2022 秋量子力学 B
参考习题集

课程主讲老师：易为　教授
助教：刘丰铨，宋冰睿

2023 年 2 月 20 日

说明：本习题集供同学们寒假期间及备考期末考试时参考，同学们可以根据自身情况，以自愿为原则，有选择性地完成. 倘若在做题过程中遇到困难，欢迎随时和助教讨论. 本习题集的完成情况与平时成绩以及总评均无关联.

1. 设 $|l,m\rangle$ 为力学量完全集 $\left\{\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_z\right\}$ 的共同本征态，其中 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\hat{L}_z$ 分别为轨道角动量算符及其在 z 方向上的分量，l, m 为相应的量子数. 考虑 $l = 1$ 的子空间：

(a) 请写出 $\hat{L}_x^2$ 在此子空间内的矩阵表示，并注明所用的基.

(b) 倘若在 $|l = 1, m = 1\rangle$ 态上对力学量 L_x^2 做测量，求可能的测值和相应的概率.

(c) 求 $\left\langle l = 1, m = 1 \middle| \hat{L}_x^2 \middle| l = 1, m = 1\right\rangle$.

解：本题的部分结论来源于第九次作业第 3 题.

(a) 根据第九次作业第 3 题前三小问的结果，取 $\{|1, m_z\rangle\}$（其中 m_z 从大到小排列，此后如无特别说明，均遵照这一约定进行排列）为基，有矩阵表示：

$$L_x^2 = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1}$$

即为所求.（亦可直接以算符 $\hat{L}_x$ 的本征态为基，得到对角的矩阵表示.）

(b) 在上题所选基下，$|1, m_z = 1\rangle$ 的矩阵表示为：

$$|1, m_z = 1\rangle \xrightarrow{(\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_z)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

而由第九次作业第 3 题第 5 小问求得的表象变换矩阵 S，我们有 $|1, m_z = 1\rangle$ 在以 $\{|1, m_x\rangle\}$ 为基的表象下的矩阵表示：

$$|1, m_z = 1\rangle \xrightarrow{(\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_x)} S \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \tag{3}$$

亦即：

$$|1, m_z = 1\rangle = \frac{1}{2}|1, m_x = 1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|1, m_x = 0\rangle + \frac{1}{2}|1, m_x = -1\rangle \tag{4}$$

因此力学量 L_x^2 的可能测量值分别为 $\hbar^2, 0$，测得概率各为 $\frac{1}{2}$.

(c) 所求即为力学量 L_x^2 在态 $|1, m_z = 1\rangle$ 下的统计平均值. 利用上一小问的结论，我们立即有：

$$\left\langle l = 1, m_z = 1 \middle| \hat{L}_x^2 \middle| l = 1, m_z = 1 \right\rangle = \frac{1}{2} \times \hbar^2 + \frac{1}{2} \times 0 = \frac{\hbar^2}{2} \tag{5}$$

即为所求.

2. 对两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子组成的体系，定义算符 $\hat{P} = \frac{1}{2}\left(\hat{I} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2\right)$.

(a) 求 $\hat{P}$ 的本征值和本征态.

(b) 求 $\hat{P}|\uparrow\downarrow\rangle$ 和 $\hat{P}|\downarrow\uparrow\rangle$.

(c) 证明：$\hat{P}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\hat{P} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$.

解：在本题求解过程中，我们约定粒子可分辨.

(a) 欲求本征态，我们首先希望找到用于标定本征态的力学量完全集. 利用常规处理思路，我们将表达式 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 替换为：

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2 = \frac{1}{2}\left[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2)^2 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2^2\right] \tag{6}$$

因此，我们有：

$$\hat{P} = \frac{1}{2}\hat{I} + \frac{1}{4}\left[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2)^2 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2^2\right] \tag{7}$$

记 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2 = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_t$，不难得知，$\left\{\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1^2, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2^2, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_t^2, \hat{\sigma}_{t,z}\right\}$ 是一组力学量完全集，不妨以 $|s, m_s\rangle$ 标定其共同本征态（注意到 $\hat{\boldsymbol{S}}_i = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i, i = 1, 2$，立即有 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1^2$ 和 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2^2$ 的本征值必为 3，不将其加入本征态的标定中将不会导致信息的缺失），不难看到它也是 $\hat{P}$ 的本征态. 按照角动量耦合的基本规则，我们知道，s 的取值只能为 0 或 1. 而：

$$\hat{P}|s = 1, m_s\rangle = \left[\frac{1}{2}\hat{I} + \frac{1}{4}(8 - 3 - 3)\hat{I}\right]|s = 1, m_s\rangle = |s = 1, m_s\rangle \tag{8}$$

$$\hat{P}|s = 0, 0\rangle = \left[\frac{1}{2}\hat{I} + \frac{1}{4}(0 - 3 - 3)\hat{I}\right]|s = 0, 0\rangle = -|s = 0, 0\rangle \tag{9}$$

因此，$\hat{P}$ 的本征值分别为 1（三重简并）和 -1，对应的本征态分别为 $|1, m_s\rangle$ 和 $|0, 0\rangle$.

(b) 我们知道：

$$|s = 1, m_s = 0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{10}$$

$$|s = 0, m_s = 0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{11}$$

因而：

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(|s=1,m_s=0\rangle + |s=0,m_s=0\rangle\right) \tag{12}$$
$$|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(|s=1,m_s=0\rangle - |s=0,m_s=0\rangle\right) \tag{13}$$

故：

$$\hat{P}|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}\hat{P}\left(|s=1,m_s=0\rangle + |s=0,m_s=0\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(|s=1,m_s=0\rangle - |s=0,m_s=0\rangle\right) = |\downarrow\uparrow\rangle \tag{14}$$
$$\hat{P}|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}\hat{P}\left(|s=1,m_s=0\rangle - |s=0,m_s=0\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(|s=1,m_s=0\rangle + |s=0,m_s=0\rangle\right) = |\uparrow\downarrow\rangle \tag{15}$$

即为所求.

(c) 容易求得：

$$\hat{P}|\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \tag{16}$$
$$\hat{P}|\downarrow\downarrow\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \tag{17}$$

结合上一小问结论，可以将算符 $\hat{P}$ 的效果视为交换两个粒子的自旋状态. 我们知道，$\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$ 是我们考虑的 Hilbert 空间中的一组完备基. 因此，要证明 $\hat{P}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\hat{P} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$，只需证明它们在这组基下的矩阵元相等. 事实上，我们有：

$$\left\langle\uparrow\downarrow\middle|\hat{P}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\hat{P}\middle|\downarrow\uparrow\right\rangle = \langle\downarrow\uparrow|\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1|\uparrow\downarrow\rangle = \langle\uparrow\downarrow|\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2|\downarrow\uparrow\rangle \tag{18}$$

后一个等号成立的出发点是 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1$ 仅作用在第一个粒子上而 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 仅作用在第二个粒子上，因此倘若交换两个粒子的状态并把 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1$ 替换为 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$，表达式的值将不会改变. 在以上讨论过程中，我们只利用了算符 $\hat{P}$ 的自旋交换性质，因此以上结论可以推广至我们所选择的基下的所有矩阵元，故：

$$\hat{P}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\hat{P} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2 \tag{19}$$

即为欲证结论.

3. 考虑 $l=1$ 的轨道角动量与 $s=\dfrac{1}{2}$ 的自旋角动量耦合，得 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$，$\left|j,m_j\right\rangle$ 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.

(a) 求以 $\left\{\left|j,m_j\right\rangle\right\}$ 为基的耦合表象对应的 $l=1, s=\dfrac{1}{2}$ 的子空间维度.

(b) 已知耦合表象与非耦合表象间态的关系为：

$$\left|j=\frac{3}{2},m_j\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{m_j}{3}}\left|m_l=m_j+\frac{1}{2},m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}+\frac{m_j}{3}}\left|m_l=m_j-\frac{1}{2},m_s=\frac{1}{2}\right\rangle$$
$$\left|j=\frac{1}{2},m_j\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}+\frac{m_j}{3}}\left|m_l=m_j+\frac{1}{2},m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{m_j}{3}}\left|m_l=m_j-\frac{1}{2},m_s=\frac{1}{2}\right\rangle$$

其中 m_j, m_l, m_s 分别为 $\hat{J}_z, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的量子数，求 $\left\langle j,m_j\middle|\hat{S}_z\middle|j,m_j\right\rangle$.

(c) 在 (a) 的子空间内以耦合表象为基，写出 $\hat{S}_x$ 的矩阵表示.

(d) 倘若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 再与 $I=\dfrac{3}{2}$ 的核自旋角动量耦合，得 $\hat{\boldsymbol{F}}=\hat{\boldsymbol{J}}+\hat{\boldsymbol{I}}$，求新的耦合表象在本问题框架下对应的子空间维数，并分别求出总角动量 $\hat{\boldsymbol{F}}$ 对应的量子数 F 的可能取值以及它们各自对应的子空间维度.

解：

(a) 依题意，按照角动量耦合规则，j 的可能取值为 $\dfrac{1}{2}$ 和 $\dfrac{3}{2}$，对应的子空间维数分别为 2 和 4，因此 $l=1, s=\dfrac{1}{2}$ 的子空间维度为 6.

(b) 根据基的正交归一性以及题给耦合表象和非耦合表象间态的关系，我们有：

$$\left\langle\frac{3}{2},m_j\middle|\hat{S}_z\middle|\frac{3}{2},m_j\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left[-\left(\frac{1}{2}-\frac{m_j}{3}\right)+\left(\frac{1}{2}+\frac{m_j}{3}\right)\right]=\frac{m_j}{3}\hbar \tag{20}$$

$$\left\langle\frac{1}{2},m_j\middle|\hat{S}_z\middle|\frac{1}{2},m_j\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left[-\left(\frac{1}{2}+\frac{m_j}{3}\right)+\left(\frac{1}{2}-\frac{m_j}{3}\right)\right]=-\frac{m_j}{3}\hbar \tag{21}$$

(c) 根据上一小问的条件，我们有：

$$\begin{cases}\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\left|m_l=1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=0,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=0,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=-1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=\left|m_l=-1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=0,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=0,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=-1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\end{cases} \tag{22}$$

以及算符 $\hat{S}_x$ 的作用结果：

$$\begin{cases}\hat{S}_x\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|m_l=1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=0,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=-1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=0,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ \hat{S}_x\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|m_l=-1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\\ \hat{S}_x\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(-\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=0,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=1,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ \hat{S}_x\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left(-\sqrt{\frac{2}{3}}\left|m_l=-1,m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|m_l=0,m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\right)\end{cases} \tag{23}$$

在此基础上，我们可以得到算符 $\hat{S}_x$ 在以如上顺序排列的基下的矩阵表示：

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \frac{2}{3} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & -\frac{1}{3} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \end{pmatrix} \tag{24}$$

本小问可视作第十一次作业第 2 题的拓展.

(d) 根据角动量耦合规则，可给出下表（其中右侧最后一列是对应子空间的维数，即 $2F+1$）：

$$J = \frac{3}{2} \rightarrow \begin{cases} F = 3 \rightarrow 7 \\ F = 2 \rightarrow 5 \\ F = 1 \rightarrow 3 \\ F = 0 \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$J = \frac{1}{2} \rightarrow \begin{cases} F = 2 \rightarrow 5 \\ F = 1 \rightarrow 3 \end{cases}$$

在新的耦合表象下子空间的总维数为 24.

4. 考虑 $l = 2$ 的轨道角动量与 $s = \frac{1}{2}$ 的自旋角动量耦合，得 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$，$\left|j, m_j\right\rangle$ 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.

(a) 求以 $\left\{\left|j, m_j\right\rangle\right\}$ 为基的耦合表象对应的 $l = 2, s = \frac{1}{2}$ 的子空间维度.

(b) 倘若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 再与 $I = \frac{3}{2}$ 的核自旋角动量耦合，得 $\hat{\boldsymbol{F}} = \hat{\boldsymbol{J}} + \hat{\boldsymbol{I}}$，求新的耦合表象在本问题框架下对应的子空间维数，并分别求出总角动量 $\hat{\boldsymbol{F}}$ 对应的量子数 F 的可能取值以及它们各自对应的子空间维度.

解：本题求解思路和上题完全一致，因此略去过程直接给出答案：(a) 10. (b) 总维数为 40. 如下表：

$$J = \frac{5}{2} \rightarrow \begin{cases} F = 4 \rightarrow 9 \\ F = 3 \rightarrow 7 \\ F = 2 \rightarrow 5 \\ F = 1 \rightarrow 3 \end{cases}$$

$$J = \frac{3}{2} \rightarrow \begin{cases} F = 3 \rightarrow 7 \\ F = 2 \rightarrow 5 \\ F = 1 \rightarrow 3 \\ F = 0 \rightarrow 1 \end{cases}$$

5. 考虑由三个可分辨自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子构成的体系，其 Hamiltonian 算符为：

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

其中 A, B 均为实常数. 求体系能级及简并度.

解：本题同第十一次作业第 3 题相似. 首先，我们注意到题给 Hamiltonian 等号右边第二个括号内的项不易进行处理. 因此，我们首先将 $\hat{H}$ 改写为：

$$\hat{H} = (A - B)\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + B\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3\right) \tag{25}$$

进而，记 $\hat{\boldsymbol{S}}_{123} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_3, \hat{\boldsymbol{S}}_{12} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$，有：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{A - B}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2\right) + \frac{B}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right) \\ &= \frac{A - B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2 + \frac{B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2 - \frac{A}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \frac{A}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \frac{B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_3^2\end{aligned} \tag{26}$$

此时，我们注意到，$\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_2^2, \hat{\boldsymbol{S}}_3^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2\right\}$ 是一组对易力学量算符，从而它们与 $\hat{H}$ 也对易. 同时，我们知道，对于以上力学量算符的共同本征态（不妨记为 $|s_{12}, s_{123}\rangle$. 我们也可以将 s_{12}, s_{123} 称为体系的"好量子数"），$\hat{\boldsymbol{S}}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_2^2, \hat{\boldsymbol{S}}_3^2$ 的本征值一定为 $\frac{3\hbar^2}{4}$，故有：

$$\begin{aligned}\hat{H}\,|s_{12}, s_{123}\rangle &= \left(\frac{A - B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_{12}^2 + \frac{B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_{123}^2 - \frac{A}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \frac{A}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \frac{B}{2}\hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right)|s_{12}, s_{123}\rangle \\ &= \left[\frac{A - B}{2}s_{12}\,(s_{12} + 1)\,\hbar^2 + \frac{B}{2}s_{123}\,(s_{123} + 1)\,\hbar^2 - \frac{3A\hbar^2}{4} - \frac{3B\hbar^2}{8}\right]|s_{12}, s_{123}\rangle \\ &= \left[\frac{A - B}{2}s_{12}\,(s_{12} + 1) + \frac{B}{2}s_{123}\,(s_{123} + 1) - \frac{3A}{4} - \frac{3B}{8}\right]\hbar^2\,|s_{12}, s_{123}\rangle\end{aligned} \tag{27}$$

其中有以下三种可能的 $\{s_{12}, s_{123}\}$ 取值组合：

$$\{s_{12}, s_{123}\} = \left\{1, \frac{3}{2}\right\} \rightarrow \hat{H}\left|1, \frac{3}{2}\right\rangle = \left(\frac{1}{4}A + \frac{1}{2}B\right)\hbar^2\left|1, \frac{3}{2}\right\rangle \tag{28}$$

$$\{s_{12}, s_{123}\} = \left\{1, \frac{1}{2}\right\} \rightarrow \hat{H}\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle = \left(\frac{1}{4}A - B\right)\hbar^2\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{29}$$

$$\{s_{12}, s_{123}\} = \left\{0, \frac{1}{2}\right\} \rightarrow \hat{H}\left|0, \frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{4}A\hbar^2\left|0, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{30}$$

因此，当 $A \neq B$ 时，体系有三个能级，能量分别为 $\left(\frac{1}{4}A + \frac{1}{2}B\right)\hbar^2, \left(\frac{1}{4}A - B\right)\hbar^2, -\frac{3}{4}A\hbar^2$，简并度分别为 $4, 2, 2$；当 $A = B$ 时，体系与第十一次作业第 3 题给出的完全相同，有两个能级，能量分别为 $-\frac{3}{4}A\hbar^2$ 和 $\frac{3}{4}A\hbar^2$，简并度均为 4.

（注：请同学们注意，本题不宜将每个 $\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j$ 都表达为 $\frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{ij}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_i^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_j^2\right)$ 的形式后处理，这是因为 $\hat{\boldsymbol{S}}_{ij}$ 与 $\hat{\boldsymbol{S}}_{jk}$ 不对易，不存在完备的共同本征态集合，而这将使我们无法在其基础上计算能级.）

6. 考虑由四个可分辨自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子构成的体系，其 Hamiltonian 算符为：

$$\hat{H} = J\left(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_3 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_4 + \hat{\boldsymbol{S}}_4 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_1\right)$$

其中 J 为正数. 请选取一组合适的相容力学量，并：

(a) 求出体系能级及简并度.

(b) 给出基态在非耦合表象下的表达式（即表达为形如 $|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ 的态的线性组合）. 倘若粒子为磁偶极子，系统将体现出反铁磁性，请根据本小问的讨论解释该现象.

解：首先，利用和上问相似的处理程式，我们有：

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 + \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 + \hat{\boldsymbol{S}}_3 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_4 + \hat{\boldsymbol{S}}_4 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_1 &= \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{1234}^2 - \sum_{i=1}^{4} \hat{\boldsymbol{S}}_i^2\right) - \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_3 - \hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_4 \\
&= \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{1234}^2 - \sum_{i=1}^{4} \hat{\boldsymbol{S}}_i^2\right) - \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{13}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_3^2\right) - \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{24}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_2^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_4^2\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{1234}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_{13}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_{24}^2\right)
\end{aligned} \tag{31}$$

那么：

$$\hat{H} = \frac{J}{2}\left(\hat{\boldsymbol{S}}_{1234}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_{13}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}_{24}^2\right) \tag{32}$$

不难验证，$\left\{\hat{\boldsymbol{S}}_{1234}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{13}^2, \hat{\boldsymbol{S}}_{24}^2, \hat{H}\right\}$ 是一组相容力学量，它们的共同本征态可以用 $|s_{13}, s_{24}, s_{1234}\rangle$ 表示，后者满足：

$$\hat{H}\,|s_{13}, s_{24}, s_{1234}\rangle = \frac{J}{2}\left[s_{1234}\left(s_{1234}+1\right) - s_{13}\left(s_{13}+1\right) - s_{24}\left(s_{24}+1\right)\right]\hbar^2\,|s_{13}, s_{24}, s_{1234}\rangle \tag{33}$$

我们可以将总自旋角动量 $\boldsymbol{S}_{1234}$ 看作 $\boldsymbol{S}_{13}$ 和 $\boldsymbol{S}_{24}$ 的耦合.

(a) 在以上讨论的基础上，我们可以轻松地计算体系能级和简并度，如下表：

$$\begin{aligned}
&\{s_{13}, s_{24}\} = \{1, 1\} \rightarrow \begin{cases} s_{1234} = 2 \rightarrow E = J\hbar^2, & f = 5 \\ s_{1234} = 1 \rightarrow E = -J\hbar^2, & f = 3 \\ s_{1234} = 0 \rightarrow E = -2J\hbar^2, & f = 1 \end{cases} \\
&\{s_{13}, s_{24}\} = \{1, 0\} \rightarrow s_{1234} = 1 \rightarrow E = 0, \quad f = 3 \\
&\{s_{13}, s_{24}\} = \{0, 1\} \rightarrow s_{1234} = 1 \rightarrow E = 0, \quad f = 3 \\
&\{s_{13}, s_{24}\} = \{0, 0\} \rightarrow s_{1234} = 0 \rightarrow E = 0, \quad f = 1
\end{aligned}$$

综上所述，体系共有四个能级，能量分别为 $J\hbar^2, 0, -J\hbar^2, -2J\hbar^2$，简并度分别为 $5, 7, 3, 1$.

(b) 由 (a) 中结论，由 J 为正数，有基态能量为 $-2J\hbar^2$，基态态矢量为 $|s_{13} = 1, s_{24} = 1, s_{1234} = 0\rangle$. 接下来，我们求它在非耦合表象下的表达. 直接处理四角动量耦合问题较为复杂，作为替代，我们将其拆分为两步. 首先，我们可以将 $\left|s_{13} = 1, s_{24} = 1, s_{1234} = 0, m_{s,1234} = 0\right\rangle$ 表达为 $\left|s_{13} = 1, m_{s,13}; s_{24} = 1, m_{s,24}\right\rangle$ 的线性组合的形式. 查 CG 系数表中 1×1 的子表，得：

$$\left|s_{13} = 1, s_{24} = 1, s_{1234} = 0, m_{s,1234} = 0\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1, 1; 1, -1\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1, 0; 1, 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1, -1; 1, 1\rangle \tag{34}$$

然后，根据 (10) 和：

$$|s=1,m_s=1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \tag{35}$$

$$|s=1,m_s=-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \tag{36}$$

可将 $\left|s_{13}=1,s_{24}=1,s_{1234}=0,m_{s,1234}=0\right\rangle$ 完全在非耦合表象下展开，整理得到：

$$\left|s_{13}=1,s_{24}=1,s_{1234}=0,m_{s,1234}=0\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\sqrt{3}}{6}\left(|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right) + \sqrt{\frac{1}{3}}|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \tag{37}$$

即为所求，其中每个 Dirac 右矢中的四个箭头依次表示四个粒子的自旋状态. 当粒子均为磁偶极子时，由于基态下系统总自旋角动量为零，故基态下系统磁矩为零. 因此，材料宏观净磁矩较小（当环境温度为趋于 0K 时趋于零），表现出反铁磁性. （注意：这仅是反铁磁性现象的较为简单和片面的解释. ）

7. 一个自旋为 1 的粒子的 Hamiltonian 算符为：

$$\hat{H} = A\hat{S}_z^2 + B\left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right)$$

其中 A,B 均为实常数. 求体系的能量本征值以及相应的能量本征态.

解：我们在以 $\{|s=1,m_s\rangle\}$ 为基（其中 m_s 是算符 $\hat{S}_z$ 对应的量子数）的表象下处理本问题. 第九次作业第 3 题第二问给出，在这一表象下，算符 $\hat{S}_x$ 和算符 $\hat{S}_y$ 的矩阵表示分别为：

$$S_x = \frac{1}{2}(L_+ - L_-) = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix} \tag{38}$$

$$S_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}(L_+ - L_-) = \frac{\sqrt{2}}{2}\mathrm{i}\hbar\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & -1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix} \tag{39}$$

因此，有：

$$S_x^2 = \frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 2 & 0\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{40}$$

$$S_y^2 = \frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 & -1\\ 0 & 2 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{41}$$

因此 Hamiltonian 算符 $\hat{H}$ 在我们所选取的表象下的矩阵表示为：

$$\hat{H} = A\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} + \frac{B\hbar^2}{2}\left[\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 2 & 0\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}1 & 0 & -1\\ 0 & 2 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}\right] = \hbar^2\begin{pmatrix}A & 0 & B\\ 0 & 0 & 0\\ B & 0 & A\end{pmatrix} \tag{42}$$

对角化程式给出如下的能量本征值及对应的本征矢量：

$$E_1 = (A+B)\hbar^2, \qquad |E_1\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|1,1\rangle + |1,-1\rangle) \tag{43}$$

$$E_2 = (A-B)\hbar^2, \qquad |E_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|1,1\rangle - |1,-1\rangle) \tag{44}$$

$$E_3 = 0, \qquad |E_3\rangle = |1,0\rangle \tag{45}$$

即为所求.

8. 已知 ^{171}Yb 原子核自旋为 $I=\frac{1}{2}$，分别写出其基态 6s^2 及第一激发态 6s6p 所有可能的光谱项及超精细结构能级（选用合适的量子数进行标定）.

解：我们首先简要回顾原子物理课程中给出的谱项记法：

$$^{2s+1}L_j$$

其中 s 为组态的自旋量子数，$2s+1$ 为组态的多重数即可能的自旋状态数，L 为组态的轨道角动量子数对应的大写字母，j 为组态的总角动量量子数. (1) 对于基态 6s^2，Pauli 不相容原理要求两电子的自旋磁量子数相异，因此两电子只能构成自旋单重态，$s=0$. 同时，由于 s 轨道的轨道角动量量子数为 0，故有 6s^2 的谱项：

$$^1S_0 \tag{46}$$

相应地，根据角动量耦合规则，有 $F=\frac{1}{2}$，所得超精细能级可用：

$$^1S_0, \quad F=\frac{1}{2} \tag{47}$$

表示，这相当于使用量子数 L,S,J,F 对其进行了标定.
(2) 对于第一激发态 6s6p，电子自旋取向没有约束，因此 s 的取值可以为 0 或 1，故有 6s6p 的可能谱项：

$$^3P_{2,1,0},\ ^1P_1 \tag{48}$$

相应地，根据角动量耦合规则，有以下超精细结构能级：

$$\begin{aligned} &^3P_2, \quad F=\frac{5}{2},\frac{3}{2} \\ &^3P_1, \quad F=\frac{3}{2},\frac{1}{2} \\ &^3P_0, \quad F=\frac{1}{2} \\ &^1P_1, \quad F=\frac{3}{2},\frac{1}{2} \end{aligned} \tag{49}$$

即为所求.

9. 考虑氢原子：

(a) 请利用基本对易关系证明：

$$\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right]=2\hbar^2\left(\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{r}_i+\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2\right)$$

其中 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 为轨道角动量算符，$\hat{r}_i$ 为位置算符的分量.
(b) 请以此为基础，给出矩阵元 $\langle n'l'm'|\hat{r}_i|nlm\rangle$ 不为零的必要条件，由此可以得到氢原子偶极跃迁角量子数的选择定则.

解：

(a) 我们首先计算 $\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]$. 根据欲证结论形式，我们希望能够尽可能多地消去角动量算符分量 $\hat{L}_j$ 而保留 $\hat{r}_i$. 利用基本对易关系和对易子的性质，我们有：

$$\begin{aligned}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]&=\left[\hat{L}_j\hat{L}_j,\hat{r}_i\right]\\&=\hat{L}_j\left[\hat{L}_j,\hat{r}_i\right]+\left[\hat{L}_j,\hat{r}_i\right]\hat{L}_j\\&=\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{jik}\hat{L}_j\hat{r}_k+\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{jik}\hat{r}_k\hat{L}_j\\&=\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{jik}\left[\hat{L}_j,\hat{r}_k\right]+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{jik}\hat{r}_k\hat{L}_j\\&=-\hbar^2\varepsilon_{jik}\varepsilon_{jkm}\hat{r}_m+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k\\&=2\hbar^2\delta_{im}\hat{r}_m+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k\\&=2\hbar^2\hat{r}_i+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k\end{aligned}\tag{50}$$

其中已利用 $\varepsilon_{jki}\varepsilon_{jkm}=2\delta_{im}$. 进而，我们有：

$$\begin{aligned}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right]&=2\hbar^2\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_j\hat{L}_k\right]\\&=2\hbar^2\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]+2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_j\right]\hat{L}_k\end{aligned}\tag{51}$$

我们看到，上式最后一个等号右端第一项已经同欲证形式相似，而第二项中仍然存在多余的 $\hat{L}_k$. 利用 (50)，我们可以将上式中第二项改写为：

$$2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_j\right]\hat{L}_k=4\mathrm{i}\hbar^3\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k-4\hbar^2\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\hat{r}_m\hat{L}_n\hat{L}_k\tag{52}$$

等号右端第一项似乎不容易处理，因此我们先处理第二项：

$$\begin{aligned}-4\hbar^2\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\hat{r}_m\hat{L}_n\hat{L}_k&=-4\hbar^2\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jmn}\hat{r}_m\hat{L}_n\hat{L}_k\\&=4\hbar^2\left(\delta_{im}\delta_{kn}-\delta_{in}\delta_{km}\right)\hat{r}_m\hat{L}_n\hat{L}_k\\&=4\hbar^2\hat{r}_i\hat{L}_k\hat{L}_k-4\hbar^2\hat{r}_k\hat{L}_i\hat{L}_k\\&=4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2-4\hbar^2\hat{r}_k\left[\hat{L}_i,\hat{L}_k\right]-4\hbar^2\hat{r}_k\hat{L}_k\hat{L}_i\\&=4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2-4\mathrm{i}\hbar^3\varepsilon_{jik}\hat{r}_k\hat{L}_j-4\hbar^2\left(\hat{r}\cdot\hat{L}\right)\hat{L}_i\\&=4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2-4\mathrm{i}\hbar^3\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k\end{aligned}\tag{53}$$

其中已利用轨道角动量的性质. 代入前式，得：

$$2\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_j\right]\hat{L}_k=4\mathrm{i}\hbar^3\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k+4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2-4\mathrm{i}\hbar^3\varepsilon_{ijk}\hat{r}_j\hat{L}_k=4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2\tag{54}$$

再代入 (51)，我们有：

$$\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right]=2\hbar^2\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]+4\hbar^2\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2=2\hbar^2\left(\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{r}_i+\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2\right)\tag{55}$$

即为欲证结论.

(b) 首先，我们计算 $\left\langle n'l'm'\left|\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right]\right|nlm\right\rangle$. 具体地，有：

$$\begin{aligned}\left\langle n'l'm'\left|\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right]\right|nlm\right\rangle&=\left\langle n'l'm'\left|\hat{\boldsymbol{L}}^2\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right|nlm\right\rangle-\left\langle n'l'm'\left|\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\hat{\boldsymbol{L}}^2\right|nlm\right\rangle\\&=\hbar^2\left[l'\left(l'+1\right)-l\left(l+1\right)\right]\left\langle n'l'm'\left|\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{r}_i\right]\right|nlm\right\rangle\\&=\hbar^4\left[l'\left(l'+1\right)-l\left(l+1\right)\right]^2\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle\end{aligned}\tag{56}$$

然后，我们计算 $\left\langle n'l'm'\left|\left[2\hbar^2\left(\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{r}_i+\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2\right)\right]\right|nlm\right\rangle$：

$$\left\langle n'l'm'\left|\left[2\hbar^2\left(\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{r}_i+\hat{r}_i\hat{\boldsymbol{L}}^2\right)\right]\right|nlm\right\rangle=2\hbar^2\left[l'\left(l'+1\right)+l\left(l+1\right)\right]\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle\tag{57}$$

我们在 (a) 中所证明的对易关系要求上两式最后一个等号右端的表达式相等，即：

$$\hbar^4\left[l'\left(l'+1\right)-l\left(l+1\right)\right]^2\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle=2\hbar^4\left[l'\left(l'+1\right)+l\left(l+1\right)\right]\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle\tag{58}$$

整理得：

$$\left(l'-l-1\right)\left(l'-l+1\right)\left(l'+l\right)\left(l'+l+2\right)\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle=0\tag{59}$$

同时考虑到 $l,l'\geq 0$，有矩阵元 $\left\langle n'l'm'\right|\hat{r}_i\left|nlm\right\rangle$ 不为零的必要条件：

$$l'-l=\Delta l=\pm 1,\quad l'=l=0\tag{60}$$

经简单检验，当 $l'=l=0$，跃迁矩阵元也为零（$l=0$ 时角向波函数为 $Y_0^0=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$，由此可对结论进行验证）. 因此，氢原子偶极跃迁角量子数的选择定则为 $\Delta l=\pm 1$.

10. 一个自旋 $\dfrac{1}{2}$ 粒子处在一维简谐势阱中，并受到微扰. 体系的 Hamiltonian 算符为：

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2+\lambda\hbar\omega\hat{\sigma}_x+\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega^3}{2}}\varepsilon\hat{\sigma}_z\hat{x}$$

其中 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_z$ 为 Pauli 算符，$\lambda,\varepsilon\ll 1$ 均为小量.

(a) 记一维谐振子的本征态为 $|n\rangle,n\in\mathbb{N}$. 请在 $n=0,1$ 的子空间内以 $|n,m_z\rangle$ 为基写出 $\hat{H}$ 的矩阵表示，其中 m_z 为 z 方向上的自旋磁量子数.

(b) 利用定态微扰论求谐振子体系基态子空间（$n=0$）的各态能量，精确到二阶小量.

解：按照一般的微扰论程式，记：

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2\tag{61}$$

其本征态即为 $|n\rangle$，对应的能量本征值为：

$$E_{n,m_z}^{(0)}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\tag{62}$$

记 m_z 的可能取值分别为 $\uparrow,\downarrow$. 同时，利用：

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \tag{63}$$

我们有：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hbar\omega\hat{\sigma}_x + \frac{\varepsilon}{2}\hbar\omega\hat{\sigma}_z\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \tag{64}$$

(a) 因而，根据升降算符和 Pauli 算符的基本性质，可以计算得到：

$$\hat{H}\left|0,\uparrow\right\rangle = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}\left|0,\uparrow\right\rangle + \lambda\left|0,\downarrow\right\rangle + \frac{\varepsilon}{2}\left|1,\uparrow\right\rangle\right) \tag{65}$$

$$\hat{H}\left|0,\downarrow\right\rangle = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}\left|0,\downarrow\right\rangle + \lambda\left|0,\uparrow\right\rangle - \frac{\varepsilon}{2}\left|1,\downarrow\right\rangle\right) \tag{66}$$

$$\hat{H}\left|1,\uparrow\right\rangle = \hbar\omega\left(\frac{3}{2}\left|1,\uparrow\right\rangle + \lambda\left|1,\downarrow\right\rangle + \frac{\sqrt{2}\varepsilon}{2}\left|2,\uparrow\right\rangle + \frac{\varepsilon}{2}\left|0,\uparrow\right\rangle\right) \tag{67}$$

$$\hat{H}\left|1,\downarrow\right\rangle = \hbar\omega\left(\frac{3}{2}\left|1,\downarrow\right\rangle + \lambda\left|1,\uparrow\right\rangle - \frac{\sqrt{2}\varepsilon}{2}\left|2,\downarrow\right\rangle - \frac{\varepsilon}{2}\left|0,\downarrow\right\rangle\right) \tag{68}$$

由此，可以写出在基 $\{\left|0,\uparrow\right\rangle, \left|0,\downarrow\right\rangle, \left|1,\uparrow\right\rangle, \left|1,\downarrow\right\rangle\}$ 下 Hamiltonian 算符 $\hat{H}$ 的矩阵表示：

$$H = \hbar\omega\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \lambda & \frac{\varepsilon}{2} & 0 \\ \lambda & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 & \frac{3}{2} & \lambda \\ 0 & -\frac{\varepsilon}{2} & \lambda & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \tag{69}$$

即为所求.

(b) 我们看到，在本问题中，$n = 0$ 的子空间是二维；在未施加微扰时，$\left|0,\uparrow\right\rangle$ 和 $\left|0,\downarrow\right\rangle$ 是简并的. 同时，根据 (65) 和 (66)，施加微扰后，$n = 0$ 的子空间仅与 $n = 1$ 的子空间发生耦合，因此 (69) 给出的矩阵已包含所有我们需要的矩阵元. 现在，我们首先确定 $n = 0$ 的子空间中的零级态. 技术上，这等同于对角化矩阵 (69) 左上角 2×2 的子矩阵 $H_{n=0}$. 不难看出，对该部分矩阵做如下酉变换：

$$U_{n=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{70}$$

（这又被称为 Hadamard 变换）可将其对角化为：

$$H'_{n=0} = U^\dagger_{n=0}H_{n=0}U_{n=0} = \hbar\omega\begin{pmatrix} \frac{1}{2}+\lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}-\lambda \end{pmatrix} \tag{71}$$

其本征值：

$$E_{0,+}^{(0)} = \left(\frac{1}{2} + \lambda\right)\hbar\omega \tag{72}$$

$$E_{0,-}^{(0)} = \left(\frac{1}{2} - \lambda\right)\hbar\omega \tag{73}$$

对应的本征矢量可分别记为：

$$|0,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0,\uparrow\rangle + |0,\downarrow\rangle\right) \;\rightarrow\; \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} \tag{74}$$

$$|0,-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0,\uparrow\rangle - |0,\downarrow\rangle\right) \;\rightarrow\; \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} \tag{75}$$

至此，我们得到了 $n = 0$ 子空间中的零级态以及它们所对应的“零级能量”的表达.（注意：事实上，这里得到的零级能量已经包含了一阶修正. 简并的解除恰恰是一阶修正的结果.）

接下来，我们求能量的二阶修正. 在新的基 $\{|0,+\rangle, |0,-\rangle, |1,\uparrow\rangle, |1,\downarrow\rangle\}$ 下，算符 $\hat{H}$ 的矩阵表示为：

$$H' = U^{\dagger}HU = \hbar\omega\begin{pmatrix} \frac{1}{2}+\lambda & 0 & \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & -\frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{2}-\lambda & \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} \\ \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & \frac{3}{2} & \lambda \\ -\frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} & \lambda & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \tag{76}$$

其中变换矩阵：

$$U = \begin{pmatrix} U_{n=0} & 0 \\ 0 & I_{2\times 2} \end{pmatrix} \tag{77}$$

而 $I_{2\times 2}$ 为二阶单位阵；矩阵乘法可简化为分块矩阵相乘. 接下来，由于 $n = 0$ 子空间的简并已经解除，我们可以在非简并微扰论框架下求能量的二阶修正. 具体地，我们有：

$$E_{0,+}^{(2)} = \sum_{n\neq 0}\frac{\left|\left\langle n, m_z \,\middle|\, \hat{H} \,\middle|\, 0,+\right\rangle\right|^2}{E_{0,+}^{(0)} - E_{n,m_z}^{(0)}} = -\frac{\varepsilon^2}{4}\hbar\omega \tag{78}$$

$$E_{0,-}^{(2)} = \sum_{n\neq 0}\frac{\left|\left\langle n, m_z \,\middle|\, \hat{H} \,\middle|\, 0,-\right\rangle\right|^2}{E_{0,-}^{(0)} - E_{n,m_z}^{(0)}} = -\frac{\varepsilon^2}{4}\hbar\omega \tag{79}$$

其中已利用 (62), (72) 和 (73). 综上所述，我们有，在精确到二阶小量的条件下：

$$E_{0,+} = \left(\frac{1}{2} + \lambda - \frac{\varepsilon^2}{4}\right)\hbar\omega \tag{80}$$

$$E_{0,-} = \left(\frac{1}{2} - \lambda - \frac{\varepsilon^2}{4}\right)\hbar\omega \tag{81}$$

即为所求.

11. 考虑一维受微扰的谐振子，其 Hamiltonian 算符写做：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \delta m\omega^2 \hat{x} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

其中 $\delta \ll 1$ 为小量.

(a) 利用定态微扰论求体系能量本征值，精确到二阶小量.

(b) 精确求解体系本征值问题，并与 (a) 的结果相比较.

解：在本题中，我们记：

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \tag{82}$$

$$\hat{V} = \delta m\omega^2 \hat{x} \tag{83}$$

并记算符 $\hat{H}_0$ 的本征态为 $|n\rangle$，对应的本征值为：

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{84}$$

进一步地，利用算符 $\hat{x}$ 可被分解为谐振子体系产生、湮灭算符的性质 (63)，有：

$$\hat{V} = \delta\sqrt{\frac{m\hbar\omega^3}{2}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \tag{85}$$

(a) 利用非简并态微扰论程式，有能量的一阶、二阶修正：

$$E_n^{(1)} = \left\langle n \,\middle|\, \hat{V} \,\middle|\, n\right\rangle = \delta\sqrt{\frac{m\hbar\omega^3}{2}}\left\langle n \,\middle|\, \left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \,\middle|\, n\right\rangle = 0 \tag{86}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m\neq n} \frac{\left|\left\langle m \,\middle|\, \hat{V} \,\middle|\, n\right\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m\neq n} \frac{\delta^2 m\hbar\omega^3}{2}\frac{\left|\left\langle m \,\middle|\, \left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) \,\middle|\, n\right\rangle\right|^2}{(n-m)\hbar\omega} \\ &= \sum_{m\neq n} \frac{\delta^2 m\omega^2}{2}\frac{\left|\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right|^2}{n-m} \\ &= \frac{\delta^2 m\omega^2}{2}(-n-1+n) = -\frac{m\omega^2}{2}\delta^2 \end{aligned} \tag{87}$$

因此，我们有，在精确到二阶小量的条件下：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}m\omega^2\delta^2 \tag{88}$$

即为所求.

(b) 我们注意到，题给 Hamiltonian 算符表达式可改写做：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(\hat{x}^2 + 2\delta\hat{x} + \delta^2\hat{I}\right) - \frac{1}{2}m\omega^2\delta^2\hat{I} \overset{\hat{x}'=\hat{x}+\delta\hat{I}}{=\!=\!=\!=} \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}'^2 - \frac{1}{2}m\omega^2\delta^2\hat{I} \tag{89}$$

容易验证：

$$[\hat{x}', \hat{p}] = \mathrm{i}\hbar \tag{90}$$

这正是一维谐振子理论的基石. 因此，我们可以在新的 Hamiltonian 表达式的基础上重新定义产生、湮灭算符，并令 $|n\rangle'$ 满足：

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}'^2\right)|n\rangle' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,|n\rangle' \tag{91}$$

由此，$|n\rangle'$ 亦是 $\hat{H}$ 的本征态，有：

$$\hat{H}\,|n\rangle' = \left[\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}m\omega^2\delta^2\right]|n\rangle' \tag{92}$$

这与 (a) 的结果完全一致.

12. 设某二能级体系在含时外场作用下的 Hamiltonian 算符为：

$$\hat{H} = E_a\,|a\rangle\langle a| + E_b\,|b\rangle\langle b| + V(t)\,|a\rangle\langle b| + V^*(t)\,|b\rangle\langle a|$$

其中 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 分别是能量为 E_a 和 E_b 的能级对应的本征态（E_a 和 E_b 均不含时）.

(a) 对于任意量子态 $|\varphi\rangle = c_a\,|a\rangle + c_b\,|b\rangle$，求系数 c_a 和 c_b 满足的时间演化方程.

(b) 做变换：

$$\tilde{c}_a = \mathrm{e}^{\mathrm{i}E_a t/\hbar}c_a$$
$$\tilde{c}_b = \mathrm{e}^{\mathrm{i}E_b t/\hbar}c_b$$

求 $\tilde{c}_a$ 和 $\tilde{c}_b$ 满足的时间演化方程.

(c) 设体系在 $t = 0$ 时刻满足 $\tilde{c}_a = 1, \tilde{c}_b = 0$，利用一阶含时微扰论写出在任意时刻 $t \geq 0$ 体系处在能级 b 的概率.

解：

(a) 根据 Schrödinger 方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\varphi\rangle = \hat{H}\,|\varphi\rangle \tag{93}$$

而：

$$\hat{H}\,|\varphi\rangle = c_a(E_a + V)\,|a\rangle + c_b(E_b + V^*)\,|b\rangle \tag{94}$$

所以有：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_a}{\partial t}\,|a\rangle + \mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_b}{\partial t}\,|b\rangle = (E_a c_a + V c_b)\,|a\rangle + (E_b c_b + V^* c_a)\,|b\rangle \tag{95}$$

亦即：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_a}{\partial t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_a c_a + V c_b) \\ \dfrac{\partial c_b}{\partial t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_b c_b + V^* c_a) \end{cases} \tag{96}$$

即为所求.

(b) 将题给变换代入上式，并记：

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar} \tag{97}$$

得：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \tilde{c}_a}{\partial t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar} V(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ba}t} c_b \\ \dfrac{\partial \tilde{c}_b}{\partial t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar} V^*(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ba}t} c_a \end{cases} \tag{98}$$

即为所求.

(c) 记 t 时刻系统处在态 $|\varphi(t)\rangle$，则初始条件给出 $|\varphi(0)\rangle = |a\rangle$. 不难看出，在本问题中微扰项可取为：

$$\hat{V} = V(t)\,|a\rangle\langle b| + V^*(t)\,|b\rangle\langle a| \tag{99}$$

那么一阶含时微扰论给出：

$$\begin{aligned} P_b(t) = |\langle b\,|\,\varphi(t)\rangle|^2 &= \left|\langle b\,|\,\varphi(0)\rangle - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \left\langle b \,\middle|\, \hat{V}(\tau) \,\middle|\, \varphi(0) \right\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ba}\tau}\mathrm{d}\tau\right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t V^*(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ba}\tau}\mathrm{d}\tau\right|^2 \end{aligned} \tag{100}$$

即为所求. 同学们也许已经注意到，上式最后一个等号右端表达式恰恰是 (98) 第二式中将 c_a 置 1，积分后取模平方的结果.