left|0^{(1)}\right\rangle &= \sum_{m\neq 0,\, m\in\mathbb{N}} \frac{V_{m0}}{-m\hbar\omega}\left|m^{(0)}\right\rangle = -\alpha\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{3}{\hbar\omega}\left|1^{(0)}\right\rangle + \frac{\sqrt{6}}{3\hbar\omega}\left|3^{(0)}\right\rangle\right) \\ &= -\frac{3\sqrt{2}\alpha}{4\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left|1^{(0)}\right\rangle - \frac{\sqrt{3}\alpha}{6\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left|3^{(0)}\right\rangle\end{aligned} \tag{4.12}$$

记 $\left\langle x \middle| n^{(0)}\right\rangle = \psi_n^{(0)}(x)$，有基态波函数精确到一阶修正的表达式：

$$\psi_0(x) \approx \psi_0^{(0)}(x) + \psi_0^{(1)}(x) = \psi_0^{(0)}(x) - \frac{3\sqrt{2}\alpha}{4\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\psi_1^{(0)}(x) - \frac{\sqrt{3}\alpha}{6\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\psi_3^{(0)}(x) \tag{4.13}$$

而利用4.7，基态能量的二阶修正为：

$$E_0^{(2)} = \sum_{m\neq 0,\, m\in\mathbb{N}} \frac{|V_{m0}|^2}{-m\hbar\omega} = -\alpha^2\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^3\left(\frac{2}{\hbar\omega}+\frac{9}{\hbar\omega}\right) = -\frac{11\alpha^2\hbar^2}{8\mu^3\omega^4} \tag{4.14}$$

因此基态能量精确到二阶修正的表达式为：

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = \frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{11\alpha^2\hbar^2}{8\mu^3\omega^4} \tag{4.15}$$

以上即为所求.

4.2 4b

我们已经在前文中指出，4.10对 $n<3$ 的情形也适用. 在其基础上，由4.6可以分别得到任意能级能量的一阶修正：

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = 0 \tag{4.16}$$

而由4.7可以分别得到任意能级能量的二阶修正：

$$\begin{aligned}E_n^{(2)} &= \sum_{m\neq n,\, m\in\mathbb{N}} \frac{|V_{mn}|^2}{(n-m)\hbar\omega} \\ &= \alpha^2\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^3\left(-\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{3\hbar\omega} - \frac{9(n+1)^3}{\hbar\omega} + \frac{9n^3}{\hbar\omega} + \frac{n(n-1)(n-2)}{3\hbar\omega}\right) \\ &= -\frac{\alpha^2\hbar^2}{8\mu^3\omega^4}\left(30n^2+30n+11\right)\end{aligned} \tag{4.17}$$

因此任意能级能量精确到二阶修正的表达式为：

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\alpha^2\hbar^2}{8\mu^3\omega^4}\left(30n^2+30n+11\right) \tag{4.18}$$

即为所求.