

量子力学 (1)

吕铭

2017 年 11 月 9 日

1 概念和定理

1. 定态: 能量本征态, 各种力学性质不随时间改变
2. 束缚态: $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0$
3. 不简并定理: 一维束缚态必是非简并态
4. 一维束缚态波函数可以取为实函数
5. 正 (负) 宇称: $\Psi(-x) = (-)\Psi(x)$
6. 宇称定理: 如果 $V(-x) = V(x)$, 则一维束缚态波函数必有确定的宇称, 即 $\Psi(-x) = \pm\psi(x)$
7. 量子隧道效应, 简称量子隧穿
8. 共振透射, 共振隧穿
9. Hermitian 算符的本征值都是实数
10. 同一个 Hermitian 算符的属于不同本征值的本征函数必是彼此正交的
11. 均方偏差, 涨落
12. 测量值集, 本征值集
13. 若 $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$, 则 \hat{F} 和 \hat{G} 可以有同时 (共同) 本征函数
14. 完备力学量集: 对于一个量子力学系统, 一组彼此函数独立而又两两对易, 并且完全去除简并的力学量的集合
经常地, 在系统的 Hamiltonian \hat{H} 和时间无关的时候, 我们要求完备力学量集里包含 \hat{H} , 这样的完备力学量集称为完备守恒量集
15. 箱归一化, 周期性边界条件, 得到离散的动量取值
16. 若系统有两个彼此不对易的守恒量, $[\hat{F}, \hat{H}] = [\hat{G}, \hat{H}] = 0$ 但是 $[\hat{F}, \hat{G}] \neq 0$, 那么系统的能级

一般说是简并的

例外是 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{K}$ 且 $\hat{K}\psi = 0$ 的情形

17. 对称性与守恒量: 对于连续么正变换 $\hat{Q} = \exp(i\xi\hat{F})$ (其中 $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$ 是厄米算符), 若 \hat{Q} 是对称变换 $[\hat{Q}, \hat{H}] = 0$, 则 \hat{F} 是守恒量 $[\hat{F}, \hat{H}] = 0$

- 空间平移不变性与动量守恒
- 空间旋转不变性与角动量守恒

离散的对称性对应离散的守恒量 (如: 宇称)

18. 全同粒子不可区别性原理: 当一个全同粒子体系中各粒子的波函数有重叠的时候, 这些全同粒子是不可区别
- 玻色子 (自旋整数): 对称波函数
 - 费米子 (自旋半整数): 反对称波函数

19. Pauli 不相容原理: 不可能有两个或更多的费米子处于完全相同的量子状态中

20. 量子力学理论的么正不变性, 也就是量子力学理论的表象无关性. 么正不变性 (有时候也简称为么正性) 是量子力学的最根本的不变性

21. 相干态 $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$

22. Uhlenbeck-Goudsmit 电子自旋假设 (1925): 电子有自旋 (spin) 角动量, 其投影只能取两个值 $S_z = \pm\hbar/2$

2 公式

1. 普朗克公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1} \quad (2.1)$$

2. 康普顿效应

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta) = \lambda_C(1 - \cos\theta) \quad (2.2)$$

3. Bohr 模型¹ (1913)

$$L = n\hbar \equiv \frac{n\hbar}{2\pi} \quad (2.3)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e k_1 e^2} \quad (\text{Bohr 半径}) \quad (2.4)$$

4. Sommerfeld (索末菲) 量子化条件 (1915)

$$\oint p \, dq = nh \quad (2.5)$$

5. (一维) de Broglie 波

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (2.6)$$

6. (一维) 位置空间和动量空间的转化

$$\Phi(p, t) = \int \frac{\Psi(x, t)}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \, dx \quad (2.7)$$

$$\Psi(x, t) = \int \frac{\Phi(p, t)}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \, dp \quad (2.8)$$

7. 不确定性原理

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} |\langle [x, p] \rangle| = \frac{\hbar}{2} \quad (2.9)$$

8. 动量算符的位置标示

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (2.10)$$

9. Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.11)$$

10. 电磁场中的哈密顿量

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (-i\hbar\nabla - q\vec{A})^2 + q\phi \quad (2.12)$$

规范变换下:

$$\phi' = \phi - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (2.13)$$

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla \lambda \quad (2.14)$$

$$\Psi = e^{iq\lambda/\hbar} \Psi \quad (2.15)$$

11. Hermite 多项式 $H_n(\xi)$

$$-2nH_n = \frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d H_n}{d\xi} \quad (2.16)$$

$$H_n(\xi) = (-)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (2.17)$$

$$= e^{\xi^2/2} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right)^n e^{-\xi^2/2} \quad (2.18)$$

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \quad (2.19)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} \, d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \quad (2.20)$$

12. 平移算符 $e^{ipa/\hbar} = e^{a(d/dx)}$

$$e^{a(d/dx)} \psi(x) = \psi(x+a) \quad (2.21)$$

13. 对易括号 (对易子):

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (2.22)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{x}_j] = -i\hbar \delta_{ij} \quad (2.23)$$

$$[\hat{x}, \hat{F}] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_x} \quad (2.24)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{F}] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial x} \quad (2.25)$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon^{ijk} \hat{L}_k \quad (2.26)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad (2.27)$$

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (2.28)$$

14. 球坐标下的角动量算符:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.29)$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (2.30)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (2.31)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.32)$$

15. 球谐函数与角动量本征值:

$$Y_{lm} = (-)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.33)$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \quad (l=0, 1, 2, \dots) \quad (2.34)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \quad (m=l, l-1, \dots, -l) \quad (2.35)$$

归一性:

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \, d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (2.36)$$

¹实质是量子力学的半经典近似, 即 WKB 近似

其他性质

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (2.37)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \quad (2.38)$$

$$\text{宇称}(-)^l \quad (2.39)$$

16. Heisenberg 绘景 (picture)

$$\frac{\partial \hat{F}^{(H)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}^{(H)}, \hat{H}] \quad (2.40)$$

$$\langle F \rangle = \langle \Psi(0) | \hat{F}^{(H)} | \Psi(0) \rangle \quad (2.41)$$

17. Ehrenfest 定理

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial T} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad (2.42)$$

18. Virial 定理

$$2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \nabla V \rangle \quad (2.43)$$

19. N 费米子的反对称化波函数 (Slater 行列式):

$$\psi_A(q_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_i(q_j)| \quad (2.44)$$

20. 阶梯算符 (降级算符, 升级算符)

谐振子的湮灭算符, 产生算符

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.45)$$

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.46)$$

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad \hat{N} |n\rangle = n |n\rangle \quad (2.47)$$

对易关系

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (2.48)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger, \quad [\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (2.49)$$

角动量的阶梯算符

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (2.50)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar \hat{J}_\pm \quad (2.51)$$

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad (2.52)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad (2.53)$$

$$\hat{J}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)} \hbar |j, m \pm 1\rangle \quad (2.54)$$

21. 角动量的合成规则

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \mapsto |j, m; j_1, j_2\rangle \quad (2.55)$$

Clebsch-Gordan (CG) 系数²

$$C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m)$$

²后两式是使得 CG 系数唯一的约定

$$= \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m; j_1, j_2 \rangle \quad (2.56)$$

$$C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m) \in \mathbb{R} \quad (2.57)$$

$$C(j_1, j_2, j; j_1, j - j_1, j) > 0 \quad (2.58)$$

选择定则

$$m = m_1 + m_2 \quad (2.59)$$

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (2.60)$$

交换对称性

$$\begin{aligned} C(j_2, j_1, j; m_2, m_1, m) \\ = (-)^{j_1+j_2-j} C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m) \end{aligned} \quad (2.61)$$

22. Pauli 矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

性质

$$\sigma_i \sigma_j = i \epsilon^{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \quad (2.65)$$

$$e^{i\vec{a} \cdot \vec{\sigma}} = \cos |a| + i(\hat{a} \cdot \vec{\sigma}) \sin |a| \quad (2.66)$$

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.67)$$

自旋 1/2 粒子 $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$

23. Bell 基, 是最大纠缠态

$$\psi^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle \pm |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (2.68)$$

$$\phi^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \uparrow\rangle \pm |\downarrow, \downarrow\rangle) \quad (2.69)$$

3 常见模型

1. 一维势阱:

无限深方势阱, δ 势阱

2. 线性谐振子

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.1)$$

一维情形的解:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (3.2)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}} H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2/2} \quad (3.3)$$

其中 $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$

三维情形的球坐标解³:

$$\psi \sim L_{n_r}^{l+1/2}(\rho^2) \rho^l e^{-\rho^2/2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.4)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} r \quad (3.5)$$

$$L_n^k(x) = \frac{e^x}{n! x^k} \frac{d^n}{dx^n} (x^{n+k} e^{-x}) \quad (3.6)$$

$$E_N = \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.7)$$

阶梯算符解法

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (3.8)$$

$$\hat{p} = -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \hbar\omega \\ &= \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \end{aligned} \quad (3.10)$$

基态 (无量纲化 $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar} x$)

$$\hat{a}\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \psi_0 = 0 \quad (3.11)$$

考虑归一化, 解得

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\xi^2/2} \quad (3.12)$$

从而得到:

$$\psi_n = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \psi_0 \quad (3.13)$$

3. 一维散射

假定粒子从 $-\infty$ 入射, 且 $V(\pm\infty) = 0$

$$\psi(x)_{x \rightarrow -\infty} = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (3.14)$$

$$\psi(x)_{x \rightarrow +\infty} = C e^{ikx} \quad (3.15)$$

$$J = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{d\psi^*}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \psi^* \right) \quad (3.16)$$

于是几率流密度:

$$\text{入射 } J_I = |A|^2 v \quad (3.17)$$

$$\text{反射 } J_R = |B|^2 v \quad (3.18)$$

$$\text{透射 } J_T = |C|^2 v \quad (3.19)$$

据此定义:

$$\text{反射系数 } R = \frac{J_R}{J_I} = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \quad (3.20)$$

$$\text{透射系数 } R = \frac{J_R}{J_I} = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \quad (3.21)$$

也常令 $A = 1$

4. 周期势场

$$U(x+a) = U(x) \quad (3.22)$$

Floquet 定理

$$\psi(x+a) = e^{iKa} \psi(x) \quad (3.23)$$

准周期函数, $K \in (-\pi/a, \pi/a)$ 第一 Brillouin 区

Bloch 定理

$$\psi(x) = e^{ikx} \Phi_k(x) \quad (3.24)$$

其中 $\Phi_k(x+a) = \Phi_k(x)$. 这种形式的波函数称为 Bloch 波. 它可以看作是被周期函数 $\Phi_K(x)$ "调制" 的平面波 e^{iKx} , 所以 K 被称为 Bloch 波数⁴
能带, 能带结构, 允带, 禁带

5. 中心力场

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(|r|) \quad (3.25)$$

其中:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \quad (3.27)$$

令 $\psi(\vec{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 得到约化径向方程

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u = 0 \quad (3.28)$$

边界条件 $u(0) = 0, u(\infty) = 0$

有效势能离心势能

6. 氢原子和类氢离子

$$V(r) = -\frac{k_1 Z e^2}{r} \quad (3.29)$$

³式??是缔合 Laguerre 多项式

⁴与平面波的波数不同, Bloch 波数没有的绝对意义, 能量和波数关系也不同.

解为:

$$\psi \sim \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.30)$$

$$L_n^k(x) = \frac{e^x}{n! x^k} \frac{d^n}{dx^n} (x^{n+k} e^{-x}) \quad (3.31)$$

$$\rho = \frac{2\mu k_1 Z e^2}{\hbar^2 n} r = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0} \quad (3.32)$$

量子数:

$$\begin{aligned} \text{主量子数} \quad n &= 1, 2, 3, \dots \\ &\rightarrow E = E_n \\ \text{角量子数} \quad l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ &\rightarrow L^2 = l(l+1)\hbar \\ \text{磁量子数} \quad m &= l, l-1, \dots, -l \\ &\rightarrow L_z = m\hbar \\ \text{简并度} \quad g_n &= n^2 \end{aligned}$$

用 s, p, d, f, g, ... 表示 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

对于碱金属的价电子来说, 能级和 l 有关, 以 Na 为例

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \quad (3.33)$$

7. 氢原子磁矩

电子运动电流密度:

$$\vec{J}_e = -e \frac{i\hbar}{2\mu} [\psi(\nabla\psi^*) - (\nabla\psi)\psi^*] \quad (3.34)$$

$$J_{er} = J_{e\theta} = 0 \quad (3.35)$$

$$J_{e\varphi} = -\frac{e\hbar m}{\mu r \sin\theta} |\psi_{nlm}|^2 \quad (3.36)$$

从而氢原子轨道磁矩⁵

$$\vec{M} = \frac{1}{2} \int (\vec{r} \times \vec{J}_e) d^2\vec{r} = -\frac{e\hbar m}{2\mu} \hat{z} \quad (3.37)$$

定义 Bohr 磁子

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2\mu} \quad (3.38)$$

定义 g 因子 (回转磁比)

$$g \equiv -\frac{e}{2\mu} \quad (3.39)$$

从而

$$M_z = -m\mu_B = gL_z \quad (3.40)$$

8. 电子自旋磁矩

$$\hat{M}_S = 2g\hat{S} = g\hbar\vec{\sigma} \quad (3.41)$$

9. Landau 能级

对于磁场 $\vec{B} = B\hat{z}$,

令 $\vec{A} = (-\frac{1}{2}yB, \frac{1}{2}xB, 0)$

(经典的) 同步回旋 (cyclotron) 频率

$$\omega_c = \frac{eB}{\mu} \quad (3.42)$$

Larmor 频率

$$\omega_L = \frac{1}{2}\omega_c = \frac{eB}{2\mu} \quad (3.43)$$

考察 xoy 平面上的运动

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_L^2(x^2 + y^2) + \omega_L \hat{L}_z \quad (3.44)$$

$$\psi \sim L_{n_\rho}^{|m|}(\xi^2) \xi^{|m|} e^{-\xi^2/2} e^{im\varphi} \quad (3.45)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega_L}{\hbar}} \rho \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} E_N &= (2n_\rho + m + |m| + 1)\hbar\omega_L \\ &= (N + 1)\hbar\omega_c \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$g = \frac{eBS}{h} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \text{简并度} \quad (3.48)$$

上述 $\Phi_0 = h/e$ 是磁通量子化单位

如果考虑电子自旋, 上述的 \hat{L}_z 应改为 $\hat{L}_z + 2\hat{S}_z$

10. 电子自旋-轨道耦合:

总角动量本征态:

$$\begin{aligned} \psi_{ljm} &= \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{pmatrix} \sqrt{j+m} Y_{j-\frac{1}{2}, m-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{j-m} Y_{j-\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \\ &\quad \left(j = l + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \psi_{ljm} &= \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{j-m+1} Y_{j+\frac{1}{2}, m-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{j+m+1} Y_{j+\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \\ &\quad \left(j = l - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

自旋-轨道耦合 Hamiltonian:

$$\hat{H}_{LS} = \frac{i e \hbar^2}{4 m_e^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \phi \times \nabla) \quad (3.51)$$

$$= \frac{1}{2 m_e^2 c^2} (\nabla V \times \hat{p}) \cdot \hat{S} \quad (3.52)$$

$$= \frac{1}{2 m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (3.53)$$

⁵这里没有用到径向波函数的具体形式, 从而结果对于中心力场是普适的

$$\equiv \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \quad (3.54)$$

其中 ϕ 是电势场, $V = -e\phi$ 对易关系:

$$[\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}, \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}] = 0 \quad (3.55)$$

$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ 本征态:

$$(\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}) \psi_{ljm} = \begin{cases} \frac{l}{2} \hbar^2 \psi_{ljm}, & (j = l + \frac{1}{2}) \\ -\frac{l+1}{2} \hbar^2 \psi_{ljm}, & (j = l - \frac{1}{2}) \end{cases} \quad (3.56)$$

11. 碱金属原子

$$V(r) = -\frac{k_1 e^2}{r} (1 + (Z-1) e^{-\kappa r}) \quad (3.57)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \quad (3.58)$$

能级只对 m 简并, 简并度 $2j+1$, 用 nL_j 标记: $s_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}, \dots$ 其中电子自旋-轨道耦合造成的能级分裂 (精细结构)⁶:

$$E_{n,l,j=l+\frac{1}{2}} = E_{n,l,j=l-\frac{1}{2}} \quad (3.59)$$

12. 精细结构 (fine structure): 电子自旋-轨道耦合造成的能级分裂

13. 超精细结构 (hyperfine structure): 电子-原子核磁矩耦合

14. Lamb 移动: 电子-真空的量子场论修正

15. Zeeman 效应 $\vec{B} = B\hat{z}$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \\ & + \frac{Be}{2m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{B^2 e^2}{8m_e} (x^2 + y^2) \end{aligned} \quad (3.60)$$

• 正常 Zeeman 效应:

略去 B^2 项和自旋-轨道耦合项

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + \frac{Be}{2m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \quad (3.61)$$

此时磁场不改变能量自旋本征态的表达式

$$\Delta E = \frac{Be\hbar}{2m_e} (m_l + 2m_s) \quad (3.62)$$

分裂成 $2l+3$ 个能级 ($l \neq 0$ ⁷), 共 $2(2l+1)$ 个态

谱线分裂的选择定则

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0 \quad (3.63)$$

其中 Δm 带来新的谱线, 谱线分裂

$$\Delta\omega = 0, \pm \frac{Be}{2m_e} \quad (3.64)$$

• 反常 Zeeman 效应

磁场不太强, 自旋-轨道耦合项不能忽略的情形

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + \frac{Be}{2m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \\ & + \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \end{aligned} \quad (3.65)$$

在 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 下的本征态中, 将哈密顿量写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{Be}{2m_e} \hat{S}_z \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + \frac{Be}{2m_e} \hat{J}_z \\ & + \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \end{aligned} \quad (3.67)$$

做微扰论

16. 量子双态系统:

能级分裂, 双态振荡

17. Stark 效应

原子能级在静电场中的分裂,

氢原子, 静电场 $\vec{E} = E\hat{z}$

$$\hat{H}' = eEr \cos \theta \quad (3.68)$$

做微扰展开⁸,

$$E_n^{(0)} = -\frac{\mu k_1^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (3.69)$$

$$E_1^{(1)} = 0 \quad (3.70)$$

$$E_2^{(1)} = \pm 3eEa, 0, 0 \quad (3.71)$$

$$\psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200}^{(0)} \pm \psi_{210}^{(0)}) \quad (3.72)$$

18. 量子跃迁

\hat{H}_0 体系和 ψ_n 的定态波函数, 在含时微扰 $\hat{H}'(t)$ 下, 从某个定态 ψ_k 跃迁, 一级微扰的

⁶ 自旋-轨道耦合在本质上是相对论效应, 这里的非相对论近似给出的能级裂距偏小

⁷ $l=0$ 时候是 2 个能级, 2 个态

⁸ 波函数的对称性会使得微扰矩阵的多数元素为零

跃迁几率 (振幅):

$$a_{k' \neq k}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i\omega_{k'k}t'} dt' \quad (3.73)$$

$$P_{k \rightarrow k'} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i\omega_{k'k}t'} dt' \right|^2 \quad (3.74)$$

选择定则: $H'_{k'k} \neq 0$ 的条件

- $H'_{k'k} \neq 0$ 时跃迁是允许的
- $H'_{k'k} = 0$ 时跃迁是禁戒的

常出现的是简谐微扰

$$\hat{H}'(t) = \hat{F} \sin \omega t \quad (3.75)$$

从而:

$$a_{k \rightarrow k'}(t) = -\frac{F_{k'k}}{2i\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{k'k}+\omega)t} - 1}{\omega_{k'k} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{k'k}-\omega)t} - 1}{\omega_{k'k} - \omega} \right) \quad (3.76)$$

$$P_{k \rightarrow k'}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{|F_{k'k}|^2}{2\hbar^2} \pi t \delta(\omega_{k'k} \pm \omega) \quad (3.77)$$

结论:

- 仅在 $\omega = \pm\omega_{k'k}$ 处显著跃迁 (共振跃迁),
 $E'_k = E_k \pm \hbar\omega$,
 + 共振吸收, - 共振发射
- 量子尺度足够长时间后, 跃迁速率是常数
 $dP/dt = \text{const.}$
 从而有衰变的指数定律
- 细致平衡原理: $P_{k \rightarrow k'} = P_{k' \rightarrow k}$

19. 光的辐射和吸收 (电偶极跃迁)⁹

$$\hat{H}' = e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t \quad (3.78)$$

套用量子跃迁的公式,

$$F_{k'k} = \langle \psi_{k'} | e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 | \psi_k \rangle \quad (3.79)$$

$$= -\langle \psi_{k'} | \vec{D} | \psi_k \rangle \cdot \vec{E}_0 \quad (3.80)$$

其中 $\vec{D} = -e\vec{r}$ 是电子电偶极矩

选择定则:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad (3.81)$$

20. 自发辐射的 Einstein 理论

21. Aharonov-Bohm 效应

$$\langle b|a \rangle_{\vec{A}} = \langle b|a \rangle_{\vec{A}=0} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_a^b q \vec{A} \cdot d\vec{l} \right) \quad (3.82)$$

$\exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_a^b q \vec{A} \cdot d\vec{l} \right)$ 称为不可积相因子

22. 散射问题

微分散射截面

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{1}{N\phi} \frac{dn}{d\Omega} \quad (3.83)$$

其中 N 是靶物质粒子数,

ϕ 是粒子流密度,

n 是散射粒子数.

总散射截面

$$\sigma_t = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.84)$$

设波函数的形式为

$$\psi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.85)$$

满足方程

$$\nabla^2 \psi + [k^2 - U(\vec{r})] \psi = 0 \quad (3.86)$$

$f(\theta, \varphi)$ 是散射振幅,

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (3.87)$$

23. 分波法处理散射问题:

用于中心势场 $V = v(r)$, 设波函数形式

$$\psi = \psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (3.88)$$

从而有约化方程

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left(k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l = 0 \quad (3.89)$$

其中 $u_l(r) = kr R_l(r)$

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (3.90)$$

δ_l 称为 l 阶相移

与一般的散射形式对比, 得到

$$A_l = (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \quad (3.91)$$

$$f = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) \sin \delta_l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \quad (3.92)$$

⁹长波近似的情形, 电磁场未做量子化

据此定义 l 阶分波振幅

$$f_l(\theta) = \frac{1}{k}(2l+1) \sin \delta_l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \quad (3.93)$$

总散射截面不含交叉项

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (3.94)$$

设力程为 a ，具有显著贡献的分波是

$$l \leq ka \quad (3.95)$$

S 波散射: 适用于短程相互作用和低能粒子流的情形, $ka \ll 1$, 仅考虑 $l=1$ 的分波

如球方势垒:

$$V(r) = \begin{cases} V_0 (> 0), & (r < a) \\ 0, & (r > a) \end{cases} \quad (3.96)$$

在 $ka \rightarrow 0$ 的极限下:

$$\delta_0 = \arctan \left(\frac{k}{\alpha} \tanh \alpha a \right) - ka \quad (3.97)$$

$$\approx \frac{k}{\beta} \tanh \beta a - 1 \quad (3.98)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}} \quad (3.99)$$

$$\alpha = \sqrt{\beta^2 - k^2} \quad (3.100)$$

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{a}{\beta} \tanh \beta a - a \right)^2 \quad (3.101)$$

$$\sigma_t = 4\pi \left(\frac{a}{\beta} \tanh \beta a - a \right)^2 \quad (3.102)$$

$V_0 \rightarrow \infty$ 是刚性球模型, 截面 $4\pi a^2$ s 是经典模型的 4 倍, 来源于量子干涉效应

定义散射长度

$$a_0 = -\frac{1}{k} \tan \delta_0 \quad (3.103)$$

$$\sigma_t = 4\pi a_0^2 \quad (3.104)$$

设关于 \hat{H}' 的展开式:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (4.3)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \quad (4.4)$$

满足方程

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (4.5)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \quad (4.6)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (4.7)$$

...

一般取归一化方案¹⁰

$$(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}) = 0 \quad (4.8)$$

4.1.1 非简并的情形

前两级:

一级微扰能

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn} \quad (4.9)$$

一级微扰波函数

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (4.10)$$

二级微扰能

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (4.11)$$

4.1.2 简并的情形

设 k 重简并:

$$\hat{H}^{(0)} \psi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{ni}^{(0)}, \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (4.12)$$

定义

$$H'_{ij} = \langle \psi_{ni}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{nj}^{(0)} \rangle \quad (4.13)$$

则

$$\sum_i |\psi_{ni}^{(0)} \rangle \langle \psi_{ni}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)} \rangle \quad (4.14)$$

¹⁰ 总的波函数是否归一化和取法有关, 计算时要注意

4 近似方法

4.1 不含时微扰论

求解的 Hamiltonian 形如:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (4.1)$$

其中 $\hat{H}^{(0)}$ 是可解的, \hat{H}' 是微扰 Hamiltonian.

微扰适用条件:

$$\left| \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (4.2)$$

得到一级微扰能和相应的零级波函数, 简并情形和加微扰后的简并情形相同.

从式??得到久期方程:

$$\det \left| H'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij} \right| = 0 \quad (4.15)$$

4.2 含时微扰

将 Hamiltonian 写成两项

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (4.16)$$

不含时部分本征函数:

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (4.17)$$

设总的波函数

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) e^{-i E_n t / \hbar} \psi_n \quad (4.18)$$

从而:

$$i \hbar \frac{d a_m}{d t} = \sum_n H'_{mn}(t) e^{i \omega_{mn} t} a_n(t) \quad (4.19)$$

$$H'_{mn}(t) = \langle \psi_m | \hat{H}'(t) | \psi_n \rangle \quad (4.20)$$

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (4.21)$$

应用微扰方法:

$$a_n(t) = a_n^{(0)} + a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \cdots \quad (4.22)$$

$$\frac{d a_n^{(0)}}{d t} = 0 \quad (4.23)$$

$$\frac{d a_n^{(j+1)}}{d t} = \frac{1}{i \hbar} \sum_m H'_{nm} e^{i \omega_{nm} t} a_n^{(j)}(t) \quad (4.24)$$

通常初态设为某个定态 ψ_k , 即 $a_n^{(0)}(0) = \delta_{nk}$, 于是一级微扰修正:

$$a_{k' \neq k}(t) = \frac{1}{i \hbar} \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i \omega_{k'k} t'} d t' \quad (4.25)$$