量子力学 (1)

吕铭

2014 年 6 月 22 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: $\lim_{|x|\to\infty}\Psi(x)=0$
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 $[\hat{F},\hat{G}]neq0$, 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: 对于连续幺正变换 $\hat{Q}=\exp(\mathrm{i}\xi\hat{F})$ (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. 量子力学理论的幺正不变性, 也就是量子力学理论的表象无关性. 幺正不变性 (有时候也简称为幺正性) 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
$$\rho(\nu,T)\,\mathrm{d}\,\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_BT})-1} \tag{2.1}$$

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)

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

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

4. Sommerfeld (索末菲) 量子化条件 (1915)

$$\oint p \,\mathrm{d}\, q = nh \quad (2.5)$$

5. (一维) de Broglie 波

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

6. (一维) 位置空间和动量空间的转化

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

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

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

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

9. Schrödinger 方程

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

10. 电磁场中的哈密顿量

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

规范变换下:

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

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

$$\Psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, q\lambda/\hbar}\,\Psi \quad (2.15)$$

11. Hermite 多项式 $H_n(\xi)$

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

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

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

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

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

12. 平移算符 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, pa/\hbar} = \mathrm{e}^{a(\mathrm{d}\,/\,\mathrm{d}\, x)}$

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

13. 对易括号 (对易子):

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

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

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

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

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

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

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

14. 球坐标下的角动量算符:

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

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

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

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

15. 球谐函数与角动量本征值:

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

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

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

归一性:

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

[1]实质是量子力学的半经典近似, 即 WKB 近似

其他性质

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \tag{2.37}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x \pm \mathrm{i}\, y}{\sqrt{2}r} \tag{2.38}$$

$$\text{宇称}(-)^l \tag{2.39}$$

16. Heisenberg 绘景 (picture)

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

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

17. Ehrenfest 定理

$$\frac{\mathrm{d}\langle A\rangle}{\mathrm{d}\, t} = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial T}\right\rangle + \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle \tag{2.42}$$

18. Virial 定理

$$2\langle T\rangle = \langle \vec{r}\cdot\nabla V\rangle \tag{2.43}$$

19. N 费米子的反对称化波函数 (Slater 行列式):

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

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

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \tag{2.45}$$

$$\hat{a}^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \tag{2.46}$$

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

对易关系

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \tag{2.48}$$

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

角动量的阶梯算符

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm \mathrm{i}\,\hat{J}_y \tag{2.50}$$

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

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

$$\hat{J}_z\,|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle \tag{2.53}$$

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

21. 角动量的合成规则

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \mapsto |j, m; j_1, j_2\rangle \tag{2.55}$$

Clebsch-Gordan (CG) 系数[2]

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

$$= \langle j_1, m_1; j_2, m_2|j, m; j_1, j_2\rangle \tag{2.56}$$

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

$$C(j_1, j_2, j; j_1, j-j_1, j) > 0 \tag{2.58}$$

选择定则

$$m = m_1 + m_2 \tag{2.59}$$

$$|j_1 - j_2| \le j \le j_1 + j_2 \tag{2.60}$$

交换对称性

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

22. Pauli 矩阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.62}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \tag{2.63}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.64}$$

性质

$$\sigma_i\sigma_j = \mathrm{i}\,\epsilon^{ijk}\sigma_k + \delta_{ij} \tag{2.65}$$

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

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

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

23. Bell 基, 是最大纠缠态

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

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

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

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

一维情形的解:

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

[2]后两式是使得 CG 系数唯一的约定

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

其中 $\alpha=\sqrt{m\omega/\hbar}$

三维情形的球坐标解[3]:

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

$$\rho=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}r \tag{3.5}$$

$$L_n^k(x)=\frac{\mathrm{e}^x}{n!x^k}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\,x^n}(x^{n+k}\,\mathrm{e}^{-x}) \tag{3.6}$$

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

阶梯算符解法

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

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

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

基态 (无量纲化 $\xi=\sqrt{m\omega/\hbar}x$)

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

考虑归一化, 解得

$$\psi_0=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{3.12}$$

从而得到:

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

3. 一维散射

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

$$\psi(x)_{x\to-\infty}=A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}+B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} \tag{3.14}$$

$$\psi(x)_{x\to+\infty}=C\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} \tag{3.15}$$

$$J=\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\left(\psi\frac{\mathrm{d}\,\psi^*}{\mathrm{d}\,x}-\frac{\mathrm{d}\,\psi}{\mathrm{d}\,x}\psi^*\right) \tag{3.16}$$

于是几率流密度:

$$\text{入射}J_I=|A|^2v \tag{3.17}$$

$$\text{反射}J_R=|B|^2v \tag{3.18}$$

$$\text{透射}J_T=|C|^2v \tag{3.19}$$

据此定义:

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

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

也常令 $A=1$

4. 周期势场

$$U(x+a)=U(x) \tag{3.22}$$

Floquet 定理

$$\psi(x+a)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,Ka}\,\psi(x) \tag{3.23}$$

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

Bloch 定理

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}\,\Phi_k(x) \tag{3.24}$$

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 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,Kx}$, 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

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

其中:

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

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

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

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

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

$$V(r)=-\frac{k_1Ze^2}{r} \tag{3.29}$$

[3]式3.6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:

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

$$L_n^k(x) = \frac{\mathrm{e}^x}{n! x^k} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\, x^n} (x^{n+k} \, \mathrm{e}^{-x}) \tag{3.31}$$

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

量子数:

主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$

$\rightarrow E = E_n$

角量子数 $l = 0, 1, \cdots, n-1$

$\rightarrow L^2 = l(l+1)\hbar$

磁量子数 $m = l, l-1, \cdots, -l$

$\rightarrow L_z = m\hbar$

简并度 $g_n = n^2$

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

对于碱金属的价电子来说, 能级和 l 有关, 以 Na 为例

$$E_{3\mathrm{s}} < E_{3\mathrm{p}} < E_{3\mathrm{d}} \tag{3.33}$$

7. 氢原子磁矩

电子运动电流密度:

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

$$J_{er} = J_{e\theta} = 0 \tag{3.35}$$

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

从而氢原子轨道磁矩[5]

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

定义 Bohr 磁子

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2\mu} \tag{3.38}$$

定义 g 因子 (回转磁比)

$$g \equiv -\frac{e}{2\mu} \tag{3.39}$$

从而

$$M_z = -m\mu_B = gL_z \tag{3.40}$$

[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

8. 电子自旋磁矩

$$\hat{\vec{M}}_S = 2g\hat{\vec{S}} = g\hbar\vec{\sigma} \tag{3.41}$$

9. Landau 能级

对于磁场 $\vec{B} = B\hat{z}$,

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

(经典的) 同步回旋 (cyclotron) 频率

$$\omega_{\mathrm{c}} = \frac{eB}{\mu} \tag{3.42}$$

Larmor 频率

$$\omega_{\mathrm{L}} = \frac{1}{2}\omega_{\mathrm{c}} = \frac{eB}{2\mu} \tag{3.43}$$

考察 xoy 平面上的运动

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

$$\psi \sim L_{n_\rho}^{|m|}(\xi^2)\xi^{|m|} \, \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, m\varphi} \tag{3.45}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega_{\mathrm{L}}}{\hbar}} \rho \tag{3.46}$$

$$\begin{aligned} E_N &= (2n_\rho + m + |m| + 1)\hbar\omega_{\mathrm{L}} \\ &= (N+1)\hbar\omega_{\mathrm{c}} \end{aligned} \tag{3.47}$$

$$g = \frac{eBS}{h} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \text{简并度} \tag{3.48}$$

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:

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

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

自旋 -轨道耦合 Hamiltonian:

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

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

$$= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}\, V}{\mathrm{d}\, r} \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \tag{3.53}$$

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

其中 ϕ 是电势场, $V=-e\phi$ 对易关系:

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

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

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

11. 碱金属原子

$$V(r)=-\frac{k_1e^2}{r}\left(1+(Z-1)\,\mathrm{e}^{-\kappa r}\right) \tag{3.57}$$

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

能级只对 m 简并, 简并度 $2j+1$, 用 $n\mathrm{L}_j$ 标记: $\mathrm{s}_{\frac{1}{2}}$, $\mathrm{p}_{\frac{1}{2}}$, $\mathrm{p}_{\frac{3}{2}}$... 其中电子自旋 -轨道耦合造成的能级分裂 (精细结构)[6]:

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

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 $\vec{B}=B\hat{z}$

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

- 正常 Zeeman 效应:
  略去 B^2 项和自旋 -轨道耦合项

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

  此时磁场不改变能量自旋本征态的表达式

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

  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

  $$\Delta l=\pm 1,\quad \Delta m_l=0,\pm 1,\quad \Delta m_s=0 \tag{3.63}$$

  其中 Δm 带来新的谱线, 谱线分裂

  $$\Delta\omega=0,\pm\frac{Be}{2m_e} \tag{3.64}$$

- 反常 Zeeman 效应
  磁场不太强, 自旋 -轨道耦合项不能忽略的情形

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

  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

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

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

  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 $\vec{E}=E\hat{z}$

$$\hat{H}'=eEr\cos\theta \tag{3.68}$$

做微扰展开[8],

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

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

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

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

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

[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

扰的跃迁几率 (振幅):

$$a_{k'\neq k}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\int_0^t H'_{k'k}(t')\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\omega_{k'k}t'}\,\mathrm{d}\,t' \tag{3.73}$$

$$P_{k\to k'}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{k'k}(t')\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\omega_{k'k}t'}\,\mathrm{d}\,t'\right|^2 \tag{3.74}$$

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

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

从而:

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

$$P_{k\to k'}(t)\overset{t\to\infty}{\longrightarrow}\frac{|F_{k'k}|^2}{2\hbar^2}\pi t\delta(\omega_{k'k}\pm\omega) \tag{3.77}$$

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 $\mathrm{d}\,P/\mathrm{d}\,t=\mathrm{const.}$
  从而有衰变的指数定律
- 细致平衡原理: $P_{k\to k'}=P_{k'\to k}$

19. 光的辐射和吸收 (电偶极跃迁)[9]

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

套用量子跃迁的公式,

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

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

其中 $\vec{D}=-e\vec{r}$ 是电子电偶极矩

选择定则:

$$\Delta l=\pm 1,\quad \Delta m=0,\pm 1 \tag{3.81}$$

[9]长波近似的情形, 电磁场未做量子化

20. 自发辐射的 Einstein 理论

21. Aharonov-Bohm 效应

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

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

22. 散射问题

微分散射截面

$$\sigma(\theta,\varphi)=\frac{1}{N\phi}\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,\Omega} \tag{3.83}$$

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

$$\sigma_{\mathrm{t}}=\int\sigma(\theta,\varphi)\,\mathrm{d}\,\Omega \tag{3.84}$$

设波函数的形式为

$$\psi\overset{r\to\infty}{\longrightarrow}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz}+f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{r} \tag{3.85}$$

满足方程

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

$f(\theta,\varphi)$ 是散射振幅,

$$\sigma(\theta,\varphi)=|f(\theta,\varphi)|^2 \tag{3.87}$$

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

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

从而有约化方程

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

其中 $u_l(r)=krR_l(r)$

$$u_l(r)\overset{r\to\infty}{\longrightarrow}A_l\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right) \tag{3.90}$$

δ_l 称为 l 阶相移

与一般的散射形式对比, 得到

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

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

据此定义 l 阶分波振幅

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

总散射截面不含交叉项

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

设力程为 a , 具有显著贡献的分波是

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

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 $ka\to 0$ 的极限下:

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

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

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

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

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

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

$V_0\to\infty$ 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

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

$$\sigma_{\mathrm{t}}=4\pi a_0^2\quad(3.104)$$

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:

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

设关于 $\hat{H}'$ 的展开式:

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

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

满足方程

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

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

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

$$\cdots$$

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

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

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:

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

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

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4.14得到久期方程:

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

4.2 含时微扰

将 Hamiltonian 写成两项

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

不含时部分本征函数:

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n \tag{4.17}$$

设总的波函数

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

从而:

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

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

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{4.21}$$

应用微扰方法:

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

$$\frac{\mathrm{d}\,a_n^{(0)}}{\mathrm{d}\,t} = 0 \tag{4.23}$$

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

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:

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