
中国科学院大学 811 量子力学

考试指导

Collapsar

February 3, 2024

Contents

1	数学基础	3
1.1	特殊函数	3
1.2	常用定积分	4
1.3	常用不定积分	4
1.4	<i>Fourier</i> 变换	4
1.5	正交曲面坐标系	5
2	波函数、薛定谔方程与一维势场中的粒子	6
2.1	考试要求	6
2.2	波函数	6
2.3	态叠加原理	7
2.4	薛定谔方程	7
2.5	定态	7
2.6	一维薛定谔方程的普遍性质	8
2.7	几种典型的一维定态问题	8
3	力学量用算符表示	11
3.1	考试要求	11
3.2	<i>Hermite</i> 算符	11
3.3	测量	12
3.4	不确定性原理	13
3.5	若干典型力学量算符	14
3.6	对易关系	17
3.7	力学量随时间的演变	18
3.8	若干重要定理	20
4	中心力场	25
4.1	考试要求	25
4.2	中心力场中轨道角动量算符是守恒量	25
4.3	无限深球方势阱	27
4.4	氢原子	27
4.5	三维各向同性谐振子	29
4.6	三维无限深方势阱	29
4.7	粒子在电磁场中的运动	30
4.8	<i>Zeeman</i> 效应	31

4.9	朗道能级	32
5	量子力学的矩阵表示与表象变换	34
5.1	考试要求	34
5.2	位置-动量表象	34
5.3	能量表象	35
5.4	占有数表象	36
5.5	矩阵力学	37
5.6	角动量表象	38
6	自旋	41
6.1	考试要求	41
6.2	自旋的提出	41
6.3	Stern - Gerlach 实验	41
6.4	自旋态波函数与自旋算符、泡利算符	43
6.5	角动量理论	45
6.6	碱金属原子光谱的双线结构	48
7	定态问题的近似方法	49
7.1	考试要求	49
7.2	定态微扰理论	49
7.3	Ritz 变分法	50
8	量子跃迁	52
8.1	考试要求	52
8.2	量子跃迁	52
8.3	周期性微扰	52
8.4	光的发射和吸收	53
8.5	偶极近似与能量-时间不确定关系	53
8.6	氢原子的一级斯塔克效应	54
9	多体问题	55
9.1	考试要求	55
9.2	全同粒子体系	55
9.3	两个全同粒子组成的体系	56
9.4	N 个全同 Fermi 子组成的体系	57
9.5	N 个全同 Bose 子组成的体系	57

Chapter 1

数学基础

1.1 特殊函数

1.1.1 复数与复变函数

复数的运算 设复数 $z_1 = x_1 + iy_1, z_2 = x_2 + iy_2$, 则有

$$\begin{aligned} z_1 z_1^* &= |z_1|^2, |z_1| \text{ 为 } z_1 \text{ 的模} \\ (z_1 + z_2)^2 &= z_1^2 + z_2^2 + z_1^* z_2 + z_1 z_2^* \end{aligned}$$

复变函数 设 $z \in \mathbb{C}$, 则有

$$\sinh z = -i \sin iz, \cosh z = \cos iz$$

1.1.2 Γ 函数

定义 Γ 函数为

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt, \operatorname{Re} z > 0$$

具有如下性质:

$$\begin{aligned} \Gamma(1) &= 1 \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ \Gamma(z)\Gamma(1-z) &= \frac{\pi}{\sin \pi z} \\ \Gamma(z+1) &= z\Gamma(z) \end{aligned}$$

1.1.3 δ 函数

对在 0 点附近连续的任意函数 $f(x)$, 恒有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \xrightarrow{f(x)=1} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

δ 函数具有如下性质

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(n)}(x) f(x) dx &= (-1)^n f^{(n)}(0) \\ x\delta(x) &= 0 \quad g(x)\delta(x) = g(0)\delta(x) \quad \delta(x) = \delta(-x) \\ \delta'(-x) &= -\delta'(x) \quad \delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x) \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{-ikx} dx &= 1 \\ \delta(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk\end{aligned}$$

1.2 常用定积分

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-(ax^2+bx+c)} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \frac{b^2-4ac}{4a} \\ \int_0^\infty x^t e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} a^{-\frac{t+1}{2}} \Gamma\left(\frac{1+t}{2}\right) \\ \int_0^\infty x^t e^{-ax} dx &= \frac{\Gamma(t+1)}{a^{t+1}} (a > 0) \\ \int_0^\infty x \sin mx e^{-nx} dx &= \frac{2mn}{(m^2+n^2)^2} \\ \int_0^\infty x \cos mx e^{-nx} dx &= \frac{n^2-m^2}{(m^2+n^2)^2} \\ \int_0^\infty \frac{p^2}{(x^2+a^2)^4} dp &= \frac{\pi}{32a^5}\end{aligned}$$

1.3 常用不定积分

以下不定积分均略去积分常数 C

$$\begin{aligned}\int e^{ax} \sin bx \, dx &= \frac{1}{a^2+b^2} \begin{vmatrix} (e^{ax})' & (\sin(bx))' \\ e^{ax} & \sin(bx) \end{vmatrix} = \frac{1}{a^2+b^2} e^{ax} (a \sin bx - b \cos bx) \\ \int e^{ax} \cos bx \, dx &= \frac{1}{a^2+b^2} \begin{vmatrix} (e^{ax})' & (\cos(bx))' \\ e^{ax} & \cos(bx) \end{vmatrix} = \frac{1}{a^2+b^2} e^{ax} (a \cos bx + b \sin bx)\end{aligned}$$

1.4 Fourier 变换

1.4.1 波包的 Fourier 变换

具有一定波长的平面波可表示为

$$\psi_k(x) = \exp(ikx)$$

波长 $\lambda = 2\pi/k$, 其特点是波幅 (或强度) 为常数. 波包可以看成许多不同波数 (长) 的平面波的叠加, 这就是波包的 Fourier 分析或频谱分析. $\psi(x)$ 的 Fourier 变换 $\phi(k)$ 定义如下:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \exp(ikx) dk$$

其逆变换为

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \exp(-ikx) dx$$

1.4.2 位置-动量 *Fourier* 变换

动量表象波函数 $\varphi(p, t)$ 与坐标表象波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 之间的关系是

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mathbf{p}, t) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3\mathbf{p} \\ \varphi(\mathbf{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3\mathbf{r} \end{aligned}$$

/

1.5 正交曲面坐标系

1.5.1 坐标系

坐标系	u_1	u_2	u_3	h_1	h_2	h_3
直角坐标系	x	y	z	1	1	1
柱坐标系	r	φ	z	1	r	1
球坐标系	r	θ	φ	1	r	$r \sin \theta$

1.5.2 算子在正交曲面坐标系下的表示

梯度

$$\nabla f = \frac{1}{h_1} \frac{\partial f}{\partial u_1} \mathbf{e}_{u_1} + \frac{1}{h_2} \frac{\partial f}{\partial u_2} \mathbf{e}_{u_2} + \frac{1}{h_3} \frac{\partial f}{\partial u_3} \mathbf{e}_{u_3}$$

散度

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial (A_1 h_2 h_3)}{\partial u_1} + \frac{\partial (A_2 h_1 h_3)}{\partial u_2} + \frac{\partial (A_3 h_1 h_2)}{\partial u_3} \right]$$

旋度

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \begin{vmatrix} h_1 \mathbf{e}_{u_1} & h_2 \mathbf{e}_{u_2} & h_3 \mathbf{e}_{u_3} \\ \frac{\partial}{\partial u_1} & \frac{\partial}{\partial u_2} & \frac{\partial}{\partial u_3} \\ h_1 A_1 & h_2 A_2 & h_3 A_3 \end{vmatrix}$$

拉普拉斯

$$\nabla^2 f = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial u_1} \left(\frac{\partial f}{\partial u_1} \frac{h_2 h_3}{h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial u_2} \left(\frac{\partial f}{\partial u_2} \frac{h_1 h_3}{h_2} \right) + \frac{\partial}{\partial u_3} \left(\frac{\partial f}{\partial u_3} \frac{h_1 h_2}{h_3} \right) \right]$$

Chapter 2

波函数、薛定谔方程与一维势场中的粒子

2.1 考试要求

1. 了解波粒二象性假设的物理意义及其主要实验事实.
2. 熟练掌握波函数的标准化条件: 有限性、连续性和单值性. 深入理解波函数的概率解释.
3. 理解态叠加原理以及任何波函数按不同动量的平面波展开的方法及其物理意义.
4. 熟练掌握薛定谔方程的建立过程. 深入了解定态薛定谔方程, 定态与非定态波函数的意义及相互关系. 了解连续性方程的推导及其物理意义.
5. 熟练掌握一维薛定谔方程边界条件的确定和处理方法.
6. 熟练掌握一维无限深方势阱的求解方法及其物理讨论, 掌握一维有限深方势阱束缚态问题的求解方法.
7. 熟练掌握势垒贯穿的求解方法及隧道效应的解释. 掌握一维有限深方势阱的反射、透射的处理方法及共振现象的发生.
8. 熟练掌握一维谐振子的能谱及其定态波函数的一般特点及其应用.
9. 了解 δ 函数势的处理方法.

2.2 波函数

2.2.1 统计诠释

量子力学中用波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描写微观体系的状态. $\psi(\mathbf{r}, t)^* \psi(\mathbf{r}, t) d\tau = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$ 表示 t 时刻, 粒子处于空间 \mathbf{r} 处 $d\tau$ 体积元内的概率, $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ 表示概率密度或者概率幅.

2.2.2 基本特性

1. 有限性. 任一时刻在全空间找到该粒子的概率 $\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$ 取有限值, 即 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是平方可积的;
2. 单值性. $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ 是单值的;
3. 连续性. $\psi(\mathbf{r}, t)$ 与 $\nabla|\psi(\mathbf{r}, t)|$ 是 \mathbf{r} 的连续函数.

2.2.3 归一化

波函数的归一化条件:

$$\int_{(\text{全})} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1$$

相对概率分布: $\psi(\mathbf{r}) \sim c\psi(\mathbf{r})$, 波函数常数因子不定性; 相位因子不定性;

2.3 态叠加原理

定理 (态叠加原理). 如果 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是体系的两个可能的量子态, 则二者的任意复数线性组合

$$c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$$

也是体系的一个态矢量, 也描写了体系的一个可能的量子态.

注. 态叠加原理意味着态矢量 $|\Psi\rangle$ 服从的方程——薛定谔方程, 必须是关于 $|\Psi\rangle$ 的线性方程.

2.4 薛定谔方程

含时薛定谔方程与定态薛定谔方程 波函数随时间的演化满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi \quad (2.1)$$

当势场 $V(\mathbf{r})$ 不显含 t 时, 其解是定态解 $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$, $\psi(\mathbf{r})$ 满足定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi = E\psi \quad (2.2)$$

即能量本征方程.

2.5 定态

倘若体系处在某个能量本征态, 或者处在包括 \hat{H} 在内的一组相容力学量算符完全集 (CSCO) 的某个共同本征态, 则称体系处在定态. 或者说, 定态就是体系的某一能量本征态 $|E\rangle$.

注. 虽然某一个能量本征右矢 $|E\rangle$ 描写的量子态是定态, 但属于不同能量本征值的几个能量本征右矢的线性组合不是定态. 例如能量本征态的叠加态

$$|\psi\rangle = c_1 |E_1\rangle + c_2 |E_2\rangle$$

当 $E_1 \neq E_2$ 时就不是定态. 但这个 $|\psi\rangle$ 仍是体系的一个可能的量子态.

定态具有如下的性质:

1. 在空间某处找到粒子的概率和概率流密度矢量不随时间变化; 任一不显含时间的力学量的平均值不随时间变化; 任意不显含时间力学量的可能测值的概率不随时间变化;
2. 若一体系不受干扰 (测量) 和其他相互作用, 如果 $t = 0$ 时处于定态, 那么体系将永远处于这个定态上, 也不会跃迁到其他定态;

3. 如果 $t = 0$ 时处于一些定态的叠加态, 那么体系的状态将永远是这些定态的叠加, 只有它们之间的相对相位会发生变化.
4. 定态问题的解不一定处于定态, 一般情况下处于定态的叠加态.

2.5.1 概率守恒定律

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) + \nabla \cdot J(r, t) = 0 \quad (2.3)$$

积分形式:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} d^3x \rho(r, t) = - \oint_S ds \cdot J(r, t) \quad (2.4)$$

其中, $\rho(r, t) = |\psi(r, t)|^2$ 是 $\psi(r, t)$ 态下在时空中发现粒子的概率体密度.

$$J(r, t) = \frac{\hbar}{2i\mu} [\psi^*(r, t) \nabla \psi(r, t) - \psi(r, t) \nabla \psi^*(r, t)]$$

为概率流密度矢量.

2.6 一维薛定谔方程的普遍性质

1. 一维非奇性势 (除 δ 势、无限深方势阱等) 的薛定谔方程的束缚态无简并;
2. 一维束缚态波函数可取为实函数;
3. 束缚态的节点数: 基态无节点, 第 n 激发态有 n 个节点.
4. 若势场 $U(x)$ 为偶函数: $U(x) = U(-x)$, 则束缚态本征函数具有确定的宇称且基态一般为偶宇称.

2.7 几种典型的一维定态问题

2.7.1 一维定态问题的特点

定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu[E - V(x)]}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2.5)$$

波函数及其一阶导数的连续或者跃变条件 对于非奇异势 (除 δ 势与无限深势阱), 波函数 ψ 及其一阶导数 ψ' 是连续的. 对于无限深势阱, 在边界上 ψ 连续, 但是 ψ' 不连续.

对于 δ 势 $V(x) = \gamma\delta(x)$, 波函数一阶导数的跃变条件为:

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2\mu\gamma}{\hbar^2} \psi(0) \quad (2.6)$$

2.7.2 一维无限深方势阱

1. 势能函数

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq a \end{cases}$$

2. 本征值

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}, n = 1, 2, \dots$$

3. 本征函数

$$\psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & 0 < x < a \\ 0 & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq a \end{cases}$$

若坐标原点取在势阱中心, 则本征函数为

$$\psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left[\frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2} \right) \right] & |x| < \frac{a}{2} \\ 0, & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

$\psi_n(x)$ 具有宇称 $(-1)^n$.

2.7.3 一维谐振子

1. 势能函数

$$V = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

2. 本征值

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

3. 本征函数

$$\psi_n = N_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x)$$

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$$

4. 递推关系

$$\begin{aligned}
x|n\rangle &= \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle + \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \right] \\
x^2|n\rangle &= \frac{1}{2\alpha^2} \left[\sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle + (2n+1)|n\rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} |n+2\rangle \right] \\
x^{2n}|n\rangle &= \frac{1}{(2\alpha^2)^n} \left[(2n-1)!! |n\rangle + (2n-1)!! n\sqrt{2}! \psi_2 + \cdots \right. \\
&\quad \left. \cdots + n(2n-1)\sqrt{(2n-2)!} |2n-2\rangle + \sqrt{(2n)!} |2n\rangle \right] \\
\frac{d}{dx}|n\rangle &= \alpha \left[\sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle - \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \right] \\
\frac{d^2}{dx^2}|n\rangle &= \frac{\alpha^2}{2} \left[\sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle - (2n+1)|n\rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} |n+2\rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$\psi_n(x)$ 具有宇称 $(-1)^n$.

2.7.4 平面转子

1. 本征方程

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi = E\psi$$

2. 归一化波函数

$$\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, m = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots$$

3. 本征值

$$E_n = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$$

Chapter 3

力学量用算符表示

3.1 考试要求

1. 掌握算符的本征值和本征方程的基本概念.
2. 熟练掌握 *Hermite* 算符的基本性质及相关的定理
3. 熟练掌握坐标算符、动量算符以及角动量算符, 包括定义式、相关的对易关系及本征值和本征函数.
4. 熟练掌握力学量取值的概率及平均值的计算方法. 理解两个力学量同时具有确定值的条件和共同本征函数.
5. 熟练掌握不确定度关系的形式、物理意义及其一些简单的应用.
6. 理解力学量平均值随时间变化的规律. 掌握如何根据哈密顿算符来判断该体系的守恒量.

3.2 *Hermite* 算符

3.2.1 定义

若力学量算符 \hat{F} 满足 $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$, 则 \hat{F} 为 *Hermite* 算符. 或者若对于任意两个波函数 ψ, ϕ 有

$$\int \phi^* \hat{F} \psi d\tau = \int (\hat{F} \phi)^* \psi d\tau$$

则算符 \hat{F} 为 *Hermite* 算符.

3.2.2 性质

性质. *Hermite* 算符的平均值为实数, 在任何状态下平均值均为实数的算符必为 *Hermite* 算符.

Proof. 由于

$$\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle = \langle \beta | \hat{A}^\dagger | \alpha \rangle^*$$

故 *Hermite* 算符 \hat{O} 表示的力学量在任意量子态 ψ 下的平均值为

$$\overline{O} = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O}^\dagger | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^*$$

即 *Hermite* 算符的平均值为实数.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^* = (\langle \psi | \hat{O}^\dagger | \psi \rangle^*)^* = \langle \psi | \hat{O}^\dagger | \psi \rangle$$

故任何状态下平均值均为实数的算符必为 *Hermite* 算符. \square

性质. *Hermite* 算符的本征值为实数, *Hermite* 算符在本征态上的平均值就是本征值.

Proof. 设体系处于 \hat{O} 的本征态 ψ_n , O_n 是算符 \hat{O} 在本征态 ψ_n 下的本征值, 则测量 O 的平均值为

$$\overline{O} = \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle = O_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = O_n$$

故 *Hermite* 算符在本征态上的平均值就是本征值, 又因为 *Hermite* 算符的平均值为实数, 所以 O_n 为实数. \square

性质. *Hermite* 算符属于不同本征值的本征态彼此正交.

Proof. 设

$$\hat{A} |\psi_1\rangle = a_1 |\psi_1\rangle, \hat{A} |\psi_2\rangle = a_2 |\psi_2\rangle, a_1 \neq a_2$$

那么

$$\langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle = a_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$$

又有

$$\langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle = \langle \hat{A} \psi_2 | \psi_1 \rangle = \langle a_2 \psi_2 | \psi_1 \rangle = a_2^* \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = a_2 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$$

两式相减, 即有

$$(a_1 - a_2) \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$$

由于 $a_1 \neq a_2$, 只能 $\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$. \square

性质. 两 *Hermite* 算符之和仍为 *Hermite* 算符.

性质. 无论 *Hermite* 算符 \hat{A}, \hat{B} 是否对易, 算符 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ 及 $\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ 必为 *Hermite* 算符; 当且仅当两 *Hermite* 算符 \hat{A} 和 \hat{B} 对易时, 它们之积才是 *Hermite* 算符.

性质. 任何 *Hermite* 算符都可以分解为

$$\hat{O} = \hat{O}_+ + i\hat{O}_-$$

其中

$$\hat{O}_+ = \frac{1}{2}(\hat{O} + \hat{O}^\dagger), \hat{O}_- = \frac{1}{2i}(\hat{O} - \hat{O}^\dagger)$$

都是 *Hermite* 算符.

3.3 测量

在力学量 F 的本征态测量 F , 有确定值, 就是本征值, 也是平均值.

在非 F 的本征态 ϕ 测量 F , 没有确定值, 有可能值和平均值, 可能值是 F 的本征值中的一部分, 每一个可能值有一个相应的概率, 所有可能的概率总和为 1, 所有可能值乘以相应的概率, 相加即可得到平均值.

将 $\phi(x)$ 用算符 \hat{F} 的正交归一的本征函数展开:

$$\phi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) + \int c_\lambda \psi_\lambda(x) dx$$

则在 $\phi(x)$ 态中测量力学量 F 得到结果为 λ_n 的概率为 $|c_n|^2$, 得到结果在 $\lambda - \lambda + d\lambda$ 范围内的概率为 $|c_\lambda|^2 d\lambda$.

$$c_n = \int \psi_n^*(x) \phi(x) dx, \quad c_\lambda = \int \psi_\lambda^*(x) \phi(x) dx$$

$$\bar{F} = \int \phi^*(x) F \phi(x) dx \text{ 或 } \bar{F} = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 + \int \lambda |c_\lambda|^2 d\lambda$$

3.4 不确定性原理

3.4.1 误差算符与不确定度

$|\Psi\rangle$ 态下力学量 \mathcal{A} 的误差算符

$$\Delta \hat{\mathcal{A}} := \hat{\mathcal{A}} - \langle \hat{\mathcal{A}} \rangle$$

式中 $\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \Psi | \mathcal{A} | \Psi \rangle$, 它是力学量 \mathcal{A} 在 $|\Psi\rangle$ 态下的系综平均值.

$|\Psi\rangle$ 态下力学量 \mathcal{A} 的不确定度

$$\Delta \mathcal{A} := \sqrt{\langle (\Delta \hat{\mathcal{A}})^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2}$$

3.4.2 不确定关系的表述

$$\Delta \mathcal{A} \Delta \mathcal{B} \geq \frac{1}{2} |\langle \mathcal{C} \rangle|$$

对于 $\mathcal{A} = x, \mathcal{B} = p$, 有

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

3.4.3 不确定关系的证明

Proof. 设 \mathcal{A} 与 \mathcal{B} 是体系的两个任意选择的力学量,

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = i\hat{\mathcal{C}}, \quad \hat{\mathcal{C}} = \hat{\mathcal{C}}^\dagger$$

算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 与 $\hat{\mathcal{B}}$ 的 *Hermite* 性, 意味着 $|\Psi\rangle$ 态下这两个力学量的误差算符也是 *Hermite* 算符:

$$\Delta \hat{\mathcal{A}} = (\Delta \hat{\mathcal{A}})^\dagger, \quad \Delta \hat{\mathcal{B}} = (\Delta \hat{\mathcal{B}})^\dagger, \quad [\Delta \hat{\mathcal{A}}, \Delta \hat{\mathcal{B}}] = i\hat{\mathcal{C}}$$

因此, 对于任意指定的实数 ζ 和右矢 $|\Psi\rangle$,

$$|\eta\rangle := [\zeta(\Delta \hat{\mathcal{A}}) - i(\Delta \hat{\mathcal{B}})]|\Psi\rangle$$

也是体系态矢量空间中的一个合格的量子态. 所以,

$$||\eta\rangle|^2 = \langle \eta | \eta \rangle \geq 0$$

注意到:

$$\begin{aligned}
 \langle \eta | \eta \rangle &= \langle \Psi | [\zeta \Delta \hat{\mathcal{A}} + i \Delta \hat{\mathcal{B}}] [\zeta \Delta \hat{\mathcal{A}} - i \Delta \hat{\mathcal{B}}] | \Psi \rangle \\
 &= \left\langle \Psi \left| \left[\zeta^2 (\Delta \hat{\mathcal{A}})^2 + (\Delta \hat{\mathcal{B}})^2 + \zeta \hat{\mathcal{C}} \right] \right| \Psi \right\rangle \\
 &= \zeta^2 \langle (\Delta \hat{\mathcal{A}})^2 \rangle + \langle (\Delta \hat{\mathcal{B}})^2 \rangle + \zeta \langle \hat{\mathcal{C}} \rangle \\
 &= \zeta^2 (\Delta \mathcal{A})^2 + (\Delta \mathcal{B})^2 + \zeta \langle \mathcal{C} \rangle
 \end{aligned}$$

不等式 $\langle \eta | \eta \rangle \geq 0$ 可改写为:

$$\left[\zeta (\Delta \mathcal{A}) + \frac{\langle \mathcal{C} \rangle}{2(\Delta \mathcal{A})} \right]^2 + (\Delta \mathcal{B})^2 - \frac{\langle \mathcal{C} \rangle^2}{4(\Delta \mathcal{A})^2} \geq 0$$

此不等式对于任意指定的实参数 ζ 均成立. 因此,

$$(\Delta \mathcal{A})^2 (\Delta \mathcal{B})^2 \geq \frac{\langle \mathcal{C} \rangle^2}{4}, \quad \rightsquigarrow \quad \Delta \mathcal{A} \Delta \mathcal{B} \geq \frac{1}{2} \langle \mathcal{C} \rangle$$

□

3.5 若干典型力学量算符

3.5.1 位置算符 \hat{x}

本征值方程

$$\hat{x} |x'\rangle = x' |x'\rangle$$

本征函数 位置算符在自身表象中的本征函数为 δ 函数:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$$

态矢量内积

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \alpha | \hat{I} | \beta \rangle = \left\langle \alpha \left| \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| \right] \right| \beta \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle \alpha | x \rangle \langle x | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\alpha(x)]^* \beta(x)$$

力学量算符矩阵元

$$\langle \alpha | F(\hat{x}) | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\alpha(x)]^* F(x) \beta(x)$$

3.5.2 动量算符 \hat{p}

本征值方程

$$\hat{p}_i | \mathbf{p}' \rangle = p'_i | \mathbf{p}' \rangle$$

本征函数 动量算符在自身表象中的本征函数为 δ 函数:

$$\psi_{p'}(\mathbf{p}) := \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

在位置表象中

动量本征函数

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$$

正交归一条件

$$\int d^3x \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

完备性条件

$$\int d^3p \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

箱归一化波函数

$$\psi_{\mathbf{p}} = L^{-3/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}$$

动量本征值

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L}, p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L}, p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L}$$

3.5.3 轨道角动量: $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar\nabla)$

球坐标系下的表示 球坐标系下有

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)\end{aligned}$$

本征方程 \hat{L}_z 的本征方程为

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \Phi_m &= m\hbar \Phi_m \quad \Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

\hat{L}^2 的本征方程为

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

即球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}_z 与 \hat{L}^2 的共同本征函数。 \hat{L}^2 的本征值是 $2l+1$ 重简并的, 考虑电子自旋则是 $4l+2$ 重。

球谐函数

前几个球谐函数

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \\
 Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
 Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\
 Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}
 \end{aligned}$$

球谐函数的递推公式

$$\begin{aligned}
 \cos \theta Y_{lm} &= \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1m} + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1m} \\
 \sin \theta e^{i\varphi} Y_{lm} &= \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1m-1} - \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1m-1} \\
 \sin \theta e^{-i\varphi} Y_{lm} &= -\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1m-1} + \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1m-1}
 \end{aligned}$$

角动量升降算符 引入升降算符:

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

递推关系

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_{\pm} |lm\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \hbar |lm\pm 1\rangle \\
 &= \sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)} \hbar |lm\pm 1\rangle
 \end{aligned}$$

对易关系

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{l}_{\pm}$$

3.5.4 动能算符

直角坐标 直角坐标表示:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

其本征函数为平面波.

球坐标表示

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

其中 $\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$ 为动量算符的径向分量, 并且有

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

3.5.5 流密度算符

定义 流密度算符定义为

$$\hat{j} = \frac{1}{2} \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right]$$

$\psi(\mathbf{r})$ 下的平均值

$$\langle \hat{j} \rangle = \frac{\hbar}{2i\mu} [\psi'(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi'(\mathbf{r})]$$

3.5.6 宇称 (空间反演) 算符

定义 宇称算符 $\hat{\pi}$ 为 *Hermite*, 自逆, 幺正的, 其定义为

$$\hat{\pi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$$

本征值 ± 1

本征函数

$$\hat{\pi}\psi_+(\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}), \psi_+(-\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}) \text{ 为偶宇称态}$$

$$\hat{\pi}\psi_-(\mathbf{r}) = -\psi_-(\mathbf{r}), \psi_-(-\mathbf{r}) = -\psi_-(\mathbf{r}) \text{ 为奇宇称态}$$

3.5.7 坐标平移算符

定义 算符 $\hat{T}(a) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}a\hat{p}\right)$ 为坐标平移算符, 其中 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 为动量算符, a 为一个给定的实常量.

本征值

$$\lambda = e^{-i\delta} \xrightarrow{\text{记为}} e^{-ika}$$

本征函数

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

其中, $u_k(x)$ 是 x 的周期函数, 周期为 a .

3.5.8 连续谱本征函数的归一化

归一化为 δ 函数, 或者采用箱归一化. 从离散谱到连续谱存在以下对应关系:

$$\frac{h^3}{L^3} \rightarrow dp, \quad \frac{1}{L^3} \sum_{n_x, n_y, n_z=-\infty}^{+\infty} = \frac{1}{V_n} \sum_{n_1, n_2=-\infty}^{+\infty} \rightarrow \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp$$

3.6 对易关系

3.6.1 定义

对易式

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

反对易式

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

3.6.2 对易式满足的基本恒等式

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0 \text{ (雅可比恒等式)} \end{aligned}$$

3.6.3 重要的对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{x}_\alpha, \hat{x}_\beta] &= 0, \quad [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0, \quad [\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{L}_\alpha, \hat{x}_\beta] &= i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{x}_\gamma, \quad [\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{p}_\gamma \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] &= 0, \quad [\hat{s}^2, \hat{s}_\alpha] = 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha] = 0 \\ \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} &= 2i\hbar\hat{\mathbf{r}}, \quad \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} = 2i\hbar\hat{\mathbf{p}}, \quad \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}} = 0 \\ [\hat{A}, \hat{B}^n] &= \sum_{s=0}^{n-1} \hat{B}^s [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-s-1}, \text{ 其中 } n \text{ 为自然数.} \\ [\hat{p}_k, F] &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial F}{\partial x_k}, \quad [\hat{x}_k, F] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_k}, \end{aligned}$$

其中 $F(x, p)$ 是 x_k 和 p_k 的整函数¹

$$\begin{aligned} \text{设算符 } \hat{A} \text{ 和 } \hat{B} \text{ 与它们的对易式 } [\hat{A}, \hat{B}] \text{ 都对易, 则有} \\ \begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}^n] &= n\hat{B}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}] \\ [\hat{A}^n, \hat{B}] &= n\hat{A}^{n-1}[\hat{A}, \hat{B}] \end{aligned} \end{aligned}$$

3.7 力学量随时间的演变

3.7.1 时间演化算符

时间演化算符的具体形式如下:

$$\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right]$$

它是态矢量空间的一个么正算符, 满足

$$[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0)]^\dagger \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) = \hat{I}$$

这是因为概率守恒要求时间演化过程中态矢量的模长不变.

¹整函数指数函数 $F(x, p)$ 可以展开成如下形式:

$$F(x, p) = \sum_{m, n} \left(\sum_{k, l=1}^3 C_{kl}^{mn} x_k^m p_l^n \right)$$

其中 C_{kl}^{mn} 是数值系数.

3.7.2 力学量系综平均值的随时演化

设某力学量 \mathcal{O} 对应的力学量算符 $\hat{\mathcal{O}}$ 显含时间 t , 即 $\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}}(t)$ 则 \mathcal{O} 在量子态 $|\psi(t)\rangle$ 下的系综平均值为:

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_\psi = \langle \psi(t) | \hat{\mathcal{O}}(t) | \psi(t) \rangle$$

力学量系综平均值的随时演化规律为

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_\psi = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{O}}}{\partial t} \right\rangle_\psi + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathcal{O}}, \hat{H}] \rangle_\psi$$

Proof. 由于 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演化遵从含时薛定谔方程,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad \rightsquigarrow \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H}$$

代入计算即可证明. □

当 $\hat{\mathcal{O}}$ 不显含 t 时, 上式退化为 *Ehrenfest* 关系:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathcal{O}}, \hat{H}] \rangle_\psi$$

特别地, 对于力学量算符 \hat{r} 与 \hat{p} , 有如下的 *Ehrenfest* 定理

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle_\psi = \frac{\langle \hat{p} \rangle_\psi}{\mu}, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle_\psi = -\langle \nabla V(\hat{r}) \rangle_\psi$$

或者

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{r} \rangle_\psi = \langle F(r) \rangle_\psi$$

3.7.3 绘景

薛定谔绘景 假设态矢量随时间演化, 但体系的力学量算符 $\hat{\mathcal{A}}$ 以及确定表象时所选择的态矢量空间的基矢系 $\{|f_i\rangle\}$ 不随时间变化.

海森堡绘景 假设态矢量不随时间演化, 但力学量算符随时间演化, 满足海森堡运动方程:

$$\frac{d\hat{\mathcal{A}}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{A}}_H(t), \hat{H}]$$

相互作用绘景或者狄拉克绘景

薛定谔绘景与海森堡绘景之间的变换关系

$$|\psi(t)\rangle_H = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger |\psi(t)\rangle_S, \quad \hat{\mathcal{A}}_H(t) = \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{\mathcal{A}}_S(t) \hat{\mathcal{U}}(t, t_0)$$

或者

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) |\psi(t)\rangle_H, \quad \hat{\mathcal{A}}_S(t) = \hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \hat{\mathcal{A}}_H(t) \left[\hat{\mathcal{U}}(t, t_0) \right]^\dagger$$

3.8 若干重要定理

3.8.1 Virial 定理

定理. 设粒子处于势场 $V(\mathbf{r})$ 中, Hamilton 量为 $\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r})$, 则体系处于定态时有

$$2\overline{T} = \overline{\mathbf{r} \cdot (\nabla V)}$$

或者

$$\overline{p^2} = \mu \overline{\mathbf{r} \cdot (\nabla V)}$$

Proof. 考虑 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 的随时演化. 对于定态, 根据 *Ehrenfest* 关系可得,

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right] \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \mathbf{r} [\hat{p}, V(\mathbf{r})] + \left[\mathbf{r}, \frac{p^2}{2\mu} \right] \hat{p} \right\rangle = 0$$

利用

$$[\hat{p}, V(\mathbf{r})] = -i\hbar \nabla V(\mathbf{r}), [\mathbf{r}, p^2] = 2i\hbar \mathbf{p}^2$$

得到

$$\overline{p^2} = \mu \overline{\mathbf{r} \cdot (\nabla V)}$$

□

推论. 若 $V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数, 即 $V(cx, cy, cz) = c^n V(x, y, z)$, c 为常数, 有如下关系:

$$2\overline{T} = n\overline{V}$$

几个特例如下:

- 谐振子势, $n = 2, \overline{V} = \overline{T}$;
- *Coulomb* 势或者 δ 势, $n = -1, \overline{V} = -2\overline{T}$.

推论 (广义 Virial 定理). 在 *Hermite* 算符 \hat{A} 的分立谱本征态下, 算符 $\hat{c} = [\hat{A}, \hat{B}]$ 的期望值为零.

Proof. Hermite 算符 \hat{A} 的本征态为 φ_n , 本征方程

$$\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$$

这样

$$\begin{aligned} \langle \hat{c} \rangle_n &= \int \varphi_n^* [\hat{A}, \hat{B}] \varphi_n \, d\tau = \int \varphi_n^* \hat{A} \hat{B} \varphi_n \, d\tau - \int \varphi_n^* \hat{B} \hat{A} \varphi_n \, d\tau \\ &= \int \hat{B} \varphi_n (\hat{A} \varphi_n)^* \, d\tau - a_n \int \varphi_n^* \hat{B} \varphi_n \, d\tau \\ &= a_n \int \varphi_n^* \hat{B} \varphi_n \, d\tau - a_n \int \varphi_n^* \hat{B} \varphi_n \, d\tau = 0 \end{aligned}$$

□

3.8.2 Hellmann-Feynman 定理

定理. 设体系的 *Hamilton* 量 H 中含有某参量 λ , E_n 为 H 的某一本征值, 相应的束缚态归一化本征函数为 ψ_n , 则有

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_n$$

Proof. 能量本征方程 $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ 左右两边对参数 λ 求导, 有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) |n\rangle + H \frac{\partial}{\partial \lambda} |n\rangle = \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right) |n\rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \lambda} |n\rangle$$

左乘 $\langle n|$, 并利用正交归一条件, 得到

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_n$$

□

推论 (广义 Hellmann-Feynman 定理). 对于 *Hermite* 算符 $\hat{F} = \hat{F}(\lambda)$ 且有 $\hat{F}\psi_n(\lambda) = f_n(\lambda)\psi_n(\lambda)$ 则在 ψ_n 态下有

$$\frac{\partial f_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \right\rangle_n$$

Proof. 由 $\hat{F}\psi_n(\lambda) = f_n(\lambda)\psi_n(\lambda)$, 两边对 λ 求导

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \psi_n(\lambda) + \hat{F} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial f_n}{\partial \lambda} \psi_n + f_n \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}$$

向 ψ_m 态上投影, 有

$$\left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \right\rangle + \int \psi_n^* \hat{F} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \frac{\partial f_n}{\partial \lambda} + f_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

对上式左边第二项, 利用 $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$,

$$\int \psi_n^* \hat{F} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int (\hat{F} \psi_n)^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = f_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

所以

$$\frac{\partial f_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \right\rangle_n$$

实际上, 向 ψ_m 态上投影, 有更一般结果

$$\frac{\partial f_n}{\partial \lambda} \delta_{m,n} = \int \psi_m^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + (f_m - f_n) \int \psi_m^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

□

3.8.3 Baker-Hausdorff 公式

定理. 给定算符 \hat{A} 和 \hat{B} , 令 $\hat{C}_0 = \hat{B}, \hat{C}_1 = [\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}_2 = [\hat{A}, \hat{C}_1], \dots, \hat{C}_n = [\hat{A}, \hat{C}_{n-1}], \dots$, 若 λ 为常数, 则有如下 Baker-Hausdorff 公式:

$$e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \hat{C}_n = \hat{B} + \lambda [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\lambda^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots$$

Proof. 令 $f(\lambda) = e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}}$, 将 $f(\lambda)$ 按 λ 作 Taylor 级数展开, 有

$$f(\lambda) = \sum_n f^{(n)}(0) \frac{\lambda^n}{n!}$$

对照上式, 只边证明如下关系即可:

$$\frac{d^n}{d\lambda^n} f(\lambda=0) = \hat{C}_n$$

下面用数学归纳法证明之. 先验证前三项. 将 $f(\lambda)$ 按 λ 展开, 有

$$e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}} = \left(1 + \lambda \hat{A} + \frac{1}{2} \lambda^2 \hat{A}^2 + \dots\right) \hat{B} \left(1 - \lambda \hat{A} + \frac{1}{2} \lambda^2 \hat{A}^2 - \dots\right)$$

上式右边只含 λ^0 的项的系数:

$$\hat{B} = \hat{C}_0$$

只含 λ^1 的项的系数:

$$\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}_1$$

只含 λ^2 的项的系数:

$$-\hat{A} \hat{B} \hat{A} + \frac{1}{2} \hat{A}^2 \hat{B} + \frac{1}{2} \hat{B} \hat{A}^2 = \frac{1}{2} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = \frac{1}{2} \hat{C}_2$$

..... 由此可知,

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_0 e^{-\lambda \hat{A}}, & f^{(0)}(0) &= \hat{C}_0 \\ \frac{df(\lambda)}{d\lambda} &= e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_1 e^{-\lambda \hat{A}}, & f^{(1)}(0) &= \hat{C}_1 \\ \frac{d^2 f(\lambda)}{d\lambda^2} &= e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_2 e^{-\lambda \hat{A}}, & f^{(2)}(0) &= \hat{C}_2 \end{aligned}$$

假设

$$\frac{d^{n-1}}{d\lambda^{n-1}} f(\lambda) = e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_{n-1} e^{-\lambda \hat{A}}, \quad f^{(n-1)}(0) = \hat{C}_{n-1}$$

则有

$$\begin{aligned} \frac{d^n}{d\lambda^n} f(\lambda) &= \frac{d}{d\lambda} \left[e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_{n-1} e^{-\lambda \hat{A}} \right] \\ &= \hat{A} e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_{n-1} e^{-\lambda \hat{A}} - e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_{n-1} e^{-\lambda \hat{A}} \hat{A} \\ &= e^{\lambda \hat{A}} [\hat{A}, \hat{C}_{n-1}] e^{-\lambda \hat{A}} = e^{\lambda \hat{A}} \hat{C}_n e^{-\lambda \hat{A}} \end{aligned}$$

上式中取 $\lambda = 0$, 得证. □

3.8.4 Glauber 公式

定理. $e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda \hat{A}} e^{\lambda \hat{B}} e^{-\frac{\lambda^2}{2} \hat{C}} = e^{\lambda \hat{B}} e^{\lambda \hat{A}} e^{\frac{\lambda^2}{2} \hat{C}}$, 其中 $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$, 且与 $\hat{A} \hat{B}$ 都对易.

Proof. 设 $f(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}$, 对 λ 求导得

$$\begin{aligned} f'(\lambda) &= \hat{A}e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} + e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{\lambda\hat{B}} = \left[\hat{A} + e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} \right] e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} \\ &= \left[\hat{A} + e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} \right] f(\lambda) = [\hat{A} + g(\lambda)]f(\lambda) \end{aligned}$$

其中 $g(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}}$, 对 λ 求导得

$$g'(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})e^{-\lambda\hat{A}} = e^{\lambda\hat{A}}\hat{C}e^{-\lambda\hat{A}} = \hat{C}$$

由 $\lambda = 0$ 初始条件 $g(0) = \hat{B}$, 根据上式解得

$$g(\lambda) = \hat{B} + \hat{C}\lambda$$

于是有 $f'(\lambda) = (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda)f(\lambda)$. 同理可证 $f'(\lambda) = f(\lambda)(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda)$. 也就有

$$f'(\lambda) = f(\lambda)(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda) = (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda)f(\lambda)$$

由此知 $(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda)$ 与 $f(\lambda)$ 对易. 这样关于 $f(\lambda)$ 的微分方程为

$$\frac{f'(\lambda)}{f(\lambda)} = \hat{A} + \hat{B} + \hat{C}\lambda$$

由 $\lambda = 0$ 初始条件 $f(0) = 1$, 根据上式解得

$$f(\lambda) = e^{\lambda\hat{A} + \lambda\hat{B} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{C}}$$

这样

$$e^{\lambda(\hat{A} + \hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}e^{-\frac{\lambda^2}{2}\hat{C}}$$

由于 $\hat{A} \leftrightarrow \hat{B}$, 即得 $e^{\lambda(\hat{A} + \hat{B})} = e^{\lambda\hat{B}}e^{\lambda\hat{A}}e^{\frac{\lambda^2}{2}\hat{C}}$, 这样

$$e^{\lambda(\hat{A} + \hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}e^{-\frac{\lambda^2}{2}\hat{C}} = e^{\lambda\hat{B}}e^{\lambda\hat{A}}e^{\frac{\lambda^2}{2}\hat{C}}$$

□

3.8.5 Kubo 恒等式

定理. 设两个算符 \hat{A} 与 \hat{B} 不对易, 即 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, 而 a, λ 为参变数, 则有:

$$-[\hat{A}, e^{-a\hat{B}}] = e^{-a\hat{B}} \int_0^a e^{\lambda\hat{B}}[\hat{A}, \hat{B}]e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda$$

Proof. 若 $a = 0$, 则两边均等于零, Kubo 恒等式成立. 若 $a \neq 0$, 则左边作运算 $\frac{d}{da}$, 有

$$\begin{aligned}\frac{d}{da} \left\{ - [\hat{A}, e^{-a\hat{B}}] \right\} &= -\frac{d}{da} (\hat{A}e^{-a\hat{B}} - e^{-a\hat{B}}\hat{A}) = \hat{A}\hat{B}e^{-a\hat{B}} - \hat{B}e^{-a\hat{B}}\hat{A} \\ &= -\hat{B} (e^{-a\hat{B}}\hat{A} - \hat{A}e^{-a\hat{B}}) - \hat{B}\hat{A}e^{-a\hat{B}} + \hat{A}\hat{B}e^{-a\hat{B}} \\ &= -\hat{B} (e^{-a\hat{B}}\hat{A} - \hat{A}e^{-a\hat{B}}) + [\hat{A}, \hat{B}]e^{-a\hat{B}} \\ &= \hat{B} [\hat{A}, e^{-a\hat{B}}] + [\hat{A}, \hat{B}]e^{-a\hat{B}}\end{aligned}$$

对右边作运算 $\frac{d}{da}$, 有

$$\begin{aligned}&\frac{d}{da} \left\{ e^{-a\hat{B}} \int_0^a e^{\lambda\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda \right\} \\ &= (-\hat{B})e^{-a\hat{B}} \int_0^a e^{\lambda\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda + e^{-a\hat{B}} \frac{d}{da} \left\{ \int_0^a e^{\lambda\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda \right\} \\ &= (-\hat{B})e^{-a\hat{B}} \int_0^a e^{\lambda\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda + e^{-a\hat{B}} e^{a\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-a\hat{B}} \\ &= -\hat{B}e^{-a\hat{B}} \int_0^a e^{\lambda\hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] e^{-\lambda\hat{B}} d\lambda + [\hat{A}, \hat{B}]e^{-a\hat{B}}\end{aligned}$$

比较可得左、右两边满足相同的微分方程, 且当 $a = 0$ 时 Kubo 恒等式成立. □

Chapter 4

中心力场

4.1 考试要求

1. 熟练掌握两体问题化为单体问题及分离变量法求解三维库仑势问题.
2. 熟练掌握氢原子和类氢离子的能谱及基态波函数以及相关的物理量的计算.
3. 了解球形无穷深方势阱及三维各向同性谐振子的基本处理方法.
4. 了解电磁场中的薛定谔方程和简单 Zeeman 效应的物理机制.

4.2 中心力场中轨道角动量算符是守恒量

采用笛卡尔坐标系, $\hat{L}_i = \epsilon_{imn} \hat{x}_m \hat{p}_n$, 则有:

$$[\hat{L}_i, \hat{p}^2] = [\hat{L}_i, \hat{p}_j \hat{p}_j] = \epsilon_{imn} [x_m, \hat{p}_j \hat{p}_j] \hat{p}_n = 2i\hbar \epsilon_{imn} \delta_{mj} \hat{p}_j \hat{p}_n = 2i\hbar \epsilon_{ijn} \hat{p}_j \hat{p}_n = 0$$

且

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, V(r)] &= \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} x_j [\hat{p}_k, V(r)] = -i\hbar \mathbf{e}_i \epsilon_{ijk} x_j \partial_k V(r) = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla V(r) \\ &= -i\hbar (\mathbf{r} \times \mathbf{e}_r) \frac{dV(r)}{dr} = 0 \end{aligned}$$

所以, 对于在中心力场中运动的量子力学体系而言, 其轨道角动量算符是守恒量算符:

$$[\hat{L}, \hat{H}] = 0$$

4.2.1 哈密顿量

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \\ &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}}_{\text{径向动能算符}} + \underbrace{\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}}_{\text{离心势能算符}} + V(r) \end{aligned}$$

4.2.2 薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi = E\psi$$

取 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ 为体系的守恒量完全集, 其共同的本征函数为

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi) &= R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ l &= 0, 1, 2, \dots; \quad m = l, l-1, \dots, -l \end{aligned}$$

径向方程 径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 满足的方程是:

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

进行如下波函数替换,

$$\mathcal{R}_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r}$$

则新的径向波函数 $\chi_l(r)$ 须满足方程:

$$\chi_l''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0$$

上式形式上很像一维定态薛定谔方程, 只是真正的势能 $V(r)$ 换成等效势能

$$V_l(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

4.2.3 能级

E_{nl} 与 m 无关, 简并度为 $(2l+1)$ (考虑到电子自旋后应加倍).

4.2.4 宇称性

本征函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 具有明确的宇称性. 当 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, r 不变, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$, 径向波函数 $\mathcal{R}(r)$ 总是偶宇称, Y_{lm} 的宇称则为 $(-1)^l$, 即

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

属于相邻 l 的波函数宇称相反, 基态为偶宇称 ($l=0$).

4.2.5 轨道磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2\mu} \mathbf{L}$$

取波函数为 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 时, $\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \hat{L}_y \rangle = 0$, 所以

$$\langle \boldsymbol{\mu}_L \rangle_z = \frac{q\hbar}{2\mu} m, \quad \langle \boldsymbol{\mu}_L \rangle_x = \langle \boldsymbol{\mu}_L \rangle_y = 0$$

特例: 对于电子, 电荷 $q = -e$, $\mu = m_r$, 引入玻尔磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$, 则电子轨道磁矩的量子化本征值可表示为

$$(\mu_L)_z = -m\mu_B, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

4.3 无限深球方势阱

4.3.1 势能函数与能级

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

4.3.2 s 态 ($l = 0$)

$$E = E_{n,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_r + 1)^2}{2\mu a^2}, \quad n_r = n - l - 1 = n - 1 = 0, 1, 2, \dots$$

$$R(r) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n_r + 1) \pi r}{a} \cdot \frac{1}{r}, & 0 \leq r \leq a \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$

4.3.3 $l \neq 0$ 的态

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \chi_{n,l}^2 \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l} j_l(k_{n,l} r) \propto j_l(k_{n,l} r)$$

4.4 氢原子

4.4.1 能级

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

¹ 其中 $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ 为玻尔半径.

4.4.2 束缚态能量本征函数

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

¹ 原于单位制中无量纲能量欲返回到普通单位制, 须乘以 $\mathcal{E} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27.21$ 电子伏特.

其中

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l F(-n+l+1, 2l+2, \xi), \xi = \frac{2r}{na}$$

$$N_{nl} = \frac{2}{a^{3/2} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}$$

4.4.3 能级简并度

$f_n = n^2$ 计入电子自旋为 $2n^2$

4.4.4 概率分布

径向概率分布 若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 则在 $(r, r+dr)$ 球壳中找到电子的概率为:

$$r^2 dr \int d\Omega |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = [\chi_{nl}(r)]^2 dr$$

其中 $l = n-1$ 的态, 波函数无节点, 称为“圆轨道”. 所以,

$$\chi_{n,n-1}(r) \sim r^n e^{-r/na}$$

$|\chi_{n,n-1}(r)|^2$ 的极大值所在的径向位置为:

$$r_n = n^2 a, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

称为氢原子中电子的最可几半径.

角向概率分布 若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 在 (θ, ϕ) 方向的立体角中找到电子的概率为:

$$|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \sim |P_l^m(\cos \theta)|^2 d\Omega$$

它与方位角 ϕ 无关. 因此, 概率密度分布关于绕 z 轴的旋转是对称的.

4.4.5 电流密度矢量与轨道磁矩

电流密度矢量 电子绕 z 轴的环电流密度 j_ϕ 不为零:

$$j_\phi = \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} [\psi_{nlm}^* \partial_\phi \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \partial_\phi \psi_{nlm}^*] = \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} 2im |\psi_{nlm}|^2$$

其余 $j_\theta = j_r = 0$.

轨道磁矩 原子物理学中把磁矩 μ_J 与相应角动量 J 的比值称为回转磁比率, 并引入 g 因子加以描述:

$$\hat{\mu}_J = \frac{ge}{2\mu c} \hat{J}$$

对于氢原子中电子而言, $g_l = -1, g_s = -2$.

轨道磁矩为 $M_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m$, 其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}$ 为玻尔磁子.

回转磁比率 (旋磁比)

$$\frac{M_z}{L_z} = \frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu c}$$

4.4.6 类氢原子

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2 \alpha^2}{2\hbar^2} \mu c^2$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.036} \approx 0.0073$ 为精细结构常数.

4.5 三维各向同性谐振子

4.5.1 势能

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

4.5.2 球坐标下的波函数与能级

波函数

$$R_{n,l}(r) \sim r^l e^{-\alpha^2 r^2/2} F(-n_r, l+3/2, \alpha^2 r^2)$$

能级

$$E_N = (N+3/2)\hbar\omega, \quad N=0, 1, 2, \dots$$

4.5.3 直角坐标下的能级与简并度

能级

$$E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(N + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega$$

简并度

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

4.6 三维无限深方势阱

4.6.1 势能

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty, & \text{其他} \end{cases}$$

4.6.2 定态能量

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

4.6.3 定态波函数

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c}, & \text{阱内} \\ 0, & \text{阱外} \end{cases} \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

4.7 粒子在电磁场中的运动

4.7.1 电磁场规范

沿着 z 轴的均匀磁场 $B(0, 0, B)$ 可选择规范为对称规范

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} = \left(-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0 \right)$$

也可选择不对称规范

$$\mathbf{A}_1 = (-By, 0, 0), \quad \mathbf{A}_2 = (0, Bx, 0)$$

4.7.2 自旋为 0 的粒子

哈密顿量 一个质量为 m , 带电为 q 的粒子在电磁场中运动的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi$$

其中 $\hat{\mathbf{p}}$ 为正则动量, 而 $m\mathbf{v}$ 为机械动量. 定义速度算符

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, \hat{H}] = \frac{1}{m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)$$

位置表象下的薛定谔方程

$$i\hbar \partial_t \psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi \right] \psi$$

概率守恒定律

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

其中

$$\begin{aligned} \rho &= \psi^* \psi \\ \mathbf{j} &= \frac{1}{2m} \left[\psi^* \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \psi + \psi \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^* \psi^* \right] \\ &= \frac{1}{2} (\psi^* \hat{\mathbf{v}} \psi + \psi \hat{\mathbf{v}}^* \psi^*) \end{aligned}$$

4.7.3 电子

无外场时, 对于质量为 m , 电荷 $q = -e$ 的自由电子, 其哈密顿算符为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 = \frac{p^2}{2m}$$

但若存在外磁场 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, 则自由电子的哈密顿算符应修改为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{i}{2\mu} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left[\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \times \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \\ &= \underbrace{\frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2}_{\dagger} + \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}_{\dagger\dagger}\end{aligned}$$

其中, \dagger 代表电子的动能算符以及电子轨道磁矩与外磁场的相互作用, $\dagger\dagger$ 代表磁场作用势能; $\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} = -\frac{e}{mc} \hat{S}$ 为电子自旋磁矩.

4.7.4 均匀磁场中的原子

碱金属原子每个原子中只有一个价电子, 在原子核及内层满壳电子所产生的屏蔽库仑场中运动. 将原子置于均匀磁场中, 取磁场 \mathbf{B} 沿 z 轴方向, 则

$$B_x = B_y = 0, B_z = B$$

取对称规范, 则矢势 \mathbf{A} 为

$$\begin{aligned}A_x &= -\frac{B}{2}y, \quad A_y = \frac{B}{2}x, \quad A_z = 0 \\ \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} &= \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{B}{2} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = \frac{B}{2} \hat{L}_z\end{aligned}$$

哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) + \frac{eB}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)$$

上式中前两项是原子中价电子本来的能量算符, 后两项是磁作用能.

由此可得原子磁矩:

$$\hat{\mu}_z = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial B} = -\frac{e}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) - \frac{e^2 B}{4mc^2} (x^2 + y^2)$$

其中第一项为原子的固有磁矩 (轨道磁矩和自旋磁矩), 第二项为诱导磁矩 (总是负的), 属于逆磁性效应.

4.8 Zeeman 效应

Zeeman 效应是原子在外磁场作用下能级分裂的现象, 是由外磁场与原子磁矩, 包括轨道磁矩和自旋磁矩的耦合引起的, 其相互作用哈密顿为

$$H' = -(\hat{\mu}_l + \hat{\mu}_s) \cdot \mathbf{B}_{ext} = \frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B}_{ext}$$

Zeeman 效应的特性主要取决于外磁场 \mathbf{B}_{ext} 与原子内部磁场 \mathbf{B}_{int} 的相对强度.

- $|\mathbf{B}_{ext}| \gg |\mathbf{B}_{int}|$, 则 H' 引起的 Zeeman 效应起主要作用, 精细结构可以被忽略或作为微扰处理;
- $|\mathbf{B}_{ext}| \ll |\mathbf{B}_{int}|$, 则精细结构起主要作用, H' 可以作为微扰处理.

4.8.1 强磁场情况: 正常 (简单) Zeeman 效应

现象 若将原子置于强磁场中, 实验发现原子所发出的每条光谱线都将分裂为 3 条. 这一现象称为正常 Zeeman 效应. 光谱线的分裂反映原子的简并能级发生分裂, 即能级简并被解除或部分解除.

物理机制 由于磁场较强, 这时须考虑内禀磁矩与磁场 B 的相互作用, 但仍可略去 $\xi(r)\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ 项, 则体系的哈密顿算符为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) + \frac{eB}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

$(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z)$ 的共同本征函数为

$$\psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(S_z)$$

能级为

$$E_{nlmm_s} = E_{nl} + B\mu_B(m + 2m_s) = E_{nl} + B\mu_B(m \pm 1), \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

能级 $\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_c} + V(r)$ 对应的能级 E_{nl} 在磁场中分裂成一组等距离的能级, 能级间距为 $B\mu_B$.

4.8.2 弱磁场情况: 反常 (复杂) Zeeman 效应

这时磁场 B 很弱, 应将 $\xi(r)\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ 项和内禀磁矩与外磁场 B 的作用项一并同时考虑.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) + \frac{eB}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \xi(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) + \frac{eB}{2mc} \hat{J}_z + \xi(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{eB}{2mc} \hat{S}_z\end{aligned}$$

无磁场时, 守恒量完全集为 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z)$, 有沿 z 向外磁场时, 虽然 \hat{J}_z 仍为守恒量, 但 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}^2$ 并非守恒量, 严格计算能量本征态比较麻烦.

忽略最后一项, 守恒量完全集仍为 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z)$, 考虑最后一项, 在一级微扰近似下, 局限在 E_{nlj} 的诸简并态张开的 $(2j+1)$ 维子空间中把微扰 $\omega_L \hat{S}_z$ 对角化:

$$E_{nljm_j} = E_{nlj}^{(0)} + \hbar\omega_L m_j g$$

$$\text{其中 } g = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2j}, j = l + 1/2 \\ 1 - \frac{1}{2j+2}, j = l - 1/2 (l \neq 0) \end{cases} \quad \text{称为朗德 } g \text{ 因子.}$$

能级 $E_{nlj}^{(0)}$ 在弱磁场中分裂成 $2j+1$ 个等距离能级, 相应于 m_j 的 $2j+1$ 种取值, 能级间距为 $B\mu_B g$. 能级跃迁的选择定则如下:

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

4.9 朗道能级

4.9.1 特点

- 所有 $m \leq 0$ 的本征态所对应的能量本征值都相同, 其值为 $E = (2n_\rho + 1)\hbar\omega_L$

换言之, 能量为 $E = (2n_\rho + 1) \hbar\omega_L$ 的能级都是简并的, 且简并度为无穷大.

- 朗道能级 E 所示的电子能量可以理解为电子与外磁场之间的相互作用能:

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = (2n_\rho + m + |m| + 1) \hbar\omega_L$$

等效磁矩为:

$$\mu_z = -(2n_\rho + m + |m| + 1) \frac{e\hbar}{2Mc} < 0$$

所以, 自由电子在受到外磁场作用时将具有抗磁性.

4.9.2 物理机制

质量为 M , 电荷量为 $-e$ 的自由电子处于均匀外磁场 \mathbf{B} 中. 设磁感应强度沿 z 轴正方向. 若将矢势取为 $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$, 则:

$$A_x = -\frac{1}{2}By, \quad A_y = \frac{1}{2}Bx, \quad A_z = 0.$$

电子的 Hamilton 算符为:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2M} \left[\left(\hat{p}_x - \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{eB}{2c}x \right)^2 + \hat{p}_z^2 \right] \\ &= \frac{1}{2M} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2} (x^2 + y^2) + \frac{eB}{2Mc} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) + \frac{1}{2M}\hat{p}_z^2 \end{aligned}$$

z 轴方向 电子在 z 轴方向不受磁场的作用, 其运动是自由运动:

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}_z^2}{2M}, \quad \psi(z) \sim e^{ip_z z/\hbar}$$

xy 平面 电子在 xy 平面上运动的哈密顿算符可写为两部分之和:

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中,

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2M} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2} (x^2 + y^2), \quad \hat{H}' = \omega_L \hat{L}_z$$

$\omega_L = \frac{eB}{2Mc}$ 是 Lamor 频率.

均匀磁场中的自由电子若处于束缚态, 其径向能量本征函数由两个量子数 n_ρ 和 $|m|$ 刻画:

$$\mathcal{R}_{n_\rho, |m|}(\xi) \sim \xi^{|m|} e^{-\xi^2/2} F(-n_\rho, |m| + 1, \xi^2)$$

相应的能量本征值称为 Landau 能级:

$$E_{n_\rho, m} = (2n_\rho + m + |m| + 1) \hbar\omega_L$$

Chapter 5

量子力学的矩阵表示与表象变换

5.1 考试要求

1. 理解力学量所对应的算符在具体表象的矩阵表示.
2. 了解表象之间么正变换的意义和基本性质.
3. 掌握量子力学公式的矩阵形式及求解本征值、本征矢的矩阵方法.
4. 了解狄拉克符号的意义及基本应用.
5. 熟练掌握一维简谐振子的代数解法和占有数表象.

5.2 位置-动量表象

5.2.1 位置表象

波函数 $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}), |\psi(\mathbf{r})|^2$ 为粒子位于 \mathbf{r} 处的概率.

力学量 $\langle \mathbf{r}' | \hat{O} | \mathbf{r} \rangle = O_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}$ 或写成 $O(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla)$

5.2.2 动量表象

波函数 $\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{p}), |\psi(\mathbf{p})|^2$ 为粒子具有动量 \mathbf{p} 的概率密度

力学量 $\langle \mathbf{p}' | \hat{O} | \mathbf{p} \rangle = O_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ 或 $O(\mathbf{p}, i\hbar\nabla_{\mathbf{p}})$

薛定谔方程 $\varphi(\mathbf{p}, t)$ 满足方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{p}, t) = \frac{p^2}{2\mu} \varphi(\mathbf{p}, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \varphi(\mathbf{p}', t) d^3\mathbf{p}'$$
$$V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar} V(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

对一维运动态, 有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = \frac{p^2}{2\mu} \varphi(p, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} V_{pp'} \varphi(p', t) dp'$$

$$V_{pp'} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(p-p')x/\hbar} V(x, t) dx$$

如果势能 $V(\mathbf{r})$ 不含 t , 则

$$\varphi(\mathbf{p}, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(\mathbf{p})$$

其中 E 为定态能量, $\varphi(p)$ 满足定态方程

$$\frac{p^2}{2\mu} \varphi(p) + \int_{-\infty}^{+\infty} V_{pp'} \varphi(p') d^3\mathbf{p}' = E \varphi(\mathbf{p})$$

如果势能 $V(\mathbf{r})$ 可以表示成 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 的正幂次级数,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m=0}^{\infty} a_{nlm} x^n y^l z^m$$

则定态方程变为

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}) \right] \varphi(\mathbf{p}) = E \varphi(\mathbf{p})$$

5.2.3 波函数的关系

动量表象波函数 $\varphi(p, t)$ 与坐标表象波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 之间的关系是

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mathbf{p}, t) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} d^3\mathbf{p}$$

$$\varphi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} d^3\mathbf{r}$$

对一维运动, 有

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p, t) e^{ipx/\hbar} dp$$

$$\varphi(p, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx$$

5.3 能量表象

选择一个包含 \hat{H} 在内的守恒量完全集, 其共同本征态记为 $|n\rangle$, 以 $\{|n\rangle\}$ 作为态矢量空间的基矢组, 就得到能量表象. 设能级是分立的, 并以 $n = 1, 2, 3, \dots$ 作为基矢的编号, 规定 $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$

本征方程 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \langle n|\hat{H} = E_n\langle n|$

正交归一性和完备性 $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1$

哈密顿量 \hat{H} 矩阵元 $H_{mn} = \langle m | \hat{H} | n \rangle = E_n \delta_{mn}$ (对角矩阵)

任意不含时力学量算符导数的矩阵元

$$\left(\frac{d\hat{A}}{dt} \right)_{mn} = \frac{1}{i\hbar} \langle m | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | n \rangle = i\omega_{mn} A_{mn}$$

其中 $\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar$.

Thomas-Reich-Kuhn 求和规则 粒子做一维运动, Hamilton 量为 $H = \frac{p^2}{2\mu} + V(x)$, 定态波函数为 $|n\rangle$, 则

$$\sum_n (E_n - E_m) |\langle n | x | m \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu}$$

5.4 占有数表象

5.4.1 算符的定义

湮灭算符 \hat{a} 与产生算符 \hat{a}^\dagger 的定义是

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right), \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right)$$

湮灭算符 \hat{a} 和产生算符 \hat{a}^\dagger 在占有数表象中的矩阵为

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & & & & \end{pmatrix}, \quad \hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots & & & & \end{pmatrix}$$

粒子数算符为 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$.

5.4.2 对易关系

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

$$[\hat{a}, \hat{N}] = \hat{a}$$

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

$$[\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^n] = n(\hat{a}^\dagger)^{n-1}$$

$$[\hat{a}, e^{\lambda \hat{a}^\dagger}] = \lambda e^{\lambda \hat{a}^\dagger}$$

$$[\hat{a}, \cos(\lambda \hat{a}^\dagger)] = -\lambda \sin(\lambda \hat{a}^\dagger)$$

5.4.3 性质

$$\begin{aligned}\hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \hat{N}|n\rangle &= n|n\rangle, n=0,1,2,\dots\end{aligned}$$

5.4.4 相干态

定义 谐振子湮灭算符 \hat{a} 的本征值为 α 的本征态 $|\alpha\rangle$ 称为谐振子的相干态. 即

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

相干态的表示 谐振子基态 $|0\rangle$ 为 \hat{a} 的本征值 $\alpha=0$ 的本征态. \hat{a} 的本征值 $\alpha \neq 0$ 的本征态可以表示为 $|n\rangle$ 的线性叠加:

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}} |0\rangle$$

正交性 \hat{a} 的不同本征值的本征态不正交.

能量平均值

$$\overline{H} = \left(\overline{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \left(|\alpha|^2 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

不确定度 相干态满足最小不确定度关系, 即

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$$

5.5 矩阵力学

5.5.1 矩阵力学的精神

矩阵力学提供了另外一种求本征值和本征函数的方法, 它将求本征值的问题归结为求久期方程的根. 如果只求本征值, 可以选取合适的表象进行, 因为尽管力学量在不同表象中的本征函数形式不同, 但力学量算符的本征值与表象无关, 力学量在自身表象中为对角矩阵, 对角元为本征值. 求矩阵本征值的过程实质上是将矩阵对角化, 矩阵的对角化可通过一么正矩阵完成.

5.5.2 表象变换

在本征值为分立的力学量 \hat{Q} 表象中, 波函数 ψ 表示为一列矩阵

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}, c_n = \int u_n^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau$$

$u_n(\mathbf{r})$ 是 \hat{Q} 的第 n 个本征函数

$$\hat{Q}u_n(\mathbf{r}) = q_n u_n(\mathbf{r}), n=1,2,\dots$$

在 \hat{Q} 表象中, 力学量 \hat{F} 表示为方矩阵

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \cdots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, F_{mn} = \int u_m^* \hat{F} u_n d\tau$$

波函数 ψ 与算符 \hat{F} 由 \hat{Q} 表象到 \hat{Q}' 表象变换的公式为¹

$$\begin{aligned}\psi' &= S^\dagger \psi \\ \hat{F}' &= S^\dagger \hat{F} S\end{aligned}$$

其中 S 矩阵²可以在 \hat{Q} 表象中求出 \hat{Q}' 的所有本征态矢

$$\begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{21} \\ S_{31} \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} \\ S_{22} \\ S_{32} \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{13} \\ S_{23} \\ S_{33} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

将它们依次排列起来得到

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \cdots \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

5.6 角动量表象

5.6.1 \mathbf{J}^2, \hat{J}_z 表象的 $j=1$ 的子空间

角动量算符的矩阵表示

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ &= \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_- = \hat{J}_+^\dagger = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{J}_x &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

¹对于算符变换公式的理解: 假设 F, F' 分别为 Q, Q' 下的算符, ψ' 为 Q' 下的波函数, 则有

$$F'\psi' = S_{Q \rightarrow Q'} F S_{Q' \rightarrow Q} \psi' = S^\dagger F S \psi' \Rightarrow \hat{F}' = S^\dagger \hat{F} S$$

² S 矩阵由于是在 Q 表象下 Q' 的所有本征态构成的, 故其作用对象只是 Q' , 进而 S 的作用是将 Q' 变换到 Q .

$$\begin{aligned}
J_n &= \sin \theta \cos \varphi J_x + \sin \theta \sin \varphi J_y + \cos \theta J_z \\
&= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} & 0 \\ \sin \theta e^{i\varphi} & 0 & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ 0 & \sin \theta e^{i\varphi} & -\sqrt{2} \cos \theta \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

归一化本征态 \hat{J}_z 对 $\hbar, 0, -\hbar$ 的归一化本征态分别为:

$$\varphi_{+1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \varphi_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \varphi_{-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

\hat{J}_x 对 $\hbar, 0, -\hbar$ 的归一化本征态分别为:

$$\psi_{+1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 0 \\ -\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \psi_{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$$

\hat{J}_y 对 $\hbar, 0, -\hbar$ 的归一化本征态分别为:

$$\phi_{+1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \phi_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 0 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad \phi_{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

变换矩阵 从 J_x 表象到 (\mathbf{J}^2, J_z) 表象的变换矩阵由 (\mathbf{J}^2, J_z) 表象下 \hat{J}_x 的三个本征态排列而成, 是一个实对称矩阵:

$$S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

则从 (\mathbf{J}^2, J_z) 表象到 J_x 表象的变换矩阵也是这个.

从 (\mathbf{J}^2, J_z) 表象到 \hat{J}_y 表象的变换矩阵 S'^{\dagger} 为

$$S' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ -1 & \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow S'^{\dagger} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i\sqrt{2} & -1 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & i\sqrt{2} & -1 \end{pmatrix}$$

S 则是从 \hat{J}_y 表象到 (\mathbf{J}^2, J_z) 表象的变换矩阵.

其他性质 在 $|j, m_j\rangle$ 态矢量空间的 $j = 1$ 的子空间中, 若取 $\hbar = 1$, 则有以下两条性质:

1. $J_x^3 = J_x$;
2. $e^{i\theta J_x} = 1 + iJ_x \sin \theta - J_x^2(1 - \cos \theta)$

5.6.2 \mathbf{J}^2, J_z 的共同本征态 $|j, m_j\rangle$ 态下的一些常见结论

1. $\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0$;
2. $\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle = \frac{1}{2} [j(j+1) - m_j^2] \hbar^2$;

3. $\Delta J_x \cdot \Delta J_y = \frac{1}{2} [j(j+1) - m_j^2] \hbar^2$;
4. $\langle J_n \rangle = n_x \langle J_x \rangle + n_y \langle J_y \rangle + n_z \langle J_z \rangle = n_z m_j \hbar = m_j \hbar \cos \theta$;
5. $\langle J_n^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m_j^2] \sin^2 \theta + m_j^2 \hbar^2 \cos^2 \theta$;
6. J_x 和 J_y 的任何奇幂次式的期望值为 0 ;
7. 在 $|jm\rangle$ 态下, 测量 J_x 或 J_y 的可能取值为 $m' = j, j-1, \dots, -j+1, -j$; J_x 或 J_y 取 $\pm m'$ 的概率相等.
8. 设算符 F 与角动量算符 J 对易, 即 F 为标量算符, 则有:
 - (a) 在 (J^2, J_z) 共同本征态 $|jm\rangle$ 下, F 期望值与磁量子数 m 无关;
 - (b) 在给定 j 的态所张开的 $(2j+1)$ 维子空间中, F 可表示成常数矩阵.
9. 角动量投影定理. \mathbf{J} 为角动量算符, \mathbf{A} 为矢量算符, 满足 $[J_\alpha, A_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma$, $(\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3, \hbar = 1)$. 在 (J^2, J_z) 表象下, 有
 - (a) 在 $|jm\rangle$ 下, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{J}$ 的期望值与磁量子数 m 无关;
 - (b) \mathbf{A} 的矩阵元

$$\langle jm' | \mathbf{A} | jm \rangle = \langle jm' | \mathbf{J} | jm \rangle \frac{\langle \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} \rangle_j}{j(j+1)}$$

Chapter 6

自旋

6.1 考试要求

1. 了解斯特恩——盖拉赫实验. 电子自旋回转磁比率与轨道回转磁比率.
2. 熟练掌握自旋算符的对易关系和自旋算符的矩阵形式 (泡利矩阵)、与自旋相联系的测量值、概率和平均值等的计算以及其本征值方程和本征矢的求解方法.
3. 了解自旋-轨道耦合的概念、总角动量本征态的求解及碱金属原子光谱的精细和超精细结构.
4. 熟练掌握自旋单态与三重态求解方法及物理意义, 了解自旋纠缠态概念.

6.2 自旋的提出

基于以下两个实验事实:

- 碱金属光谱的双线结构
- 反常 Zeeman 效应

Uhlenbeck 与 Goudsmit 提出假设:

1. 与太阳系中地球的运动相似, 原子中电子一方面绕原子核公转 (对应于电子的轨道角动量 L), 一方面又有自转 (对应于电子的自旋角动量 S).
2. 电子自旋角动量在空间任何方向上的投影只有两个可能取值: $S_i = \pm \frac{\hbar}{2}$. 电子有与自旋相联系的自旋磁矩, 且大小为一个玻尔磁子 $\mu_S = \frac{e\hbar}{2m_e c}$.

Uhlenbeck-Goudsmit 假设的第一部分把电子自旋看成机械的自转, 具有明显的轨道运动的色彩, 实际上是错误的.

6.3 Stern - Gerlach 实验

6.3.1 实验步骤

1. Stern 和 Gerlach 使用两块磁铁制备了一个沿 z 轴方向非均匀的静磁场. 磁场起的是测量作用. 用 Z 方向的磁场测量 Z 方向的角动量.

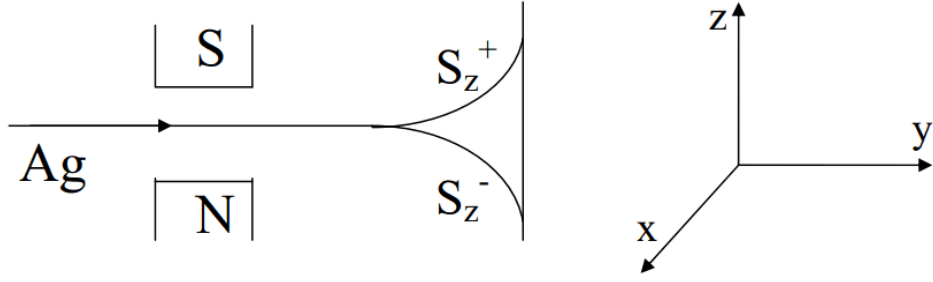


Figure 6.1: Stern - Gerlach 实验示意图

2. 让一束处于基态的银原子 (Ag 为 47 号元素, 价电子为 5s, 轨道角动量 $l = 0$) 沿 y 轴方向射入磁场.

6.3.2 实验结果

原子束分裂为两束, 最后在观测屏上出现了两条亮线.

6.3.3 分析

按照经典电动力学, 如果入射粒子具有内禀磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ (与粒子的位置坐标 \mathbf{r} 无关), 则当其处于非均匀磁场时将受到沿 z 轴方向的静磁力:

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\nabla(-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{e}_3 \partial_z (\mu_z B_z) = \mathbf{e}_3 \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

尽管 μ 是量子化的, $\mu_z = \mu \cos \theta$ (θ 为 $\boldsymbol{\mu}$ 与 z 轴夹角) 却应该是连续变化的, 因此预期在屏上将看到银原子沿 z 方向的连续分布. 但实验结果是银原子束一分为二, 表明电子的内禀磁矩沿 z 方向的分量是量子化的, 只有两个可能的取值, 也就是说空间也是量子化的!

6.3.4 磁矩、旋磁比与 g 因子

采用高斯单位制 (CGS), 轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 对应的轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_l$ 满足:

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{L}} = -\gamma_l \hat{\mathbf{L}}$$

其中, $\gamma_l = g_l \frac{e}{2m_e c}$ 为旋磁比, g_l 为轨道角动量的 g 因子, 为 1. 轨道磁矩在 z 方向投影为:

$$\mu_{l_z} = -\frac{e}{2m_e c} \hat{L}_z \Rightarrow \mu_{l_z} = -\frac{em_l \hbar}{2m_e c} = -m_l g_l \mu_B$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ 为玻尔磁子, m_l 为轨道角动量的磁量子数.

Stern - Gerlach 实验直接证实了电子的自旋内禀磁矩, 内禀磁矩为:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -\frac{e}{m_e c} \hat{\mathbf{S}} \Rightarrow \mu_{s_z} = -\frac{em_s \hbar}{m_e c} = -m_s g_s \mu_B$$

其中 g_s 为自旋角动量的 g 因子, 为 2.

6.4 自旋态波函数与自旋算符、泡利算符

6.4.1 自旋态波函数

电子的自旋波函数是旋量波函数: $\psi(\mathbf{r}, s_z) = \begin{pmatrix} \psi\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \psi\left(\mathbf{r}, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} = \phi(\mathbf{r})\chi(s_z)$

$\left|\psi\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{2}\right)\right|$ 与 $\left|\psi\left(\mathbf{r}, -\frac{\hbar}{2}\right)\right|$ 分别是电子自旋向上和向下, 位置在 r 处的概率密度;

$\int \left|\psi\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 dx^3$ 与 $\int \left|\psi\left(\mathbf{r}, -\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 dx^3$ 则分别表示电子自旋向上和向下的概率.

$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ 的本征态为 $\alpha = \chi_{1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle$ 和 $\beta = \chi_{-1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle$

一般的电子自旋态可以表示为两者的线性叠加:

$$\chi(s_z) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\alpha + b\beta = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$$

6.4.2 自旋角动量算符 \hat{S}

自旋角动量算符 \hat{S} 作为力学量算符, 是态矢量空间 \mathcal{H} 中的线性厄米算符, 其定义式为:

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}$$

在直角坐标系下用分量算符表示则有:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

6.4.3 泡利算符 $\hat{\sigma}$

泡利算符的代数性质 引入泡利算符 $\hat{\sigma}$, 具有如下性质:

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma} \\ \hat{\sigma}_x^2 &= \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1 \\ \hat{\sigma}^2 &= 3 \\ \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j &= \delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k \\ [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] &= 2i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k \end{aligned}$$

显然, 泡利矩阵是自逆、反对易、零迹的.

定理 (广义 Euler 公式). $e^{i\alpha\cdot\sigma} = \cos\alpha + i(\mathbf{e}_\alpha \cdot \boldsymbol{\sigma})\sin\alpha$, 式中, $\mathbf{e}_\alpha = \frac{\boldsymbol{\alpha}}{\alpha}$ 为 $\boldsymbol{\alpha}$ 方向单位矢量, $\alpha = |\boldsymbol{\alpha}|$.

推论. 1. 若 T 为任意矩阵, 则有 $e^{i\alpha T} = \cos(\alpha T) + i\sin(\alpha T)$.

2. 若 T 为自逆矩阵, 则有 $e^{i\alpha T} = I\cos\alpha + iT\sin\alpha$.

3. 若 T 为三个自逆反对易矩阵, 则有 $e^{i\alpha T} = I\cos\alpha + i(\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{T})\sin\alpha$.

若矢量算符 $\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}$ 与泡利算符 $\hat{\sigma}$ 可对易, 则有如下结论:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}} &= \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{A}} &= -\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\sigma} \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{B}}) &= \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i\hat{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i(\hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{A}}) \cdot \hat{\mathbf{B}}\end{aligned}$$

从而得到如下推论:

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})\hat{\sigma} &= \hat{\mathbf{A}} + i\hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{A}} \\ \hat{\sigma}(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}}) &= \hat{\mathbf{A}} - i\hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} + i\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\sigma} \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})\hat{\sigma} + \hat{\sigma}(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}}) &= 2\hat{\mathbf{A}} \\ \hat{\sigma}(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}}) - (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})\hat{\sigma} &= 2i\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\sigma}\end{aligned}$$

特例:

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 &= 1 \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 &= r^2 \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 &= \hat{p}^2 \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}})^2 &= \hat{L}^2 + i\hat{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}}) = \hat{L}^2 - \hbar\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}}\end{aligned}$$

泡利表象 选取泡利表象, 则泡利算符的矩阵实现为:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

显然有 $\hat{\sigma}_x\alpha = \beta, \hat{\sigma}_x\beta = \alpha, \hat{\sigma}_y\alpha = i\beta, \hat{\sigma}_y\beta = -i\alpha, \hat{\sigma}_z\alpha = \alpha, \hat{\sigma}_z\beta = -\beta$. $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 属于本征值 1 和 -1 的归一化本征态矩阵可以分别取为:

$$\begin{aligned}\alpha_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \beta_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ \alpha_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} & \beta_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \\ \alpha_z &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \beta_z &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

自旋投影算符 $\hat{\sigma}_n$ 给定 (θ, φ) 方向的单位矢量 $\mathbf{n} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$, 在 σ_z 表象中, $\hat{\sigma}_n = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ 的本征值为 ± 1 , 相应的本征函数为:

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{i\chi} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i(\chi+\varphi)} \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}e^{i(\chi'-\varphi)} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\chi'} \end{pmatrix}$$

常取如下的对称形式:

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\varphi}{2}} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = \begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\varphi}{2}} \\ \cos\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$$

1/2 自旋态的极化矢量与投影算符 电子自旋态 $|\chi\rangle$ 的极化矢量 \mathbf{p}_χ 定义为 $\mathbf{p}_\chi = \langle\chi|\boldsymbol{\sigma}|\chi\rangle$. 向电子自旋态 $|\chi\rangle$ 投影的投影算符 $\hat{\pi}_\chi$ 定义为 $\hat{\pi}_\chi = |\chi\rangle\langle\chi|$. 于是, 在自旋态 $|\chi\rangle$ 中找到自旋态 $|\lambda\rangle$ 的概率为

$$p_{\lambda\chi} = \langle\chi|\pi_\lambda|\chi\rangle = |\langle\chi|\lambda\rangle|^2$$

定理. 电子任一自旋态 $|\lambda\rangle$ 的投影算符 π_λ 和极化矢量 \mathbf{p}_λ 之间有如下关系式:

$$\pi_\lambda = \frac{1}{2}(1 + \mathbf{p}_\lambda \cdot \boldsymbol{\sigma})$$

6.5 角动量理论

6.5.1 角动量的加法

两个角动量的耦合 一般情况下, 总角动量定义为体系内两个彼此独立的角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 与 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 的矢量和, 即

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$$

总角动量 $\hat{\mathbf{J}}$ 满足以下关系:

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar\hat{\mathbf{J}} \quad [\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk} \quad [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

总角动量第三分量 \hat{J}_3 和 $\hat{\mathbf{J}}$ 具有共同本征右矢系 $|j, m\rangle$

$$\hat{J}_3|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \quad \hat{\mathbf{J}}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle$$

总角动量角量子数 j 取 $|j_1 - j_2|$ 到 $j_1 + j_2$ 之间一切正整数或者半奇数以及 0, 磁量子数 $m = -j, -j+1, \dots, j$. j 为 0 和正整数时, 可以用轨道角动量解释, 而 j 为半奇数时, 可以用自旋角动量解释.

角动量升降算符 引入角动量的升降算符 $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, 则有

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

6.5.2 耦合与非耦合表象

假设组分角动量角量子数 j_1, j_2 已经给定, 则对易力学量完全集合可以选为 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{13}, \hat{J}_{23}\}$, 相应的共同本征右矢为

$$|j_1, j_2; m_1 m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$$

这便是无耦合表象.

或者 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$, 相应的共同本征右矢为

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = |j, m\rangle$$

这便是耦合表象.

用无耦合表象基矢线性叠加出耦合表象基矢, 叠加系数就是所谓的 C-G 系数 (Clebsch-Gordan)

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \frac{\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle}{C-G \text{ 系数}}$$

C-G 系数取非零值的必要条件是 $m = m_1 + m_2$.

6.5.3 $L-S$ 耦合

若 \hat{J}_1 与 \hat{J}_2 分别代表量子力学体系的轨道角动量与自旋角动量, 则体系的总角动量可以表示为

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad [\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$$

于是总角动量平方算符可以具体写为

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} = \hat{L}^2 + \hbar \hat{L} \cdot \hat{\sigma} + \frac{3}{4}\hbar^2$$

由于

$$[\hat{J}^2, \hat{L}^2] = [\hat{J}^2, \hat{S}^2] = 0$$

对易力学量完全集合选为 $\{\hat{L}, \hat{J}^2, \hat{S}_3\}$, 此时总角动量量子数 j 的可能取值只能是: $j = l \pm \frac{1}{2}$

本征态波函数 电子能量本征态空间角度部分与自旋部分归一化的波函数可以表示为:

- $j = l + \frac{1}{2}, m_j = m + \frac{1}{2}, -l - 1 \leq m \leq l$ 时:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1}Y_{lm} \\ \sqrt{l-m}Y_{l,m+1} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j}Y_{j-1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j}Y_{j-1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- $j = l - \frac{1}{2}, m_j = m + \frac{1}{2}, -l \leq m \leq l - 1$ 时:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m}Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1}Y_{l,m+1} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1}Y_{j-1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1}Y_{j-1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 在 $l = 0$ 的特殊情况下, $j = \frac{1}{2} \neq -\frac{1}{2}$, 根本不存在自旋-轨道耦合, 此时总角动量就是自旋角动量.

6.5.4 两电子系统的自旋耦合

设两个电子的自旋角动量算符为 \hat{S}_1 和 \hat{S}_2 , 定义两电子构成的全同粒子体系的总自旋角动量算符为:

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$$

非耦合表象 选取 $\{\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23}\}$ 作为自旋力学量完全集, 即选择非耦合表象, 则自旋态矢量为

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle = \alpha(1)\alpha(2) \\ |+-\rangle &= |\uparrow\downarrow\rangle = \alpha(1)\beta(2) \\ |-+\rangle &= |\downarrow\uparrow\rangle = \beta(1)\alpha(2) \\ |--\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle = \beta(1)\beta(2) \end{aligned}$$

耦合表象 选取 $\{\hat{S}^2, \hat{S}_3\}$ 作为自旋力学量完全集, 即选择耦合表象, 则满足全同性原理要求的自旋态矢量为:

$$\begin{aligned}\chi_{11} &= \alpha(1) \otimes \alpha(2) = |11\rangle \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] = |10\rangle \\ \chi_{1,-1} &= \beta(1) \otimes \beta(2) = |1-1\rangle\end{aligned}$$

这是对称波函数构成的自旋三重态.

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = |00\rangle$$

这是反对称波函数构成的自旋单态.

表象变换 耦合态向非耦合态展开

$$\begin{aligned}|11\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]\end{aligned}$$

非耦合态向耦合态展开

$$\begin{aligned}|\uparrow\uparrow\rangle &= |11\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle + |00\rangle] \\ |\downarrow\uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle - |00\rangle] \\ |\downarrow\downarrow\rangle &= |1-1\rangle\end{aligned}$$

自旋交换算符 在两个 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子自旋态的计算中, 引入自逆的自旋交换算符 \hat{P}_{12} , 表示为

$$\hat{P}_{12} = \frac{1}{2} (1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)$$

算符 \hat{P}_{12} 的作用是将后面态矢中两个粒子自旋第三分量取值 m_{s1}, m_{s2} 交换. 亦即, 它对无耦合表象基矢的作用为

$$\hat{P}_{12} |\uparrow\downarrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle, \quad \hat{P}_{12} |\downarrow\uparrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$$

同时有

$$\begin{cases} \sigma_1 \cdot \sigma_2 = 2\hat{P}_{12} - 1 \\ \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{\hbar^2}{2} \hat{P}_{12} - \frac{\hbar^2}{4} \\ S^2 = \hbar^2 (\hat{P}_{12} + 1) \end{cases}$$

6.6 碱金属原子光谱的双线结构

6.6.1 现象

碱金属原子最外层价电子自旋与轨道角动量之间的平行与反平行耦合使得能级出现双重劈裂, 从而产生碱金属原子光谱的双线结构.

6.6.2 物理机制

碱金属原子的特点是核外只有一个价电子, 原子核与内层满壳电子对于价电子的作用可以近似视为一屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$. 碱金属原子的低激发能级就来自于价电子在此屏蔽 Coulomb 场中的激发. 价电子的 Hamilton 量为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \underbrace{\zeta(r)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}_{\text{Thomas项}} \quad \zeta(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

式中 $\zeta(r)$ 的这一表达式来自于相对论性量子力学的非相对论性极限, 用于衡量自旋-轨道相互作用的耦合强度. 对于类氢原子, $\xi(r) = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3}$.

对于氢原子, 自旋轨道耦合能为

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

\hat{H} 的本征态可选为守恒量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的共同本征态:

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}(r) \Psi_{l j m_j}(\theta, \varphi, s_z) := |nljm\rangle$$

此处的 $\Psi_{l j m_j}$ 就是前面求出的 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}\}$ 的共同本征态. 用耦合表象基底 $|nljm\rangle$ 计算 \hat{H} 的矩阵元, 并用对角矩阵元近似代表能级:

$$\begin{aligned} E_{nlj} &\approx \langle nljm | \hat{H} | nljm \rangle = \left\langle nljm \left| \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \xi(r) [\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2] \right| nljm \right\rangle \\ &= E_{nl}^0 + \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle nljm | \xi(r) | nljm \rangle \end{aligned}$$

其中

$$\langle nljm | \xi(r) | nljm \rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) \xi(r) R_{nl}(r) r^2 dr = \langle \xi \rangle_{nl} > 0$$

因此, 计及 \hat{H}' 后碱金属原子的能级为

$$E_{nlj} \approx E_{nl}^0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \langle \xi \rangle_{nl}$$

由于 $\xi(r)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ 项的存在, 使得 $E_{nlj=l+1/2} > E_{nlj=l-1/2}$. 例如

$$\begin{aligned} \text{Na: } & 3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} (5896) \\ & 3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} (5890) \end{aligned}$$

Chapter 7

定态问题的近似方法

7.1 考试要求

1. 了解定态微扰论的适用范围和条件.
2. 掌握非简并的定态微扰论中波函数一级修正和能级一级、二级修正的计算.
3. 掌握简并微扰论零级波函数的确定和一级能量修正的计算.
4. 掌握变分法的基本应用.

7.2 定态微扰理论

适用范围 求分立能级及所属波函数的修正.

适用条件

- \hat{H}_0 的本征值和本征函数已知或较易计算;
- \hat{H}_0 把 \hat{H} 的主要部分尽可能包括进去, 使剩下的微扰 \hat{H}' 比较小, 以保证微扰计算收敛较快, 即

$$|H'_{nk}| \ll |E_k^{(0)} - E_n^{(0)}|$$

7.2.1 非简并情况的能量与波函数近似

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}' \\ E_k &= E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum_n' \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots \\ \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \sum_n' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} + \dots\end{aligned}$$

7.2.2 简并情况

能级的一级修正由久期方程

$$\det |H'_{\mu\nu} - E_k^{(1)} \delta_{\mu\nu}| = 0$$

即

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_k^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1f_k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_k^{(1)} & \cdots & H'_{2f_k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{f_k 1} & H'_{f_k 2} & \cdots & H'_{f_k f_k} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

给出 $E_k^{(1)}$ 有 f_k 个实根, 记为

$$E_{k\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f_k$$

分别把每一个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代入方程 $\sum_{\nu=1}^{f_k} (H'_{\mu\nu} - E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\mu\nu}) a_{\nu} = 0$, 即可求得相应的解, 记为 $a_{\alpha\nu}$, 于是得出新的零级波函数

$$\sum_{\nu} a_{\alpha\nu} |k\nu\rangle = |\varphi_{k\alpha}\rangle$$

相应能量为

$$E_k = E_k^{(0)} + E_{k\alpha}^{(1)}$$

7.3 Ritz 变分法

7.3.1 变分原理

定理. 哈密顿算符在任一量子态下的系综平均值都不会小于体系基态能量的精确值.

定理 (变分原理). 量子力学体系的能量本征值与本征态矢量 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ 可以在任意选择的态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化条件 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 下通过让能量平均值 $\langle E \rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ 取极值得到.

7.3.2 试探波函数的选取原则

Ritz 变分法最关键的一步是构造含有变分参数的试探波函数

$$\psi_c(r) = \psi(c_1, c_2, \cdots, r)$$

作为候选的能量本征函数. 虽然 $\psi_c(r)$ 的构建原则上并不受任何条条框框的制约, 但仍应遵从如下两条潜规则:

- $\psi_c(r)$ 必须是束缚态波函数, 它能够正常归一化且必须归一化:

$$\int d^3x \|\psi_c(r)\|^2 = 1$$

- $\psi_c(r)$ 的数学表达式应足够简单. 以致于求此态下能量平均值时所涉及定积分

$$\langle E \rangle = \int d^3x \psi_c^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_c(r)$$

比较容易计算.

- 尽可能保证试探波函数满足某点的边界条件.

7.3.3 Ritz 变分法的具体步骤

设通过某种途径得出了试探波函数 ψ 具体形式, $\psi = \psi(c_1, c_2, \dots, \vec{r})$, 式中 c_1, c_2, \dots 等是待定参数. 此情形下, $\langle E \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ 依赖于这组参数, $\langle E \rangle_\psi = \mathcal{E}(c_1, c_2, \dots)$. 按照变分原理, 欲求体系基态能量的近似值, 须调整参数 $\{c_i\}$ 使 $\langle E \rangle_\psi$ 取极值:

$$0 = \delta \langle E \rangle_\psi = \sum_i \delta c_i \frac{\partial \langle E \rangle_\psi}{\partial c_i} = \sum_i \delta c_i \frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

鉴于 δc_i 的任意性,

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

解之, 得 c_i . 把这组优化的参数 c_i 代回到试探波函数与能量平均值中, 即得体系基态的近似波函数和基态能量的近似值.

Chapter 8

量子跃迁

8.1 考试要求

1. 了解量子态随时间演化的基本处理方法. 掌握量子跃迁的基本概念.
2. 了解突发微扰、绝热微扰及周期微扰和有限时间内的常微扰的跃迁概率计算方法.
3. 了解光的吸收与辐射的半经典理论, 特别是选择定则的定义及其作用.
4. 了解氢原子一级斯塔克效应及其解释.

8.2 量子跃迁

对于 $m \neq k$, 若 $|P_{k \rightarrow m}(t)| \ll 1$ 时, 则由 $\Phi_k \rightarrow \Phi_m$ 的跃迁概率是

$$P_{k \rightarrow m}(t) = |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2, \omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$$

8.3 周期性微扰

对于周期性微扰:

$$\hat{H}^{(1)}(t) = \hat{A} \cos \omega t = \hat{F} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}),$$

其中 \hat{A}, \hat{F} 与 t 无关. 一级跃迁振幅为

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{mn}^{(1)}(t') e^{i\omega_{m,n}t'} dt' = \frac{F_{mn}}{i\hbar} \int_0^t \left(e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} \right) dt'$$

其中 ω_{mn} 为跃迁频率, ω 为外场频率. 积分得:

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{F_{mn}}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right).$$

当 $\omega \neq \pm\omega_{mn}$ 时, $a_m^{(1)}(t)$ 是 t 的震荡函数, 不随时间 t 单调增长. 但当 $\omega \rightarrow \pm\omega_{mn}$ 时,

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{F_{mn}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn} \mp \omega)t} - 1}{\omega_{mn} \mp \omega},$$

跃迁几率为

$$W_{n \rightarrow m}(t) = \left| a_m^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{4 |F_{mn}|^2 \sin^2 \left((\omega_{mn} \mp \omega) \frac{t}{2} \right)}{\hbar^2 (\omega_{mn} \mp \omega)^2}$$

因为

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x)$$

所以

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2\pi t |F_{mn}|^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{mn} \mp \omega) = \frac{2\pi t |F_{mn}|^2}{\hbar} \delta(E_m - E_n \mp \hbar\omega)$$

随着 t 线性增长. 其中, δ 函数意味着能量守恒,

跃迁速率为

$$\frac{dW_{n \rightarrow m}(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn} \mp \omega)$$

实际上微扰不会是一个严格的单色场, 而是有一个频率范围 $\Delta\omega$, 故总的跃迁速率为:

$$\begin{aligned} \frac{dW_{n \rightarrow m}(t)}{dt} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 \int_{\Delta\omega} \delta(\omega_{mn} \mp \omega) d\omega \\ &= \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 & \text{若 } \Delta\omega \text{ 包含 } |\omega_{mn}| \\ 0 & \text{若 } \Delta\omega \text{ 不包含 } |\omega_{mn}| \end{cases} \end{aligned}$$

8.4 光的发射和吸收

原子是电中性的, 电偶极矩为零. 当光波照射到原子上时, 光波中的电场使得原子体系的正负电荷中心分开, 产生电极化, 电偶极矩表示为

$$p = -qr$$

其中 q 是电荷, r 是正电荷到负电荷的位移矢量. 电偶极矩在电场中带来的能量为

$$\hat{H}' = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(t) = q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$$

另一方面, 光场中的磁场与原子体系的磁矩相互作用由产生的能量 $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}(t)$ 表示. 可以证明, 磁矩带来的能量为电偶极矩的 $1/137$. 因此, 光照射到原子上, 采用偶极近似, 跃迁概率可由坐标矩阵给出, 称之为偶极跃迁.

设原子从 k 态跃迁到 m 态 (并设 $E_m > E_k$), 受激辐射系数 B_{km} 等于吸收系数 B_{mk} , 为

$$B_{km} = B_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{hmm}|^2$$

自发辐射系数为

$$A_{km} = \frac{4e^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{km}|^2$$

8.5 偶极近似与能量-时间不确定关系

选择定则

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

能量-时间不确定关系

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

8.6 氢原子的一级斯塔克效应

氢原子在外电场下产生的谱线分裂现象, 称为氢原子的斯塔克效应.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r^2}, \quad \hat{H}' = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$$

考查 $n = 2$ 能级分裂 (不考虑自旋) : 4 重简并

$$nlm = 200, 210, 211, 21-1, \quad \psi_{nlm}^{(0)} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

由于 $[\hat{H}', \hat{L}_z] = 0$, \hat{H}' 作用于 $\psi_{nlm}^{(0)}$ 的结果, \hat{L}_z 的取值不变. 由于 \hat{H}' 为奇宇称算符, 所以在任何 $\psi_{nlm}^{(0)}$ 下其平均值为 0. 故, (211)、(21-1) 态与其他简并态不会产生耦合, 不受微扰影响, 能级不发生变化 (一级近似). (200)、(210) 态产生耦合, 导致能级分裂.

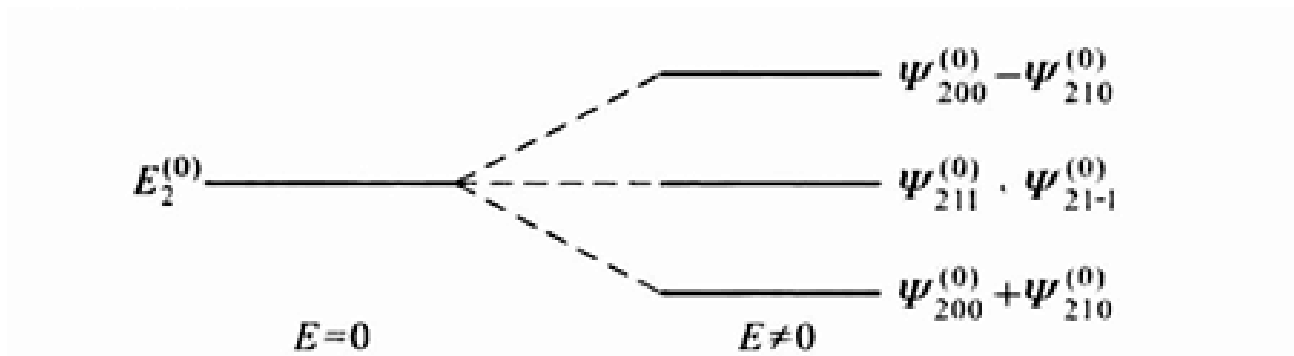


Figure 8.1: 氢原子的一级斯塔克效应

Chapter 9

多体问题

9.1 考试要求

1. 了解量子力学全同性原理及其对于多体系统波函数的限制.
2. 了解费米子和波色子的基本性质和泡利原理.
3. 了解氦原子及氢分子的基本近似求解方法以及解的物理讨论.

9.2 全同粒子体系

9.2.1 全同粒子与交换对称性

全同粒子 在量子力学中, 把具有完全相同的静止质量、电荷、自旋、磁矩和寿命等内禀属性的同一类粒子称为“全同粒子”.

交换对称性 量子力学中全同粒子体系的基本特征是, 任何客观测量, 特别是 Hamilton 量, 对于任意两个粒子的交换是不变的.

9.2.2 交换算符

考虑 N 个全同粒子组成的多粒子体系, 设其量子态用波函数

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$$

描写, $q_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 代表第 i 个粒子的全部坐标 (例如包括空间坐标与自旋). 设 \hat{P}_{ij} 表示交换第 i 个粒子与第 j 个粒子的全部坐标的线性算符,

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

可证明 \hat{P}_{12} 既是厄米算符, 又是么正算符.

粒子的全同性意味着 Ψ 与 $\hat{P}_{ij}\Psi$ 描写的是同一个量子态, 它们最多可以相差一个非零的常数因子 c ,

$$\hat{P}_{ij}\Psi = c\Psi$$

两端再作用一次 \hat{P}_{ij} , 得:

$$\Psi = \hat{P}_{ij}^2 \Psi = c \hat{P}_{ij} \Psi = c^2 \Psi, \quad \leadsto c^2 = 1, \quad c = \pm 1$$

所以, 全同粒子体系的波函数必须满足下列关系之一: 或者关于交换任意两个粒子对称:

$$\hat{P}_{ij} \Psi = \Psi$$

或者关于交换任意两个粒子反对称:

$$\hat{P}_{ij} \Psi = -\Psi$$

9.2.3 交换对称性与自旋角动量

- 凡由自旋角动量的测量值为 \hbar 之整数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 Bose 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是对称的. 在统计方法上, 它们遵从 Bose-Einstein 统计;
- 凡由自旋角动量的测量值为 \hbar 之半奇数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 Fermi 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是反对称的. 在统计方法上, 它们遵从 Fermi-Dirac 统计.

9.3 两个全同粒子组成的体系

二全同粒子体系的 Hamilton 算符写为:

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

这里描写两粒子相互作用的 Hamilton 量被忽略了, $\hat{h}(q)$ 表示单粒子 Hamilton 算符. $\hat{h}(q_1)$ 与 $\hat{h}(q_2)$ 在形式上完全相同, 只不过 $q_{1,2}$ 互换而已. 显然,

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = 0$$

设 $\hat{h}(q)$ 的本征值方程为:

$$\hat{h}(q) \varphi_k(q) = \epsilon_k \varphi_k(q)$$

ϵ_k 为单粒子能量, $\varphi_k(q)$ 为相应的归一化单粒子波函数, k 代表一组完备的量子数.

9.3.1 玻色子体系

对于 Bose 子组成的全同粒子体系, 体系的波函数对于两个粒子的交换必须是对称的. 于是, 若 $k_1 = k_2 = k$, 体系的归一化波函数为:

$$\psi_{kk}^S(q_1, q_2) = \varphi_k(q_1) \varphi_k(q_2)$$

若 $k_1 \neq k_2$, 体系的归一化波函数为:

$$\psi_{k_1 k_2}^S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_1}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1)]$$

9.3.2 费米子体系

对于 Fermi 子组成的全同粒子体系, 体系的波函数对于两个粒子的交换必须是反对称的. 于是, 若 $k_1 \neq k_2$, 体系的归一化波函数为:

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2}^A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

若 $k_1 = k_2 = k$, 则 $\psi_{kk}^A = 0$, 即这样的状态是不存在的. 这就是著名的泡利不相容原理: 不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态.

9.4 N 个全同 Fermi 子组成的体系

先考虑三个全同 Fermi 子组成的体系, 忽略粒子之间的相互作用. 设三个粒子处于三个不同的单粒子态 $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}$ 和 φ_{k_3} , 则体系的波函数应表为:

$$\psi_{k_1 k_2 k_3}^A(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_3) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_3) \\ \varphi_{k_3}(q_1) & \varphi_{k_3}(q_2) & \varphi_{k_3}(q_3) \end{vmatrix}$$

根据行列式的性质, 这样的波函数对于三个粒子中任意两个粒子的交换具有反对称性. 显然, 没有两个 Fermi 子可以处于同一单粒子态.

推广到 $N (\geq 4)$ 个全同 Fermi 子组成的体系是直截了当的. 设 N 个 Fermi 子分别处于 $k_1 < k_2 < \cdots < k_N$ 的单粒子态下, 则体系的归一化波函数是:

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2 \cdots k_N}^A(q_1, q_2, \cdots, q_N) \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

9.5 N 个全同 Bose 子组成的体系

Bose 子体系不受泡利不相容原理的制约, 可以有任意数目的 Bose 子同处于某一特定的单粒子态. 考虑粒子总数为 N 的全同 Bose 子体系, 设有 n_i 个 Bose 子处在单粒子态 φ_{k_i} 上 ($i = 1, 2, \cdots, N$), $\sum_{i=1}^N n_i = N$. 这些 n_i 取非负整数, 它们中有些可以等于零, 有些可以大于 1. 于是, 体系的符合交换对称性的波函数可以写为:

$$\psi_{n_1 n_2 \cdots n_N}^S \sim \sum_{\mathcal{P}} [\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_1}(q_{n_1}) \varphi_{k_2}(q_{n_1+1}) \cdots \varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2}) \cdots]$$

这里的 \mathcal{P} 是指那些只对处于不同单粒子态上的粒子进行对换而构成的置换, 只有这样才能保证式中诸项彼此正交. 这样的置换总数为:

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_N!} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

因此, N 个全同 Bose 子所组成的体系的归一化波函数是:

$$\psi_{n_1 n_2 \dots n_N}^S(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}[\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_N}(q_N)]$$

[1][2][3][4]

Bibliography

- [1] 曾谨言, 量子力学. 卷 1. 第 5 版. 科学出版社, 2014.
- [2] 杨焕雄, 《量子力学》讲义. 中国科学技术大学, 2022.
- [3] 庄鹏飞, 《现代量子力学》讲义. 清华大学, 2001.
- [4] 李延龄, 量子力学考研指导. 高等教育出版社, 2016.