

量子力學

第四章：三维空间中的量子力学

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

hyang@ustc.edu.cn

January 6, 2019

有心力场:

物理学中广泛遭遇处理质点或粒子在中心力场中运动的问题, 例如:

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

中心力场的特点是:

$$V(\vec{r}) = V(r)$$

众所周知, 经典力学中在中心力场 $V(r)$ 中运动的质点的轨道角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是守恒量:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} \\ &= m\vec{v} \times \vec{v} - \vec{r} \times \nabla V(r) \\ &= -r(\vec{e}_r \times \vec{e}_r) \frac{dV(r)}{dr} \\ &= 0 \end{aligned}$$

考虑到 $\vec{L} \cdot \vec{r} = \vec{L} \cdot \vec{p} = 0$, 而 \vec{L} 又是守恒量, 质点在中心力场中的运动必为平面运动. 平面的法线方向就是其轨道角动量 \vec{L} 的方向.

那么, 在量子力学中情形如何呢?

角动量算符与径向薛定谔方程:

设质量为 μ 的粒子在中心力场 $V(r)$ 中运动, 体系的哈密顿算符表为:

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

现在证明在中心力场中运动的量子力学粒子的轨道角动量算符是守恒量算符. 采用笛卡尔直角坐标系, $\hat{L}_i = \epsilon_{imn} \hat{x}_m \hat{p}_n$, 利用量子力学基本对易关系知:

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

且：

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

所以，在中心力场中运动的量子力学体系的角动量算符是守恒量算符：

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

点评：

- 由于 $\hat{\vec{L}}$ 的各个分量算符都是守恒量算符，而各分量算符彼此不对易，在中心力场中运动的粒子的能级一般有简并。

那么，怎样解除体系能级的简并呢？

考虑到中心力场中 \hat{L}^2 也是守恒量, 而且与 \hat{L} 的各个分量算符都对易, 因此体系的力学量完全集合可以选取为

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$$

即能量本征态同时也取为 \hat{L}^2 与 \hat{L}_3 的共同本征函数.

为了实现这一设想, 现将中心力场情形下粒子的哈密顿算符用球坐标表出. 注意到对任一波函数 Ψ , 我们有:

$$\begin{aligned}\hat{p}^2\Psi &= -\hbar^2\nabla^2\Psi = -\hbar^2\nabla\cdot\left(\vec{e}_r\partial_r\Psi + \frac{1}{r}\vec{e}_\theta\partial_\theta\Psi + \frac{1}{r\sin\theta}\vec{e}_\phi\partial_\phi\Psi\right) \\&= -\hbar^2\left[\frac{\vec{e}_r}{r^2\sin\theta}\cdot\nabla(r^2\sin\theta\partial_r\Psi) + \frac{\vec{e}_\theta}{r\sin\theta}\cdot\nabla(\sin\theta\partial_\theta\Psi) \right. \\&\quad \left. + \frac{\vec{e}_\phi}{r}\cdot\nabla\left(\frac{\partial_\phi\Psi}{\sin\theta}\right)\right] \\&= -\hbar^2\left[\frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r\Psi) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta\Psi) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\partial_\phi^2\Psi\right]\end{aligned}$$

注意到在球坐标系里，

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\phi^2 \right]$$

上式等价地写为：

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} = -\hbar^2 \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} = -\frac{\hbar^2}{r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$$

因此，中心力场中粒子的能量本征值方程可表为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_E(r, \theta, \phi) = E \psi_E(r, \theta, \phi)$$

方程左端第二项称为离心势能 (centrifugal potential)，第一项可称为径向动能算符。

在中心力场情形下既然可以将能量本征函数取为 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的共同本征函数, 则应有:

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_l(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

式中 $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, 它是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的共同本征函数. 量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

于是, 径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 须满足的方程是:

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

倘若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:

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

讨论:

- ① 不同中心力场中粒子的定态波函数的差别仅在于径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 或 $\chi_l(r)$, 它们取决于势场 $V(r)$ 的具体形式. 因此, 中心力场的核心问题就是在适当的边界条件下求解径向薛定谔方程.
- ② 径向薛定谔方程与磁量子数 m 无关. 所以, 中心力场中粒子能级的简并度一般为 $(2l+1)$.

径向波函数在 $r \rightarrow 0$ 邻域的渐近行为:

假定:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$$

在此条件下, 径向薛定谔方程在 $r \rightarrow 0$ 的邻域可以近似写为:

$$\mathcal{R}_l''(r) + \frac{2}{r} \mathcal{R}_l'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \mathcal{R}_l(r) = 0$$

$r = 0$ 是此方程的正则奇点. 在其邻域内, 可设

$$\mathcal{R}_l(r) \sim r^s$$

代入到前述方程得到:

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad \rightsquigarrow s = l, \quad - (l+1).$$

因此, 当 $r \sim 0$, 或者有:

$$\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$$

或者有:

$$\mathcal{R}_l(r) \sim \frac{1}{r^{l+1}}$$

提醒:

需要强调指出的是: $r \sim 0$ 处只有 $\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$ 的解才是物理上可以接受的径向波函数.

理由：

按照波函数的概率诠释，在任何体积元中找到粒子的概率

$$|\psi_E(\vec{r})|^2 d^3x \sim \mathcal{R}_l^2(r)r^2$$

都应为有限值.

- ① 当 $l \geq 1$ 时， $\mathcal{R}_l(r) \sim r^{-(l+1)}$ 的解必须抛弃.
- ② 至于 $l = 0$ 情形下的“解” $\mathcal{R}_0(r) \sim r^{-1}$ ，由于

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{r})$$

它实际上并不是 Schrödinger 方程的解.

氢原子:

量子力学最引人瞩目的成就之一是对氢原子光谱和元素周期律给予了相当圆满的理论说明.

氢原子的原子核是一个质子, 核外只有一个电子. 按照经典电动力学, 电子与质子之间的静电势能为 (取 Gauss 单位制),

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

这是一种中心力场. 所以, 氢原子中电子的能量本征函数是:

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = \frac{\chi_l(r)}{r} \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

其中, 径向波函数 $\chi_l(r)$ 服从方程

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

原子单位制:

为方便计, 定义原子单位制:

$$\hbar = e = \mu = 1$$

注意到普通单位制 (例如 SI 与 Gauss) 中出现的基本力学量只有质量 M 、长度 L 及时间 T 这样三个元素,

① 采用了原子单位制后, 所有力学量都无量纲化了.

问题: 怎样从原子单位制重新返回到普通单位制 ?

在普通单位制里,

$$[\hbar] = ML^2T^{-1}, \quad [\mu] = M, \quad [e] = M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}$$

按照此三个物理量幂次的乘积构造一个新的物理量 $\Omega = \hbar^x \mu^y e^z$, 则其量纲显然为:

$$[\Omega] = M^{x+y+z/2} L^{2x+3z/2} T^{-x-z}$$

- ① 若要求 $\Omega = a$ 具有长度的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 0, \quad 2x + 3z/2 = 1, \quad -x - z = 0$$

其解为 $x = 2, y = -1, z = -2$. 因此,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米}$$

原子单位制中的无量纲长度欲返回到普通单位制, 须乘上此 a (玻尔半径).

- ② 若要求 $\Omega = \mathcal{E}$ 具有能量的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 1, \quad 2x + 3z/2 = 2, \quad -x - z = -2$$

其解为 $x = -2, y = 1, z = 4$. 因此,

$$\mathcal{E} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27.21 \text{ 电子伏特}$$

原子单位制中无量纲能量欲返回到普通单位制, 须乘以 \mathcal{E} .

在高斯单位制基础上进一步采取原子单位制，可把氢原子的径向薛定谔方程简化为：

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

显然， $r=0$ 和 $r=\infty$ 是此方程的两个奇点。

- ① 如前分析，径向方程在奇点 $r=0$ 邻域的渐近行为是：

$$\chi_l(r) \sim r^{l+1}$$

- ② 若 $r \rightarrow \infty$ ，径向薛定谔方程简化为：

$$\chi_l''(r) + 2E \chi_l(r) = 0$$

以下仅限于讨论束缚态情形，即要求波函数 $\chi_l(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处有界。如此必有 $E < 0$ 。上述方程满足束缚态边界条件的解是：

$$\chi_l(r) \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \sqrt{-2E} > 0$$

洞悉了径向波函数在两奇点附近的渐近行为之后，我们可以将径向 Schrödinger 方程的精确解设为：

$$\chi_l(r) = r^{l+1} e^{-\beta r} u(r)$$

代之入前述径向方程，可得：

$$ru'' + [2(l+1) - 2\beta r]u' - 2[(l+1)\beta - 1]u = 0$$

进一步引入无量纲坐标 $\xi = 2\beta r$ ，将此方程改写为：

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + [2(l+1) - \xi] \frac{du}{d\xi} - \left[(l+1) - \frac{1}{\beta} \right] u = 0$$

这是一个特殊的合流超几何方程。将其与标准形式比较，

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{du}{d\xi} - \alpha u = 0$$

我们看到： $\gamma = 2(l+1) \geq 2$ （正整数）， $\alpha = l+1 - \frac{1}{\beta}$ 。

现在尝试求合流超几何方程

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{du}{d\xi} - \alpha u = 0$$

在 $\xi = 0$ 邻域内的幂级数解. 设

$$u(\xi) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \xi^j$$

则有:

$$\frac{du}{d\xi} = \sum_{j=1}^{+\infty} j c_j \xi^{j-1} = \sum_{j=0}^{+\infty} (j+1) c_{j+1} \xi^j, \quad \frac{d^2 u}{d\xi^2} = \sum_{j=0}^{+\infty} j(j+1) c_{j+1} \xi^{j-1}$$

把这几式代回到合流超几何方程中, 可知:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j=0}^{+\infty} \xi^j [j(j+1)c_{j+1} + \gamma(j+1)c_{j+1} - jc_j - \alpha c_j] \\ &= \sum_{j=0}^{+\infty} \xi^j [(\gamma+j)(j+1)c_{j+1} - (\alpha+j)c_j] \end{aligned}$$

令 ξ 同幂次项的系数相等, 即有:

$$c_{j+1} = \frac{\alpha + j}{(j+1)(\gamma + j)} c_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

所以,

$$c_1 = \frac{\alpha}{\gamma} c_0$$

$$c_2 = \frac{\alpha + 1}{2(\gamma + 1)} c_1 = \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2\gamma(\gamma + 1)} c_0$$

$$c_3 = \frac{\alpha + 2}{3(\gamma + 2)} c_2 = \frac{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{3!\gamma(\gamma + 1)(\gamma + 2)} c_0$$

$$c_4 = \frac{\alpha + 3}{4(\gamma + 3)} c_3 = \frac{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}{4!\gamma(\gamma + 1)(\gamma + 2)(\gamma + 3)} c_0$$

.....

因此，合流超几何方程在 $\xi = 0$ (即 $r \sim 0$) 邻域内有界的严格解为合流超几何函数 $F(\alpha, \gamma, \xi)$:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= F(\alpha, \gamma, \xi) \\ &= 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} \frac{\xi^3}{3!} + \dots \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \frac{\xi^k}{k!}, \quad c_k = \frac{\alpha+k-1}{\gamma+k-1} c_{k-1}, \quad c_0 = 1. \end{aligned}$$

不难看出:

- 此级数解只有当 $\gamma \neq 0$ 或不等于负整数时才有意义.
- $\xi \rightarrow \infty$ 时此级数解的行为取决于 $k \sim \infty$ 的项. 注意到 $k \sim \infty$ 时有 $c_k \approx c_{k-1}$, 即:

$$F(\alpha, \gamma, \xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \sim \sum_{k=K}^{+\infty} \frac{\xi^k}{k!} \sim e^\xi$$

于是，此级数解给出的 $u(\xi)$ 不能保证径向波函数 $\chi_l(r)$ 满足 $r \rightarrow \infty$ 处的束缚态边界条件.

- 对于束缚态, 必须要求解 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 中断为一个多项式. 显然, 只有当 α 取零或负整数时才能满足此要求:

$$\alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta} = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

利用 n_r 可以重新定义一个正整数 n , 称为 **主量子数**:

$$n = n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

如此则 $\beta = 1/n$, 即氢原子中电子的能量本征值是量子化的:

$$E = -\frac{1}{2}\beta^2 = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

添上能量的原子单位 ($\mu e^4/\hbar^2$), 即得:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2}$$

式中 $a := \hbar^2/\mu e^2$ 称为 Bohr 半径. 此式是著名的 Bohr 氢原子能级公式.

讨论:

- ① **能级的简并度.** 对于给定的能级 E_n (即给定主量子数 n), 角量子数 l 只能有如下 n 可能的取值:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

联想到对于每一角量子数 l , 磁量子数 m 有 $(2l+1)$ 个可能值. 因此, 氢原子中电子 (不计其自旋时) 属于能级 E_n 的本征量子态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 总数为:

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

这就是氢原子能级 E_n 的简并度.

- ② 氢原子的束缚态能量本征函数的完整表达式是:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

其中径向波函数 $\mathcal{R}_{nl}(r) = \chi_{nl}(r)/r$ 表为,

$$R_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} \xi^l e^{-\xi/2} F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$$

几点解释：

- 波函数表达式里出现的 ξ 是电子无量纲的径向位置坐标. 在国际单位制中, $\xi = 2r/n$. 回归普通单位制后,

$$\xi = \frac{2r}{na}$$

- \mathcal{N}_{nl} 是波函数的归一化常数,

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

它可以保证：

$$\int_0^\infty [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1$$

或者等价地,

$$\int_0^\infty [\chi_{nl}(r)]^2 dr = 1$$

- 合流超几何多项式 $F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$ 本质上就是著名的缔合拉盖尔 (Laguerre) 多项式:

$$F(-n+l+1, 2l+2, \xi) \sim \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)$$

二者的区别仅仅在于相差一个整体的比例系数 (从而导致波函数的归一化常数不同). 缔合拉盖尔多项式可表为:

$$\mathcal{L}_{q-p}^p(\xi) = (-1)^p \frac{d^q}{d\xi^q} \mathcal{L}_q(\xi)$$


此处 $\mathcal{L}_q(\xi)$ 是所谓 q 阶的拉盖尔多项式:

$$\mathcal{L}_q(\xi) := e^{\xi} \frac{d^q}{d\xi^q} (\xi^q e^{-\xi})$$

点评:

- 氢原子 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征值

$$E_n = -\mu e^4 / 2\hbar^2 n^2$$

的简并度是 n^2 ,  存在着 n^2 个相互正交的能量本征函数 $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r)\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 与 E_n 对应.

但是, 包括 \hat{H} 在内的对易力学量算符集合 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 的任意一组本征值

$$E_n = -\mu e^4 / 2\hbar^2 n^2, \quad l(l+1)\hbar^2, \quad m\hbar$$

与三者的共同本征函数 $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r)\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ 之间却有着一一对应的关系. 因此, $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$ 形成了描写氢原子 (不计电子的自旋自由度时) 量子力学的一组力学量算符完全集合.

- 氢原子中最低的几条能级的径向波函数如下. 基态 ($n = 1$):

$$\mathcal{R}_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

第一激发态 ($n = 2$):

$$\mathcal{R}_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\mathcal{R}_{21}(r) = \frac{r}{2\sqrt{6}a^{5/2}} e^{-r/2a}$$

- 径向位置概率分布:** 按照波函数的概率诠释, 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:

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

其中 $l = n - 1$ 的态, 波函数无节点, 称为“圆轨道”. 此情形下,

$$\alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta} = (n - 1) + 1 - n = 0, \quad \rightsquigarrow u(\xi) = 1$$

所以,

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

概率的径向分布曲线 $|\chi_{n,n-1}(r)|^2$ 的极大值所在的径向位置为:

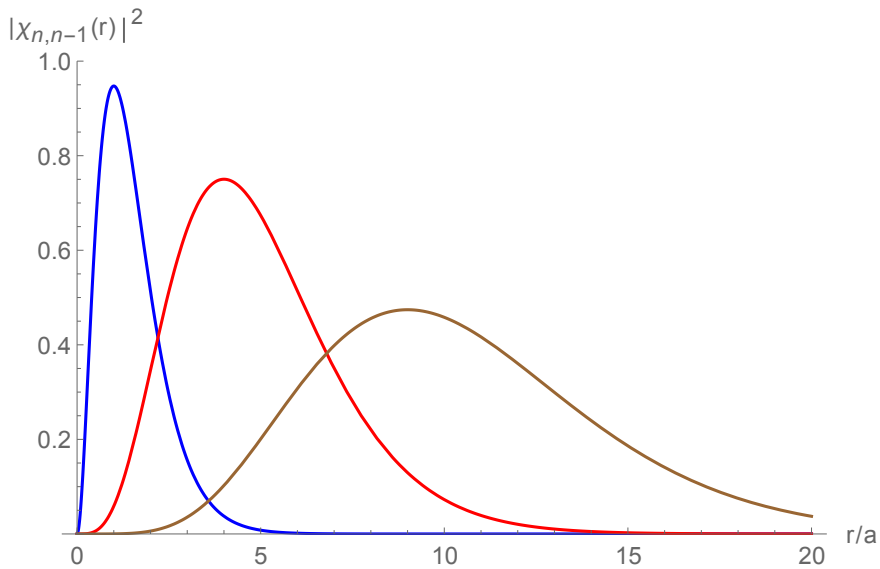
$$r_n = n^2 a, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

证明如下:

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{d}{dr} |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \right|_{r=r_n} = \left. \frac{d}{dr} (r^{2n} e^{-2r/na}) \right|_{r=r_n} \\ &= 2r_n^{2n} e^{-2r_n/na} \left(\frac{n}{r_n} - \frac{1}{na} \right) \quad \rightsquigarrow \quad r_n = n^2 a \end{aligned}$$

点评:

$r_n = n^2 a$ 称为氢原子中电子的最可几半径. 尽管在量子力学中电子并无严格的轨道, 理论上只能给出电子位置的分布概率, 但最可几半径与 Bohr 旧量子论给出的电子轨道半径完全相同.



- 概率密度分布随角度的变化:

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:

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

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.

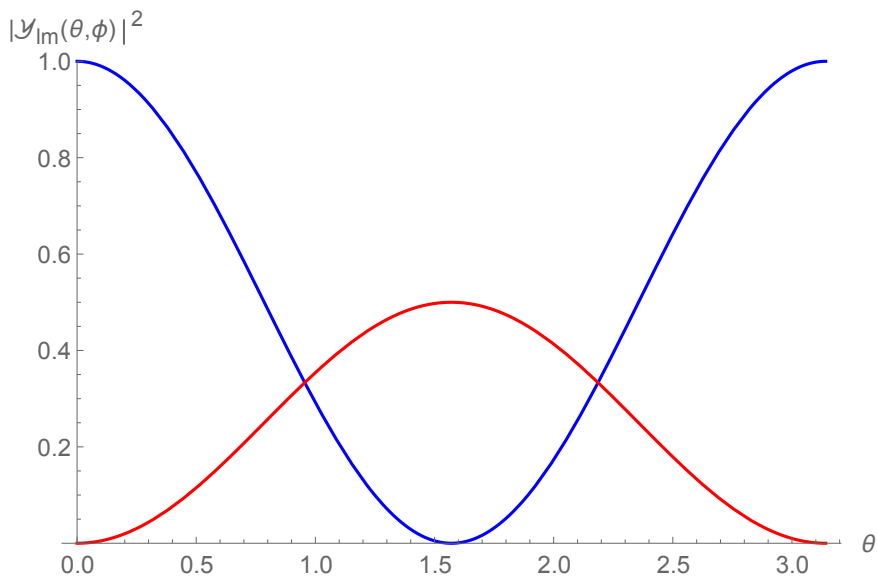
回忆连带 Legendre 多项式 $P_l^m(\cos \theta)$ 的表达式:

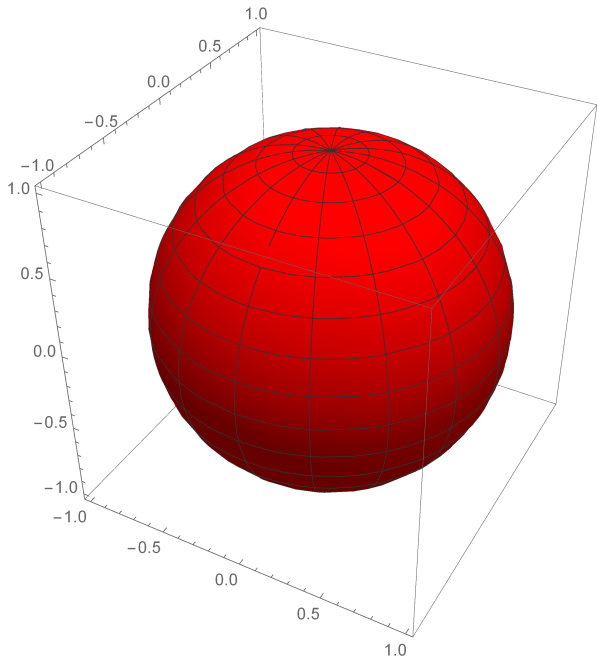
$$P_0^0(\cos \theta) = 1$$

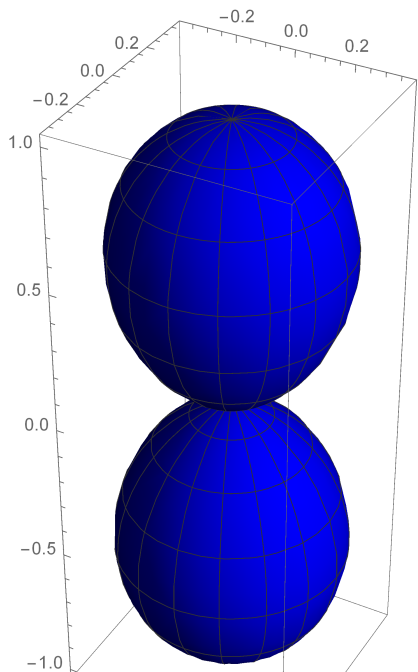
$$P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta$$

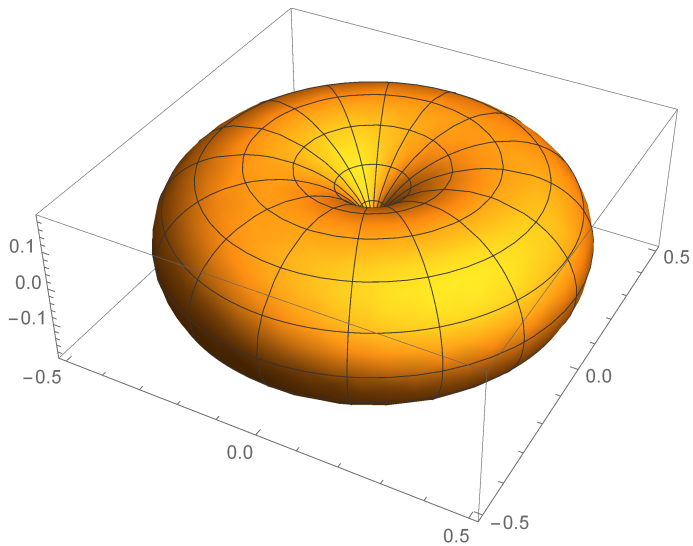
$$P_1^{\pm 1}(\cos \theta) = \sin \theta / \sqrt{2}$$

我们看到: s 轨道 ($l=0$) 的角分布是球对称的, 而 p 轨道 ($l=1$) 的角分布呈哑铃状.









- 电流密度矢量与磁矩:

当氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 电子的电流密度矢量由下式给出:

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu} \left[\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^* \right]$$

现在计算 \vec{j} 的各分量. 采用球坐标系, 如此

$$\nabla = \vec{e}_r \partial_r + \frac{1}{r} \vec{e}_\theta \partial_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{e}_\phi \partial_\phi$$

注意到 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的径向因子 $\mathcal{R}_{nl}(r)$ 与 θ -因子 $P_l^m(\cos \theta)$ 都是实函数, 所以:

$$j_r = j_\theta = 0$$

但电子绕 z 轴的环电流密度 j_ϕ 不为零:

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

现在求电子轨道磁矩. 按照经典电动力学,

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \frac{1}{2c} \int d^3x \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2c} \int d^3x r j_\phi (\vec{e}_r \times \vec{e}_\phi) = \frac{e\hbar m}{2\mu c} \int d^3x \frac{\vec{e}_\theta}{\sin \theta} |\psi_{nlm}|^2\end{aligned}$$

式中的积分是在全空间进行的. 注意到

$$\vec{e}_\theta = \partial_\theta \vec{e}_r = -\sin \theta \vec{k} + \cos \theta \cos \phi \vec{i} + \cos \theta \sin \phi \vec{j}$$

以及 $|\psi_{nlm}|^2$ 本质上与方位角 ϕ 无关, 我们看到磁矩在 x, y 轴方向无投影:

$$\vec{M} = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \vec{k} \int d^3x |\psi_{nlm}|^2 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \vec{k}$$

最后一步使用了波函数的归一化条件. 所以,

$$M_3 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}$ 称为 Bohr 磁子. 显然, 磁矩与量子数 m 有关. 对于 s 态, $l = m = 0$, 磁矩为零 (实际上电流密度矢量亦为零).

点评:

- ① 原子物理学中常常把磁矩与相应的角动量的比值称为回转磁比率, 或称为 g 因子. 对于氢原子中电子的“轨道”运动,

$$g = \frac{M_3}{L_3} = -\frac{e}{2\mu c}$$

讨论:

本章的结果对于类氢离子:

$$He^+, Li^{++}, Be^{+++}$$

等也都适用, 只需将氢原子之原子核电荷量 e 替换为类氢离子之原子核电荷量 Ze 即可. 类氢离子的能级公式是:

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

电磁场中带电粒子的经典 Hamilton 量:

考虑质量为 μ , 电荷量为 q 的粒子在电磁场中的运动.

问题:

电磁场不是保守力场. 研究处于外电磁场中运动的带电粒子的量子力学时, 如何构造体系的 Hamilton 算符呢?

设电磁场的规范势为 (ϕ, \vec{A}) , 则此带电粒子的动力学由如下哈密顿量描写:

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\phi$$

式中 \vec{P} 称为粒子的正则动量, 其显示表式由 Hamilton 正则方程 $\dot{\vec{r}} = \nabla_{\vec{P}} H$ 决定,

$$v_i = \dot{x}_i = \partial_{P_i} H = \frac{1}{\mu} \left(P_i - \frac{q}{c} A_i \right) \quad \rightsquigarrow \quad \vec{P} = \mu \vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}$$

所以，在存在磁场的情况下，带电粒子的正则动量 \vec{P} 不等于其机械动量 $\mu\vec{v}$ 。

粒子的经典动力学方程由另一 Hamilton 方程 $\dot{\vec{P}} = -\nabla_{\vec{r}}H$ 给出：

$$\dot{P}_i = \frac{q}{\mu c} \left(P_j - \frac{q}{c} A_j \right) \partial_i A_j - q \partial_i \phi = \frac{q}{c} v_j \partial_i A_j - q \partial_i \phi$$

注意到正则动量的定义式意味着，

$$\dot{P}_i = \mu \dot{v}_i + \frac{q}{c} \dot{A}_i = \mu \dot{v}_i + \frac{q}{c} (\partial_t A_i + v_j \partial_j A_i)$$

所以：

$$\begin{aligned} \mu \dot{v}_i &= -\frac{q}{c} (\partial_t A_i + v_j \partial_j A_i) + \frac{q}{c} v_j \partial_i A_j - q \partial_i \phi \\ &= q \left(-\partial_i \phi - \frac{1}{c} \partial_t A_i \right) + \frac{q}{c} v_j (\partial_i A_j - \partial_j A_i) \\ &= q \left(E_i + \frac{1}{c} \epsilon_{ijk} v_j B_k \right) \end{aligned}$$

即,

$$\mu \ddot{\vec{x}} = q\vec{E} + \frac{q}{c} \vec{v} \times \vec{B}$$

正是宏观世界中得到了无数实验事实支持的、正确地描写了带电粒子在电磁场中运动的 Lorentz 力公式 (Gauss 单位制). 式中

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\partial_t\vec{A}, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

分别是外电磁场的电场强度与磁感应强度.

正则量子化:

按照从经典力学向量子力学过渡的**正则量子化程序**, 在经典哈密顿量中将粒子的正则动量 \vec{P} 替换为如下 Hilbert 空间中的线性 Hermite 算符

$$\vec{P} \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla$$

就得到了位置表象中描写带电粒子在电磁场中运动的 Hamilton 算符:

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

相应的 Schrödinger 方程表为：

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

点评：

一般情况下， $\hat{\vec{P}}$ 与 \vec{A} 不对易，

$$\hat{\vec{P}} \cdot \vec{A} - \vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} = \hat{P}_i A_i - A_i \hat{P}_i = [\hat{P}_i, A_i] = -i\hbar\partial_i A_i = -i\hbar\nabla \cdot \vec{A}$$

但若利用电磁波的横波条件 $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ，则可令上式右端为零。于是，可以将 Schrödinger 方程在库仑规范中等价地表为：

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[\frac{1}{2\mu} \hat{\vec{P}}^2 - \frac{q}{\mu c} \vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2} \vec{A}^2 + q\phi \right] \psi$$

讨论:

- **概率守恒定律.** 现在计算 $|\psi|^2$ 的时间变化率. 注意到库仑规范里薛定谔方程及其复共轭方程分别为:

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}^2 - \frac{q}{\mu c}\vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2 + q\phi \right] \psi$$

与

$$-i\hbar\partial_t\psi^* = \left[\frac{1}{2\mu}\hat{\vec{P}}^2 + \frac{q}{\mu c}\vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2 + q\phi \right] \psi^*$$

且 $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, 我们有:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t|\psi|^2 &= \frac{1}{2\mu} \left(\psi^* \hat{\vec{P}}^2 \psi - \psi \hat{\vec{P}}^2 \psi^* \right) - \frac{q}{\mu c} \left(\psi^* \vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} \psi + \psi \vec{A} \cdot \hat{\vec{P}} \psi^* \right) \\ &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot \left(\psi^* \hat{\vec{P}} \psi - \psi \hat{\vec{P}} \psi^* - \frac{2q}{c} \psi^* \vec{A} \psi \right) \\ &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot \left[\psi^* \left(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \psi + \psi \left(\hat{\vec{P}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^* \psi^* \right] \end{aligned}$$

即

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

此乃期望中的概率守恒定律，式中

$$\rho = \psi^* \psi$$

$$\vec{j} = \frac{1}{2\mu} \left[\psi^* \left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \psi + \psi \left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^* \psi^* \right]$$

注意到电磁场中带电粒子的速度算符是

$$\hat{v} = \frac{1}{\mu} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)$$

概率流密度矢量又可以写为：

$$\vec{j} = \frac{1}{2} (\psi^* \hat{v} \psi + \psi \hat{v}^* \psi^*) = \Re(\psi^* \hat{v} \psi)$$

- 规范对称性.

电磁场是一种规范场，当电磁势作下列定域规范变换时，

$$\begin{aligned}\vec{A} &\rightsquigarrow \vec{A}' = \vec{A} + \nabla \chi(\vec{r}, t) \\ \phi &\rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \partial_t \chi(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

电场强度 \vec{E} 与磁感应强度 \vec{B} 都不改变. 在经典电动力学中，带电粒子的动力学方程中只出现 (\vec{E}, \vec{B}) ，不出现 (\vec{A}, ϕ) . 所以，其规范不变性是显然的.

那么，量子力学的情况如何呢？

我们的结论是：尽管 Schrödinger 方程中出现了依赖于规范选择的电磁势 (\vec{A}, ϕ) ，但它仍具有前式所示的规范变换下的不变性. 代价是波函数需作下列规范变换：

$$\psi \rightsquigarrow \psi' = \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right] \psi$$

验证:

考虑规范变换前的薛定谔方程:

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

现把 ψ 用新规范中的波函数 ψ' 表出,

$$\psi = \psi' \exp \left[-\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right]$$

求其时间导数, 有:

$$i\hbar\partial_t\psi = \left[i\hbar\partial_t\psi' + \frac{q}{c}\partial_t\chi(\vec{r}, t) \psi' \right] \exp \left[-\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right]$$

换言之,

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi' &= -\frac{q}{c}\partial_t\chi(\vec{r}, t) \psi' + e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t)\right]} i\hbar\partial_t\psi \\ &= -\frac{q}{c}\partial_t\chi(\vec{r}, t) \psi' + e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t)\right]} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 + q\phi \right] \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= q \left[\phi - \frac{1}{c} \partial_t \chi(\vec{r}, t) \right] \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right]} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 \psi \\
&= q \phi' \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} e^{\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right]} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 e^{-\left[\frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t) \right]} \psi' \\
&= q \phi' \psi' - \frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\mathcal{M}} \psi'
\end{aligned}$$

式中,

$$\hat{\mathcal{M}} = e^{\hat{\mathcal{A}}} \hat{\mathcal{B}} e^{-\hat{\mathcal{A}}}$$

且:

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{iq}{\hbar c} \chi(\vec{r}, t), \quad \hat{\mathcal{B}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right)^2$$

算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 的计算公式是:

$$\begin{aligned}
e^{\hat{\mathcal{A}}} \hat{\mathcal{B}} e^{-\hat{\mathcal{A}}} &= \hat{\mathcal{B}} + [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] + \frac{1}{2!} [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]] \\
&\quad + \frac{1}{3!} [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]]] + \dots
\end{aligned}$$

通过简单而直接的计算可知：

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = -2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right) - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi$$

$$[\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]] = -2\frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2$$

$$[\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]]] = 0$$

所以，

$$\hat{\mathcal{M}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 - 2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A} \right) - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2$$

把此式中电磁场的矢势用新规范中的旧矢势 $\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\chi$ 表出，则有：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{M}} &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' + \frac{iq}{\hbar c} \nabla\chi \right)^2 - 2\frac{iq}{\hbar c} (\nabla\chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right) \\ &\quad - \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi + \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla\chi)^2 \end{aligned}$$

借助于算符恒等式,

$$(\hat{a} + \hat{b})^2 = \hat{a}^2 + \hat{b}^2 + 2\hat{b}\hat{a} + [\hat{a}, \hat{b}]$$

可以把上式右端第一项进一步简化为:

$$\begin{aligned} & \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' + \frac{iq}{\hbar c} \nabla \chi \right)^2 \\ &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right)^2 - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla \chi)^2 + 2 \frac{iq}{\hbar c} (\nabla \chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right) \\ & \quad + \frac{iq}{\hbar c} [\nabla, \nabla \chi] \\ &= \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right)^2 - \frac{q^2}{\hbar^2 c^2} (\nabla \chi)^2 + 2 \frac{iq}{\hbar c} (\nabla \chi) \cdot \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right) \\ & \quad + \frac{iq}{\hbar c} \nabla^2 \chi \end{aligned}$$

所以,

$$\hat{\mathcal{M}} = \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c} \vec{A}' \right)^2$$

因此, ψ' 服从与 ψ 形式完全相同的方程:

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

亦即电磁场中的 Schrödinger 方程具有规范变换下的不变性.

点评:

与此处逻辑不同, 现代物理学认为波函数的概率诠释所允许的局域规范不变性导致了电磁相互作用的存在. 这一见解称为规范原理.

正常 Zeeman 效应:

原子中的电子可近似地看成在一个中心平均力场中运动, 故其能级一般是简并的.

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.

❶ 问题: 能否在薛定谔方程

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

的基础上理解正常 Zeeman 效应?

物理机制：

- ① 光谱线的分裂意味着原子的简并能级在外磁场中发生了分裂，能级简并被原子与外磁场之间的相互作用哈密顿量解除或部分解除。
- ② 在原子尺度上，实验室中常用的外磁场都可视为均匀磁场，磁感应强度记为 \vec{B} ，其大小、方向均不依赖于原子中电子的空间坐标。根据量纲分析，不妨取相应的矢势为：

$$\vec{A} = \alpha \vec{r} \times \vec{B}$$

式中的常系数 α 由下式决定：

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \nabla \times \vec{A} = \alpha \nabla \times (\vec{r} \times \vec{B}) = \alpha \vec{e}_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{mnk} \partial_j (x_m B_n) \\ &= -\alpha \vec{e}_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{nj k} B_n = -2\alpha \vec{e}_i \delta_{in} B_n \\ &= -2\alpha \vec{B}\end{aligned}$$

故 $\alpha = -1/2$ 。均匀外磁场的矢势表为：

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$$

取磁感应强度矢量的方向为 z 轴正方向, 则矢势在 Cartesian 直角坐标系中的各个分量是:

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

下面举例讨论正常 Zeeman 效应. 为简单计, 考虑碱金属原子. 碱金属原子只有一个价电子, 它在原子核与内层满壳电子所产生的屏蔽 Coulomb 场 $e\phi = V(r)$ 中运动. 在均匀外磁场中, 价电子的 Hamilton 算符表为:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\left(\hat{P}_x - \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left(\hat{P}_y + \frac{eB}{2c}x \right)^2 + \hat{P}_z^2 \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + \frac{eB}{c}(x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\hat{P}^2 + \frac{eB}{c}\hat{L}_z + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r)\end{aligned}$$

式中

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\varphi$$

是电子轨道角动量算符的 z 分量. 在原子中,

$$(x^2 + y^2) \sim a^2 \sim (10^{-8}\text{cm})^2$$

对于实验室中磁场的磁感应强度, $B \sim 10^5\text{Gs}$, 我们估算出哈密顿算符中 B^2 项的量值远小于 B 的线性项:

$$\left| \frac{B^2\text{-terms}}{B\text{-terms}} \right| \sim \frac{\frac{e^2 B^2 a^2}{4c^2}}{\frac{eB\hbar}{c}} = \frac{eBa^2}{4\hbar c} < 10^{-4}$$

因此可以在哈密顿算符表达式中略去 B^2 项,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{\vec{p}}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} \hat{L}_z$$

此式右端最后一项可写为 $-\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}$ (这里 $\hat{\vec{\mu}} = -\frac{e}{2\mu c} \hat{\vec{L}}$), 它描写的是电子的轨道磁矩与外磁场之间的相互耦合.

当把碱金属原子置于均匀外磁场之后，价电子 Hamilton 算符原有的球对称性被破坏，轨道角动量矢量 \vec{L} 不再是守恒量，

$$[\hat{L}_x, \hat{H}] \neq 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] \neq 0.$$

不过， \vec{L}^2 与 L_z 仍为守恒量。因此，能量本征函数可以选择成守恒量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数：

$$\psi_{n_r l m}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n_r l}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$$

这里 $n_r, l = 0, 1, 2, \dots$ ，而磁量子数的取值为：

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

相应的能量本征值为：

$$E_{n_r l m} = E_{n_r l} + m \frac{eB\hbar}{2\mu c}$$

其中 $E_{n_r l}$ 是中心力场 $V(r)$ 中粒子 Hamilton 算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

的本征值。

点评:

- ① 屏蔽库仑场与纯 Coulomb 场不同, 它只具有空间转动这种几何对称性. 于是, \hat{H}_0 的本征值与径向量子数 n_r 、角量子数 l 都有关系,

$$E = E_{n,l}$$

简并度为 $(2l+1)$.

- ② 计入电子的轨道磁矩与外磁场之间的耦合后, Hamilton 算符的球对称性被破坏, 能级简并被完全解除, \hat{H} 的本征值与 n_r, l, m 三个量子数都有关. 无磁场时的能级 $E_{n,l}$ 在加入磁场后分裂成 $(2l+1)$ 个子能级. 相邻子能级的间距为 $\hbar\omega_L$,

$$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c} \sim B$$

ω_L 称为 Larmor 频率.

由于能级分裂，相应的光谱线也发生分裂。

按照量子跃迁的选择定则，无磁场时一条频率为 ω 的谱线当存在外磁场时将分裂为角频率为 $\omega, \omega \pm \omega_L$ 的三条谱线。 \rightsquigarrow 外磁场愈强，谱线分裂愈大。

Landau 能级：

现在考虑一自由电子(质量为 M ，电荷量为 $-e$) 处于均匀外磁场 \vec{B} 中。设磁感应强度沿 z 轴正方向。若将矢势取为 $\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B}$ ，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：

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

显然，电子在 z 轴方向不受磁场的作用，其运动是自由运动：

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

不再赘言。

现专心研究电子在 xy 平面上的运动。相关的 Hamilton 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。在研究原子中的 Zeeman 效应时，由于电子局限于原子内部运动，在通常实验室所用的磁场强度下， B^2 项很小，常忽略不计。但对于自由电子而言，忽略 B^2 项就没有道理了。计入 B^2 项的贡献后， \hat{H}_0 在数学形式上等同于一个二维各向同性简谐振子的 Hamilton 算符。

在 xy 平面上采用极坐标系:

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi$$

注意到 $\nabla_2^2 \psi := (\partial_x^2 + \partial_y^2) \psi$ 用极坐标可以表达为:

$$\begin{aligned} \nabla_2^2 \psi &= \nabla_2 \cdot (\vec{e}_\rho \partial_\rho \psi + \frac{1}{\rho} \vec{e}_\varphi \partial_\varphi \psi) \\ &= \frac{\vec{e}_\rho}{\rho} \cdot \nabla_2 (\rho \partial_\rho \psi) + \vec{e}_\varphi \cdot \nabla_2 (\frac{1}{\rho} \partial_\varphi \psi) \\ &= \frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho \psi) + \frac{1}{\rho^2} \partial_\varphi^2 \psi \end{aligned}$$

\hat{H}_0 与 \hat{H}' 可以重新表达为:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho) + \frac{1}{\rho^2} \partial_\varphi^2 \right] + \frac{1}{2} M \omega_L^2 \rho^2, \quad \hat{H}' = -i \hbar \omega_L \partial_\varphi.$$

显然, $[\hat{H}_0, \hat{H}'] = 0$. 故 \hat{H}_2 的本征函数可以选择为 \hat{H}_0 与 \hat{H}' 的共同本征函数.

因为 \hat{H}' 本质上等同于 $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$ ，其本征函数为：

$$e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

鉴于此，我们把 \hat{H}_2 的本征函数设为：

$$\psi(\rho, \varphi) = \mathcal{R}(\rho) e^{im\varphi}$$

代入到能量本征方程 $\hat{H}_2\psi = E\psi$ ，得：

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho) - \frac{m^2}{\rho^2} \right] \mathcal{R}(\rho) + \frac{1}{2} M \omega_L^2 \rho^2 \mathcal{R}(\rho) = (E - m\hbar\omega_L) \mathcal{R}(\rho)$$

按下式引入无量纲径向坐标 ξ ，

$$\rho = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_L}} \xi$$

可以把本征值方程 $\hat{H}_2\psi = E\psi$ 重新写为：

$$\left(\partial_{\xi}^2 + \frac{1}{\xi}\partial_{\xi} - \frac{m^2}{\xi^2} - \xi^2\right) \mathcal{R}(\xi) + 2\left(\frac{E}{\hbar\omega_L} - m\right) \mathcal{R}(\xi) = 0$$

为了简化此方程的求解，我们先研究一下它在 ξ 趋于零和趋于无穷大两种极限情形下的渐近行为。当 $\xi \sim 0$ ，方程近似为：

$$0 \approx \left(\partial_{\xi}^2 + \frac{1}{\xi}\partial_{\xi} - \frac{m^2}{\xi^2}\right) \mathcal{R}(\xi) = \left[\partial_{\xi} + \frac{(|m|+1)}{\xi}\right] \left(\partial_{\xi} - \frac{|m|}{\xi}\right) \mathcal{R}(\xi)$$

故径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \sim 0$ 时的渐近行为取决于方程

$$\left(\partial_{\xi} - \frac{|m|}{\xi}\right) \mathcal{R}(\xi) \approx 0 \quad \rightsquigarrow \mathcal{R}(\xi) \sim \xi^{|m|}$$

当 $\xi \rightarrow \infty$ ，方程近似为：

$$0 \approx (\partial_{\xi}^2 - \xi^2) \mathcal{R}(\xi) \approx (\partial_{\xi} - \xi)(\partial_{\xi} + \xi) \mathcal{R}(\xi)$$

故径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \rightarrow \infty$ 时的渐近行为取决于方程

$$(\partial_\xi + \xi)\mathcal{R}(\xi) \approx 0 \quad \rightsquigarrow \mathcal{R}(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}$$

现在把 $\mathcal{R}(\rho)$ 的精确解设为：

$$\mathcal{R}(\xi) = \xi^{|m|} e^{-\xi^2/2} u(\xi)$$

不难求出 $u(\xi)$ 须满足的方程为：

$$u''(\xi) + \frac{(2|m| - 2\xi^2 + 1)}{\xi} u'(\xi) + \left(\frac{2E}{\hbar\omega_L} - 2m - 2|m| - 2 \right) u(\xi) = 0$$

遗憾的是，这个方程不属于数学家建立起来的变系数二阶常微分方程的标准形式。我们现在考察一下它可否通过自变量的更换化为标准的合流超几何方程。令

$$\xi = \sqrt{\zeta}$$

则有：

$$u(\xi) = u(\zeta), \quad u'(\xi) = 2\sqrt{\zeta} u'(\zeta), \quad u''(\xi) = 4\zeta u''(\zeta) + 2u'(\zeta).$$

$u(\zeta)$ 满足的方程是:

$$\zeta u''(\zeta) + (|m| + 1 - \zeta)u'(\zeta) + \left[\frac{E}{2\hbar\omega_L} - \frac{(m + |m| + 1)}{2} \right] u(\zeta) = 0$$

这是合流超几何方程.

- 与合流超几何方程的标准形式

$$\zeta u''(\zeta) + (\gamma - \zeta)u'(\zeta) - \alpha u(\zeta) = 0$$

相比较, 我们看到:

$$\alpha = \frac{(m + |m| + 1)}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L}, \quad \gamma = |m| + 1$$

所以, $u(\zeta)$ 在 $\zeta = 0$ 处解析的一般解是合流超几何级数:

$$F(\alpha, \gamma, \zeta) = F\left(\frac{m + |m| + 1}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L}, |m| + 1, \xi^2\right)$$

由于

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} F(\alpha, \gamma, \zeta) = e^{\zeta} \sim e^{\xi^2}$$

上述解对应的径向波函数 $\mathcal{R}(\xi)$ 在 $\xi \rightarrow \infty$ 处发散，不满足束缚态条件。

存在束缚态的前提是 $F(\alpha, \gamma, \zeta)$ 中断为多项式。这就要求 α 只能为零或取值为某个负整数：

$$\alpha = \frac{m + |m| + 1}{2} - \frac{E}{2\hbar\omega_L} = -n_\rho, \quad n_\rho = 0, 1, 2, 3, \dots$$

所以，均匀磁场中的自由电子可以处于束缚态，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：

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

Landau 能级的特点：

- ① 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。

- ② Landau 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：

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

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。

新实验带来的挑战:

随着量子物理学的发展,人们对于原子发光的规律的认识逐渐深化,特别是认识到了光谱的精细结构和反常 Zeeman 效应:

① 碱金属原子光谱的双线结构.

例如,钠原子光谱中的黄线($\lambda \sim 589.3nm$),如用分辨本领稍高的光谱仪进行观测,就会发现它由两条谱线组成, $D_1(\lambda = 589.6nm)$ 和 $D_2(\lambda = 589.0nm)$.

② 反常 Zeeman 效应.

在弱磁场中原子光谱线的复杂分裂现象,特别是无磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂为偶数条谱线.例如,钠光谱线 $D_1 \rightarrow 4$ 条, $D_2 \rightarrow 6$ 条.

提醒:

到上次课结束为止我们学习过的量子力学知识并不能解释上述光谱观测事实.

电子的自旋角动量:

历史上, 为了解释光谱分析中理论与实验事实之间的冲突, G.E. Uhlenbeck 与 S.A. Goudsmit (1925) 提出了电子具有自旋角动量的假设:

- 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 \vec{L}), 一方面又有自转 (对应于电子的自旋角动量 \vec{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, $\mu_S = e\hbar/2mc$ (Bohr 磁子).

点评:

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, 因而是错误的.

问题： 为何不能把电子自旋看成是电子绕自身轴线的自转？

理由如下：

- ① 设想电子是电荷均匀分布的金属球壳，其半径为 r_e 。则按经典电磁学知其总的静电能为：

$$W = \int d^3x \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2 = 2\pi\epsilon_0 \int_{r_e}^{\infty} dr r^2 \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e}$$

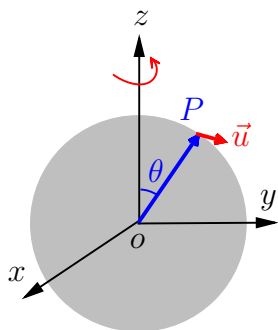
假设这个能量全部转化为了电子的静止质量，则有：

$$mc^2 = W, \quad \rightsquigarrow m = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e c^2}$$

倘若这个质量均匀地分布在电子球面上，质量面密度为：

$$\sigma = \frac{m}{4\pi r_e^2} = \frac{e^2}{32\pi^2\epsilon_0 r_e^3 c^2}$$

则电子球面上面元 ds 的质量为 $dm = \sigma ds = \sigma r_e^2 \sin\theta d\theta d\phi$ 。



设电子球的自转轴为 z 轴，自转角速度为 $\vec{\omega} = \omega \hat{k}$ 。以 \vec{u} 表示电子球表面上某点 P 处质元的自转线速度，

$$\vec{u} = \vec{\omega} \times \vec{r}_e = r_e \omega \sin \theta \vec{e}_\phi$$

则其相对于球心的角动量是：

$$d\vec{S} = dm \vec{r}_e \times \vec{u} = -\sigma r_e^2 \omega \sin \theta \, ds \vec{e}_\theta$$

电子球因为自转而具有的相对于球心的总角动量为：

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \oint_S d\vec{S} = -\sigma r_e^2 \omega \oint_S \sin \theta \, ds \vec{e}_\theta \\ &= -\sigma r_e^4 \omega \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta (-\sin \theta \hat{k} + \cos \theta \cos \phi \hat{i} + \cos \theta \sin \phi \hat{j}) \\ &= \hat{k} 2\pi \sigma r_e^4 \omega \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta = \hat{k} \frac{r_e \omega e^2}{12\pi \epsilon_0 c^2} \end{aligned}$$

若按照 Uhlenbeck-Goudsmit 假设取：

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{k}$$

则有¹：

$$r_e \omega = \frac{6\pi\epsilon_0 \hbar c^2}{e^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2} \right) c \approx \frac{3}{2} \cdot 137c \approx 205c$$

亦即电子球面上质元的线速率 u 满足不等式：

$$u = r_e \omega \sin \theta \leq r_e \omega \approx 205c$$

这个结果明显违背了狭义相对论对物理速度的限制， $u < c$ ，因此把电子自旋看作是金属球壳自转的经典物理图像是不可接受的。

¹回忆精细结构常数的表达式及量值：

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

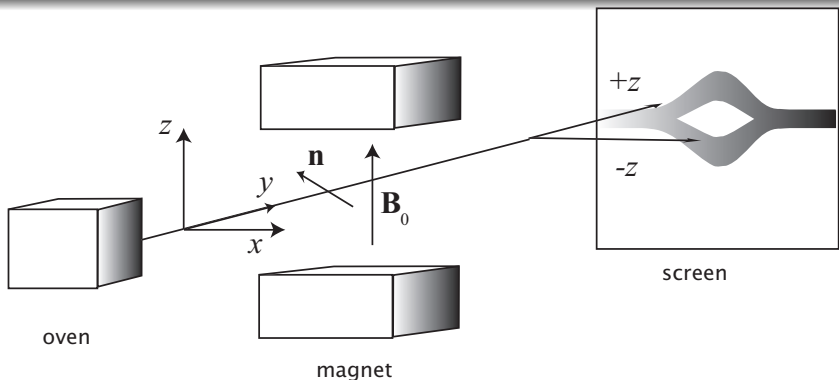
提醒:

量子力学承认电子自旋的存在, 但对电子自旋概念做了全新的理解: 电子的自旋角动量与自旋磁矩的存在, 标志着电子还有一个新的内禀的自由度. 更恰当地, 它们应被称为是电子的内禀角动量和内禀磁矩.

点评:

电子自旋的存在在后来的 Stern-Gerlach 实验中得到了直接证实.

- ① Stern-Gerlach 使用两块磁铁制备了一个沿 z 轴方向非均匀的静磁场.
- ② 让一束处于基态的银原子 (轨道角动量 $l = 0$) 沿 y 轴方向射入磁场.
- ③ 实验结果是原子束分裂为两束, 最后在观测屏上出现了两条亮线.



按照经典电动力学，如果入射粒子具有内禀磁矩 $\vec{\mu}$ (与粒子的位置坐标 \vec{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：

$$\vec{F} = -\nabla U = -\nabla \left[-\vec{\mu} \cdot \vec{B} \right] = \vec{e}_3 \partial_z [\mu_z B_z] = \vec{e}_3 \mu_z \partial_z B_z$$

经典物理学中， μ_z 连续变化，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。

套用前面有关轨道角动量的量子力学处理，设与电子自旋角动量相关的角量子数为 s ，即假设自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值为：

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \cdots, s-1, s$$

Stern-Gerlach 实验的结果是： $(2s+1) = 2$ ，故：

$$s = \frac{1}{2}$$

俗称电子的自旋为 $1/2$ 。

① 电子自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值是：

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

相应地，电子自旋角动量平方为：

$$\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

小结:

- ① 实验表明, 同静质量、电荷等物理量一样, 自旋与内禀磁矩也是表征各种基本粒子(电子, 质子, 中子等)内禀属性的物理量.
- ② 粒子的自旋量子数 s 只能取值半奇数或整数(包括零), 决定了相应的多粒子系统遵从 Fermi-Dirac 统计或 Bose-Einstein 统计.

电子自旋态波函数:

既然电子不是一个只具有位置坐标空间的三个自由度的标量粒子, 它还具有一个内禀自由度: spin, 要对它的状态作出完全性的描写, 描写电子状态的波函数中就必须包含自旋角动量投影这个变量:

- 计入了自旋后电子的波函数应该是 $\psi(\vec{r}, S_z)$.
- 与位置矢径 \vec{r} 不同, S_z 只能取 $\pm\hbar/2$ 两个离散值.

因此，应该使用二分量矩阵波函数描写电子的状态：

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}, +\hbar/2) \\ \psi(\vec{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix}$$

此式所示的波函数称为旋量波函数。

物理诠释：

- ① $|\psi(\vec{r}, +\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上 ($S_z = +\hbar/2$)，位置在 \vec{r} 处的概率密度。而

$$\int d^3x |\psi(\vec{r}, +\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向上的概率。

- ② $|\psi(\vec{r}, -\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下 ($S_z = -\hbar/2$)，位置在 \vec{r} 处的概率密度。而

$$\int d^3x |\psi(\vec{r}, -\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向下的概率。

计入自旋这个内禀自由度后，电子(或其他自旋 $s = 1/2$ 的量子力学体系) 的完全波函数服从如下归一化条件：

$$\begin{aligned}
 & \sum_{S_z = \pm \hbar/2} \int d^3x |\psi(\vec{r}, S_z)|^2 \\
 &= \int d^3x \left[\left| \psi(\vec{r}, +\hbar/2) \right|^2 + \left| \psi(\vec{r}, -\hbar/2) \right|^2 \right] \\
 &= \int d^3x \left[\psi^*(\vec{r}, +\hbar/2), \psi^*(\vec{r}, -\hbar/2) \right] \\
 & \quad \cdot \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}, +\hbar/2) \\ \psi(\vec{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix} \\
 &= \int d^3x \psi^\dagger \psi \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

在某些特殊情况下(例如, 哈密顿算符不含自旋变量, 或者哈密顿算符可以表示为空间坐标部分与自旋变量部分之和), 波函数可以分离变量:

$$\psi(\vec{r}, S_z, t) = \varphi(\vec{r}, t) \chi(S_z)$$

讨论:

- ① $\chi(S_z)$ 是描写自旋态的波函数, 其一般形式为:

$$\chi(S_z) = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

式中 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 分别表示电子 $S_z = \pm\hbar/2$ 的概率.

- ② $\chi(S_z)$ 服从的归一化条件是:

$$|a|^2 + |b|^2 = \chi^\dagger \chi = 1$$

电子的自旋角动量算符:

用 \hat{S} 表示电子的自旋角动量算符.

- ① 作为力学量算符, \hat{S} 必须是 Hilbert 空间中的线性算符、且满足厄米条件:

$$\hat{S}^\dagger = \hat{S}$$

- ② 作为角动量算符, \hat{S} 还必须满足一般角动量算符都必须服从的对易关系:

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

此式用 Cartesian 直角坐标系中的分量算符表出, 即为:

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


式中下指标的取值范围是 $i, j, k = 1, 2, 3$.

引进泡利算符 $\hat{\sigma}$,

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$

则 $\hat{\sigma}^\dagger = \hat{\sigma}$, 且自旋角动量算符 \hat{S} 满足的对易关系可重新表达为:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

此外, 由于 \hat{S}_i 的本征值只能取 $\pm\hbar/2$, $\hat{\sigma}_i$ 的本征值也就只能取值 ± 1 . 

$$\hat{\sigma}_i^2 = I, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

以上两条性质结合起来, 可知泡利算符 $\hat{\sigma}$ 的三个 Cartesian 分量算符彼此反对易:

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij}$$

① 两个算符的反对易关系定义为:

$$\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$$

检验：

现在举例验证泡利算符满足的反对易关系。分别取下指标 $i = 1$ 和 $j = 2$ ，则对易关系 $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ 可写为：

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_3$$

注意到 $\hat{\sigma}_1^2 = I$ ，用 $\hat{\sigma}_1$ 分别左乘、右乘上式，得到：

$$\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3$$

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_2 = 2i\hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1$$

此二式相加，即得：

$$0 = \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3 + \hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1 = \left\{ \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_3 \right\}$$

点评：

泡利算符的全部性质归纳如下：

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k, \quad \hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i$$

泡利表象:

所谓泡利表象, 指的是泡利算符的一种矩阵实现, 其中 $\hat{\sigma}_3$ 表示为如下的 2×2 对角矩阵:

$$\sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

显然, σ_3 是一个 Hermite 矩阵, 其本征值只取 ± 1 且 $\sigma_3^2 = I$. 这几条性质都是泡利分量算符必须具备的.

现在在泡利表象中求 $\hat{\sigma}_1$ 的矩阵实现 σ_1 . 设,

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

- 考虑到 $\sigma_3 \sigma_1 = -\sigma_1 \sigma_3$, 我们有:

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -c & -d \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a & -b \\ c & -d \end{bmatrix}$$

所以, $a = d = 0$.

- 再考虑到厄米性要求, $\sigma_1^\dagger = \sigma_1$, 可得: $c = b^*$.
- 最后, 注意到 $\sigma_1^2 = 1$ 求得:

$$|b|^2 = 1 \quad \rightsquigarrow \quad b = e^{i\alpha}$$

这里的 α 为一实参数. 习惯上取 $\alpha = 0$, 故 $b = 1$. 从而在泡利表象中,

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

有了 σ_3 和 σ_2 后, σ_2 在泡利表象中的矩阵实现就由代数关系唯一地确定:

$$\sigma_2 = -i\sigma_3\sigma_1 = -i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

即:

$$\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

为完整计，现在求泡利矩阵在泡利表象中的本征态。

设 σ_I ($I = 1, 2, 3$) 的本征值方程为：

$$\sigma_I \chi_\lambda = \lambda \chi_\lambda$$

注意到 $\sigma_I^2 = I$ ，我们有：

$$\chi_\lambda = \sigma_I^2 \chi_\lambda = \sigma_I [\lambda \chi_\lambda] = \lambda^2 \chi_\lambda \quad \rightsquigarrow \lambda = \pm 1$$

即各泡利矩阵的本征值均为 ± 1 。

以列矩阵 $\alpha = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 和 $\beta = \begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix}$ 分别表示 σ_3 属于本征值 $+1$ 和 -1 的本征态，则有：

$$|a|^2 + |b|^2 = 1, \quad |c|^2 + |d|^2 = 1, \quad a^*c + b^*d = 0$$

且：

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \alpha = \sigma_3 \alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ -b \end{bmatrix}$$

$$-\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = -\beta = \sigma_3 \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c \\ -d \end{bmatrix}$$

→ $b = c = 0$. 因此, σ_3 属于本征值 +1 和 -1 的归一化本征态矩阵可以分别取为:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

小结:

- α 和 β 分别是 σ_3 属于本征值 +1 和 -1 的本征态:

$$\sigma_3 \alpha = \alpha, \quad \sigma_3 \beta = -\beta$$

- σ_3 属于同一本征值的本征态矩阵是归一的、属于不同本征值的本征态矩阵相互正交:

$$\alpha^\dagger \alpha = \beta^\dagger \beta = I, \quad \alpha^\dagger \beta = \beta^\dagger \alpha = 0.$$

- α 和 β 不是 $\sigma_{1,2}$ 的本征态:

$$\sigma_1\alpha = \beta, \quad \sigma_1\beta = \alpha, \quad \sigma_2\alpha = i\beta, \quad \sigma_2\beta = -i\alpha.$$

现在求泡利表象中 σ_1 与 σ_2 的本征态矩阵. 以 $\psi = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 表示 σ_I 的某个本征态, 即:

$$\psi = a \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + b \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = a\alpha + b\beta$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 +1 的本征态, 则有:

$$a\alpha + b\beta = \psi = \sigma_1\psi = \sigma_1(a\alpha + b\beta) = a\beta + b\alpha$$

再计入归一化条件, 即得:

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \rightsquigarrow \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 $+1$ 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

思考题：

- 对于自旋量子数为 s 的微观粒子而言，其自旋态波函数应具有 $(2s + 1)$ 行的列矩阵. 光子自旋为 $s = 1$ ，其自旋态波函数应具有结构：

$$\Psi_{\text{photon}} \sim \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

光子的自旋在实验上表现为电磁波的极化. 请问，怎样理解光子三分量的自旋波函数与电磁波只具有两个独立的极化之间的矛盾？

角动量本征值问题的代数解法:

- ① 在量子力学中, 若线性厄米算符 $\hat{\vec{J}} = \hat{J}_i \vec{e}_i$ ($i = 1, 2, 3$) 满足对易关系:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k$$

则称 $\hat{\vec{J}}$ 为体系的角动量算符或者准角动量算符.

引入:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_i \hat{J}_i = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2$$

不难看到:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_i] &= [\hat{J}_j \hat{J}_j, \hat{J}_i] = \hat{J}_j [\hat{J}_j, \hat{J}_i] + [\hat{J}_j, \hat{J}_i] \hat{J}_j = i\hbar\epsilon_{jik}(\hat{J}_j \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_j) \\ &= 0 \end{aligned}$$

所以, \hat{J}^2 与角动量算符的任一直角分量 \hat{J}_i 都可以有共同本征态.

以 $|\beta, m\rangle$ 表示 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的共同本征态, 满足本征值方程:

$$\hat{J}^2 |\beta, m\rangle = \beta \hbar^2 |\beta, m\rangle, \quad \hat{J}_3 |\beta, m\rangle = m \hbar |\beta, m\rangle$$

及正交归一条件:

$$\langle \alpha, n | \beta, m \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn}$$

请问: 无量纲本征值 β 与 m 如何取值?

首先, 我们注意到:

$$\begin{aligned} \beta \hbar^2 &= \beta \hbar^2 \langle \beta, m | \beta, m \rangle = \langle \beta, m | \beta \hbar^2 | \beta, m \rangle = \langle \beta, m | \hat{J}^2 | \beta, m \rangle \\ &= \langle \beta, m | (\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2) | \beta, m \rangle \\ &= m^2 \hbar^2 + \|\hat{J}_1 | \beta, m \rangle\|^2 + \|\hat{J}_2 | \beta, m \rangle\|^2 \\ &\geq m^2 \hbar^2 \end{aligned}$$

$$\rightsquigarrow \beta \geq m^2$$

问题:

- ① 由于 $\hat{J}_{1,2}$ 与 \hat{J}_3 不对易, $|\beta, m\rangle$ 不是 $\hat{J}_{1,2}$ 的本征态. 那么, $\hat{J}_{1,2}$ 对量子态 $|\beta, m\rangle$ 的作用效果是什么?

为了回答这一问题, 替代 $\hat{J}_{1,2}$, 引入一对互为厄米共轭的非厄米算符 \hat{J}_{\pm} :

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2, \quad \hat{J}_{-}^{\dagger} = \hat{J}_{+}$$

容易验证:

$$\hat{J}_{+}\hat{J}_{-} = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3$$

且:

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{J}^2] = 0, \quad [\hat{J}_{\pm}, \hat{J}_3] = \mp\hbar\hat{J}_{\pm}, \quad [\hat{J}_{+}, \hat{J}_{-}] = 2\hbar\hat{J}_3$$

所以, $\hat{J}_{\pm}|\beta, m\rangle$ 仍然是算符 \hat{J}^2 属于本征值 $\beta\hbar^2$ 的本征态:

$$\hat{J}^2[\hat{J}_{\pm}|\beta, m\rangle] = \hat{J}_{\pm}\hat{J}^2|\beta, m\rangle = \hat{J}_{\pm}\beta\hbar^2|\beta, m\rangle = \beta\hbar^2[\hat{J}_{\pm}|\beta, m\rangle]$$

但 $\hat{J}_{\pm} |\beta, m\rangle$ 不是算符 \hat{J}_3 属于本征值 $m\hbar$ 的本征态:

$$\begin{aligned}\hat{J}_3 [\hat{J}_{\pm} |\beta, m\rangle] &= [\hat{J}_3, \hat{J}_{\pm}] |\beta, m\rangle + \hat{J}_{\pm} \hat{J}_3 |\beta, m\rangle \\ &= \pm \hbar \hat{J}_{\pm} |\beta, m\rangle + \hat{J}_{\pm} m\hbar |\beta, m\rangle \\ &= (m \pm 1)\hbar [\hat{J}_{\pm} |\beta, m\rangle]\end{aligned}$$

此式表明: \hat{J}_+ 是 \hat{J}_3 本征值的升算符、而 \hat{J}_- 是 \hat{J}_3 本征值的降算符。所以:

$$\hat{J}_+ |\beta, m\rangle = a_{\beta m} \hbar |\beta, m+1\rangle, \quad \hat{J}_- |\beta, m\rangle = b_{\beta m} \hbar |\beta, m-1\rangle.$$

点评:

- 鉴于 $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$, 我们有:

$$\begin{aligned}
b_{\beta m} \hbar &= \langle \beta, m-1 | b_{\beta, m} \hbar | \beta, m-1 \rangle = \langle \beta, m-1 | \hat{J}_- | \beta, m \rangle \\
&= \left[\langle \beta, m | \hat{J}_-^\dagger | \beta, m-1 \rangle \right]^* = \left[\langle \beta, m | \hat{J}_+ | \beta, m-1 \rangle \right]^* \\
&= \left[\langle \beta, m | a_{\beta, m-1} \hbar | \beta, m \rangle \right]^* \\
&= a_{\beta, m-1}^* \hbar \quad \rightsquigarrow \quad a_{\beta, m-1} = b_{\beta, m}^*
\end{aligned}$$

• 因为,

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar \hat{J}_3$$

我们看到:

$$\begin{aligned}
(\beta - m^2 + m) \hbar^2 | \beta, m \rangle &= (\hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar \hat{J}_3) | \beta, m \rangle \\
&= \hat{J}_+ \hat{J}_- | \beta, m \rangle = \hat{J}_+ b_{\beta, m} \hbar | \beta, m-1 \rangle \\
&= b_{\beta, m} a_{\beta, m-1} \hbar^2 | \beta, m \rangle = \| b_{\beta, m} \|^2 \hbar^2 | \beta, m \rangle
\end{aligned}$$

从而,

$$\| b_{\beta, m} \|^2 = \beta - m^2 + m$$

取 $a_{\beta,m}$ 与 $b_{\beta,m}$ 为实数, 则上式的解可写为:

$$a_{\beta,m-1} = b_{\beta,m} = \sqrt{\beta - m(m-1)}$$

换言之,

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

现在研究 m 的可能取值. 因为 \hat{J}_{\pm} 是厄米算符 \hat{J}_3 本征值的升降算符, 故若 $m\hbar$ 是 \hat{J}_3 的一个本征值, 则

$$(m \pm 1)\hbar, (m \pm 2)\hbar, (m \pm 3)\hbar, \dots$$

等皆是 \hat{J}_3 的本征值. 然而, 对于给定的 β , \hat{J}_3 的任一本征值 $m\hbar$ 必须满足不等式: $m^2 \leq \beta$. 因此, m 的取值必定有上限与下限. 在给定了 β 的前提下以 j 表示无量纲参数 m 的最大取值, 则应有: $\hat{J}_+ |\beta, j\rangle = 0$. 所以,

$$\beta = j(j+1)$$

可以把 $|\beta, m\rangle$ 更便利地记作 $|jm\rangle$. 从而:

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

且:

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

最后一式具有推论:

$$\hat{J}_{+} |jj\rangle = \hat{J}_{-} |j, -j\rangle = 0$$

所以,

- ① 对于给定的 j , 磁量子数 m 共有如下 $(2j+1)$ 个可能的取值:

$$m = j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j$$

- ② 由于,

$$(\hat{J}_{-})^{2j} |jj\rangle \sim |j, -j\rangle \quad \rightsquigarrow 2j = \text{非负整数}$$

即角量子数 j 的可能取值只能是:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

回到前面提出的问题. $\hat{J}_{1,2}$ 对于 $|jm\rangle$ 的作用结果分别是:

$$\begin{aligned}\hat{J}_1 |jm\rangle &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) |jm\rangle \\&= \frac{\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \\&\quad + \frac{\hbar}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \\ \hat{J}_2 |jm\rangle &= \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) |jm\rangle \\&= \frac{\hbar}{2i} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \\&\quad - \frac{\hbar}{2i} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle\end{aligned}$$

电子的总角动量:

如果把狭义相对论与量子力学结合起来, 研究中心力场 $V(r)$ 中电子的运动, 则可以发现: 在非相对论极限下, Hamilton 算符中将出现自旋、轨道耦合项,

$$\hat{H}' = \xi(r) \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}$$

式中

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

μ 为电子质量, c 为真空中的光速.

- ① 在处理正常 Zeeman 效应时, 由于外磁场很强, 自旋轨道之间的耦合可以忽略.
- ② 当外磁场很弱或根本不存在外磁场, 原子中电子所受到的自旋轨道耦合作用对于能级与光谱的影响就不应忽略. 事实上, 碱金属原子光谱的双线结构与弱磁场中的反常 Zeeman 效应都与上式所示的自旋轨道耦合 Hamilton 量有关.

考虑在中心力场 $V(r)$ 中运动的电子.

计及自旋轨道耦合 Hamilton 量之后, 由于

$$[\hat{L}, \hat{S} \cdot \hat{L}] \neq 0, \quad [\hat{S}, \hat{S} \cdot \hat{L}] \neq 0$$

电子的轨道角动量与自旋角动量各自都不是守恒量. 但是, 总角动量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ 是守恒量:

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

验证:

- ① 注意到 \hat{L} 与 \hat{S} 分属不同的自由度, 彼此对易: $[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$, 有:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{S} \cdot \hat{L}] &= [\hat{L}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] \\ &= \hat{S}_j [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] \hat{L}_j \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} (\hat{S}_j \hat{L}_k + \hat{S}_k \hat{L}_j) = 0 \quad \rightsquigarrow [\hat{J}_i, \hat{H}] = 0 \end{aligned}$$

不难验证, \hat{J} 的确是角动量算符:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

提醒:

- ① 在计及自旋、轨道耦合的情形下, 虽然 \hat{L} 不再是守恒量算符, 但 \hat{L}^2 仍是守恒量. 因为:

$$[\hat{L}^2, \hat{S} \cdot \hat{L}] = 0, \quad \rightsquigarrow [\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$$

- ② 中心力场中电子的能量本征态可以选择为对易守恒量完全集合

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

的共同本征态.

下面就来求此共同本征态.

在 (θ, φ, s_z) 表象中, 设此共同本征态表示为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \begin{bmatrix} \psi_1(\theta, \varphi) \\ \psi_2(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

- ① 首先, Ψ 是 \hat{L}^2 的本征态: $\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$. 这就意味着:

$$\hat{L}^2\psi_1 = l(l+1)\hbar^2\psi_1, \quad \hat{L}^2\psi_2 = l(l+1)\hbar^2\psi_2.$$

即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 \hat{L}^2 的属于同一本征值的本征态.

- ② 其次, 要求 Ψ 为 \hat{J}_3 的本征态: $\hat{J}_3\Psi = m_j\hbar\Psi$, 意味着:

$$\hat{L}_3 \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = m_j\hbar \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}$$

所以,

$$\hat{L}_3\psi_1 = (m_j - 1/2)\hbar\psi_1, \quad \hat{L}_3\psi_2 = (m_j + 1/2)\hbar\psi_2$$

即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 \hat{L}_3 的本征态, 但相应的本征值相差 \hbar .

所以, Ψ 应该更准确地写为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \begin{bmatrix} a \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \\ b \mathcal{Y}_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

显然, 此波函数 Ψ 已经是 \hat{L}^2 和 \hat{J}_3 的共同本征态:

$$\hat{L}^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi, \quad \hat{J}_3 \Psi = (m+1/2)\hbar \Psi$$

式中 $m = m_j - 1/2$.

最后, 要求 $\Psi(\theta, \varphi, s_z)$ 同时也是 \hat{J}^2 的本征态. 注意到在泡利表象中,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} \\ &= \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar \sigma_i \hat{L}_i \\ &= \begin{bmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar \hat{L}_3 & \hbar \hat{L}_- \\ \hbar \hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar \hat{L}_3 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

式中

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$$

是用轨道角动量算符构造出来的两个非厄米算符.

不难验证:

$$[\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hat{L}_{\pm}$$

从而

$$\begin{aligned}\hat{L}_3 \hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} &= [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] \mathcal{Y}_{lm} + \hat{L}_{\pm} \hat{L}_3 \mathcal{Y}_{lm} \\ &= \pm \hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} + m \hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} \\ &= (m \pm 1) \hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm}\end{aligned}$$

即

$$\hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} \sim \mathcal{Y}_{l, m \pm 1}$$

事实上, 此关系式可以表达成如下重要等式:

$$\hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} = \hbar \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)} \mathcal{Y}_{l, m \pm 1}$$

证明如下.

注意到 \hat{L}^2 算符可表达为

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \\ &= (\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)(\hat{L}_1 - i\hat{L}_2) + i[\hat{L}_1, \hat{L}_2] + \hat{L}_3^2 \\ &= \hat{L}_+ \hat{L}_- - \hbar \hat{L}_3 + \hat{L}_3^2\end{aligned}$$

倘若令

$$\hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{lm} = a_{lm}^{(\pm)} \hbar \mathcal{Y}_{l, m \pm 1}$$

则有:

$$l(l+1)\mathcal{Y}_{lm} = a_{lm}^{(-)} a_{l, m-1}^{(+)} \mathcal{Y}_{lm} - m \mathcal{Y}_{lm} + m^2 \mathcal{Y}_{lm}$$

即:

$$a_{lm}^{(-)} a_{l, m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

注意到 $\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_-$ 且 $\mathcal{Y}_{lm}^* = \mathcal{Y}_{l, -m}$, 若约定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 取实数, 则有:

$$\hat{L}_+^\dagger \mathcal{Y}_{lm}^* = a_{lm}^{(+)} \hbar \mathcal{Y}_{l, m+1}^*, \quad \rightsquigarrow \hat{L}_- \mathcal{Y}_{l, -m} = a_{lm}^{(+)} \hbar \mathcal{Y}_{l, -m-1}$$

把上面的第二式与 $\hat{L}_- \mathcal{Y}_{lm} = a_{lm}^{(-)} \hbar \mathcal{Y}_{l, m-1}$ 做比较, 可知:

$$a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)}$$

因此决定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 的方程又可以写为：

$$a_{l,-m}^{(+)} a_{l,m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

- ① 简单的观察可知： $m(m-1)$ 具有 $m \rightsquigarrow (1-m)$ 变换下的不变性. 这个不变性暗示我们 $a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)}$, 故可以把上式改写为：

$$\left[a_{l,m-1}^{(+)} \right]^2 = l(l+1) - m(m-1)$$

所以，

$$a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

即：

$$a_{lm}^{(\pm)} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} = \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}$$

这正是上上页最后一式右端的系数， 证毕.

使用 \hat{L}_{\pm} 的作用规则, 我们得到:

$$\begin{aligned}
 j(j+1)\hbar^2 \begin{bmatrix} a\mathcal{Y}_{lm} \\ b\mathcal{Y}_{l,m+1} \end{bmatrix} &= j(j+1)\hbar^2 \Psi = \hat{J}^2 \Psi \\
 &= \begin{bmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_3 & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a\mathcal{Y}_{lm} \\ b\mathcal{Y}_{l,m+1} \end{bmatrix} \\
 &= \hbar^2 \begin{bmatrix} \left\{ a[l(l+1) + 3/4 + m] + b\sqrt{(l-m)(l+m+1)} \right\} \mathcal{Y}_{lm} \\ \left\{ a\sqrt{(l+m+1)(l-m)} + b[l(l+1) - 1/4 - m] \right\} \mathcal{Y}_{l,m+1} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

所以:

$$\begin{aligned}
 \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m - j(j+1) \right] a + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} b &= 0 \\
 \sqrt{(l-m)(l+m+1)} a + \left[l(l+1) - \frac{1}{4} - m - j(j+1) \right] b &= 0
 \end{aligned}$$

此乃未知数 a, b 的线性齐次方程组, 它们有非平凡解得条件是:

$$\left| \begin{array}{cc} l(l+1) + 3/4 + m - j(j+1) & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1) - 1/4 - m - j(j+1) \end{array} \right| = 0$$

于是，总角动量量子数的可能取值只能是：

$$j = l \pm 1/2$$

求 Ψ :

- 考虑 $j = l + 1/2$. 此时,

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为：

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} \mathcal{Y}_{lm} \\ \sqrt{l-m} \mathcal{Y}_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j} \mathcal{Y}_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} \mathcal{Y}_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 考虑 $j = l - 1/2$. 此情形下,

$$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$$

力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m} \mathcal{Y}_{lm} \\ \sqrt{l+m+1} \mathcal{Y}_{l, m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} \mathcal{Y}_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} \mathcal{Y}_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 在 $l=0$ 的特殊情况下, 根本不存在自旋、轨道耦合, 此时总角动量就是粒子的自旋.

最后，我们证明 Ψ_{ljm_j} 同时也是自旋轨道耦合 Hamilton 算符

$$\hat{H}' = \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}$$

的本征函数。按照定义， $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ 。所以，

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

即：

$$\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} = \frac{1}{2} \left[\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2 \right]$$

于是，当 $l \neq 0$ ，我们有：

$$\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \Psi_{ljm_j} = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \Psi_{ljm_j}$$

或者等价地，

$$2 \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \Psi_{ljm_j} = \begin{cases} \hbar^2 l \Psi_{ljm_j}, & j = l + 1/2 \\ -\hbar^2 (l+1) \Psi_{ljm_j}, & j = l - 1/2 \end{cases}$$

证毕。

碱金属原子光谱的双线结构

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地表为一屏蔽 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:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L}$$

式中自旋、轨道相互作用的耦合强度由

$$\zeta(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

来度量, 系数 $\zeta(r)$ 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.

\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:

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

此处的 Ψ_{ljm_j} 就是前面求出的 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{S} \cdot \hat{L}\}$ 的共同本征态. 代入到定态 Schrödinger 方程

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

不难求出径向波函数 $\mathcal{R}(r)$ 服从的方程.

- 对于 $j = l + 1/2$ 的情形, 径向 Schrödinger 方程是:

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

- 对于 $j = l - 1/2$ ($l \neq 0$) 的情形,

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

点评:

- ① 对于给定的屏蔽 Coulomb 势 $V(r)$, $\zeta(r)$ 随之而定, 分别解出径向 Schrödinger 方程. 进一步计入束缚态边界条件就可以确定能量本征值.
- ② 由于 $V(r)$ 并非纯 Coulomb 场, 能级将与量子数 (n, l, j) 都有关系, 故记之为 E_{nlj} . 这样的能级是 $(2j+1)$ 重简并的.
- ③ 在原子中, $V(r)$ 本质上是吸引力且 $V(\infty) = 0$, 故 $V(r) < 0$. 由此, $V(r) > 0$, $\zeta(r) > 0$, $j = l + 1/2$ 的能级略高于 $j = l - 1/2$ 的能级:

$$E_{nlj=l+1/2} > E_{nlj=l-1/2}$$

由于自旋轨道耦合很小, 这两条能级非常靠近. 这就是造成碱金属原子光谱双线结构的原因.

碱金属原子能级分析：

计算表明，能级分裂 $\Delta E = E_{nlj=l+1/2} - E_{nlj=l-1/2}$ 随原子序数 Z 的增大而增大。对于锂原子 ($Z=3$)，此分裂很小，不易分辨。从钠原子 ($Z=11$) 开始，分裂变得比较明显。

- ① 钠原子有 11 个电子，基态的电子组态是：

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$$

其中有 10 个电子填满了主量子数为 $n=1, 2$ 的两个大壳，构成满壳组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ 。价电子处于 $(3s)$ 能级。

- ② 钠原子的最低激发态是价电子从 $3s$ 态激发到 $3p$ 态所致。考虑到电子的自旋轨道耦合， $3p$ 能级分裂为两条： $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ ，其中

$$E_{3p_{3/2}} > E_{3p_{1/2}}$$

当电子从 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 跃迁回基态 $3s_{1/2}$ 时，发射出两条光谱线。这两条光谱线均处于可见光波段，波长分别为 $\lambda_1 = 589\text{nm}$ 和 $\lambda_2 = 589.6\text{nm}$ ，即钠黄线 D_1 和 D_2 。

电子的内禀磁矩:

一个无内部结构的(非相对论性的)自由粒子的 Hamilton 算符通常取为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2\mu}$$

考虑到电子具有内禀自旋, 泡利建议, 自由电子的 Hamilton 算符应该修改为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}})^2$$

- ① 在无外电磁场情形下, 由于数学恒等式

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}})^2 = \sigma_i \hat{p}_i \sigma_j \hat{p}_j = \sigma_i \sigma_j \hat{p}_i \hat{p}_j = (\delta_{ij} + i\epsilon_{ijk} \sigma_k) \hat{p}_i \hat{p}_j = \hat{p}_i \hat{p}_i = \hat{\vec{p}}^2$$

的存在, 以上两式表示的哈密顿算符是等价的.

- ② 但若存在外磁场 $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, $\hat{\vec{p}} \rightsquigarrow \hat{\vec{p}} - \frac{q}{c} \vec{A}$, 则自由电子的哈密顿算符应修改为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right]^2$$

使用数学恒等式

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$$

可以把前述哈密顿算符展开为：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + \frac{i}{2\mu} \vec{\sigma} \cdot \left[\left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \times \left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right]\end{aligned}$$

上式右端第一项包含有电子的动能算符以及电子轨道磁矩与外磁场的相互作用。第二项可以化简为：

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \frac{ie}{2\mu c} \vec{\sigma} \cdot (\hat{\vec{p}} \times \vec{A} + \vec{A} \times \hat{\vec{p}}) = \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (\hat{p}_j A_k + A_j \hat{p}_k) \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i [\hat{p}_j, A_k] \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (-i\hbar) \frac{\partial A_k}{\partial x_j} \\ &= \frac{e\hbar}{2\mu c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \vec{A}) = \frac{e\hbar}{2\mu c} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} := -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}\end{aligned}$$

式中,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{2\mu c}\vec{\sigma} = -\frac{e}{\mu c}\hat{S}$$

可以理解为电子与其自旋角动量 \hat{S} 相应的磁矩, 故称之为自旋磁矩.

① 把上式与电子轨道磁矩的相应表式

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2\mu c}\hat{L}$$

作一比较, 可见自旋磁矩的 g 因子比轨道磁矩大一倍, 即 $g_l = -1, g_s = -2$.

反常 Zeeman 效应:

在强磁场中, 原子光谱发生分裂 (一般为 3 条) 的现象称为正常 Zeeman 效应. 对于正常 Zeeman 效应, 不必考虑电子的自旋轨道相互作用.

但当外磁场 B 很弱时, 自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用小, 应该将它们一并加以考虑, 这就造成反常的 Zeeman 效应: 无外磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂成偶数条新的光谱线. 此时, 碱金属原子中价电子的 Hamilton 算符应表为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{e}{2\mu c} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})$$

按惯例, 令 $\vec{B} = B\vec{e}_3$, 则:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_3 + \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

点评:

- ① 在无外磁场 ($B = 0$) 的情形中, 倘若只计及自旋轨道耦合, 则

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

形成守恒力学量算符完全集合. 此时, 能量本征态可以取为此力学量算符完全集合的共同本征态.

- ② 在有外磁场 ($B \neq 0$) 的情形中, 由于 \hat{H} 表达式中最后一项的存在,

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

\hat{J}^2 不再是守恒量算符. 此时, 该如何选择体系的力学量完全集合?

鉴于外磁场很弱，我们假设在哈密顿算符中可以忽略

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

使得，

$$\hat{H} \approx \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r) \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_3$$

在此近似下，

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$$

仍为体系的守恒力学量算符完全集合， \hat{H} 的本征态仍可表为

$$\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}_{nlj}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

相应的能量本征值近似为：

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j \frac{e\hbar B}{2\mu c}, \quad m_j = -j, -j+1, \cdots, j-1, j.$$

点评:

当无外磁场时, 能级 E_{nlj} 是 $(2j+1)$ 重简并的. 加上外磁场后, 能级从 E_{nlj} 分裂成了 $(2j+1)$ 个新能级 E_{nljm_j} , 它依赖于磁量子数 m_j , 从而简并解除. 注意 $(2j+1)$ 是偶数, 这就足以解释反常 Zeeman 效应了.

专题：氢原子能级的代数解法

众所周知量子力学的创始人是海森堡。

但是，历史上使用量子力学方法求得氢原子的玻尔能级公式的第一人却并不是他²。1926年，泡利在矩阵力学的理论框架内，借力于 Runge-Lenz 矢量算符：

$$\hat{A} = \frac{1}{2\mu e^2} (\hat{P} \times \hat{L} - \hat{L} \times \hat{P}) - \frac{\vec{r}}{r}$$

通过若干对易关系的计算就得到了正确的结果。

- ① 那么，为什么 Runge-Lenz 矢量算符会出现在氢原子能级的计算中呢？

²也不是薛定谔。

为了回答这个问题，让我们首先讨论一下在库仑场中带电粒子的经典力学。我们知道，若粒子在有心力场 $V(r)$ 中运动，其轨道角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是守恒量：

$$\dot{\vec{L}} = 0$$

• 若 $V(r) \sim 1/r$ ，会不会出现新的守恒量呢？

以氢原子的 Bohr 模型中的库仑场为例，

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad \rightsquigarrow \quad \vec{F}(\vec{r}) = -\nabla V(r) = -\frac{e^2 \vec{r}}{r^3}$$

取球坐标系， $\vec{r} = r\vec{e}_r$ ，Bohr 模型中电子的牛顿第二定律可写为：

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{e^2}{r^2} \vec{e}_r$$

此处 \vec{p} 是电子的经典动量：

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}} = \mu r \dot{\vec{e}}_r + \mu \dot{r} \vec{e}_r, \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \mu r^2 \vec{e}_r \times \dot{\vec{e}}_r$$

求牛顿第二定律两端与轨道角动量矢量的矢量积，可知：

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\vec{p} \times \vec{L}) &= \dot{\vec{p}} \times \vec{L} + \vec{p} \times \dot{\vec{L}} \\ &= -\frac{e^2}{r^2} \vec{e}_r \times \mu r^2 (\vec{e}_r \times \dot{\vec{e}}_r) \\ &= -\mu e^2 [\vec{e}_r (\vec{e}_r \cdot \dot{\vec{e}}_r) - (\vec{e}_r \cdot \vec{e}_r) \dot{\vec{e}}_r] \\ &= \mu e^2 \dot{\vec{e}}_r\end{aligned}$$

上面的最后一步使用了数学恒等式 $\vec{e}_r \cdot \dot{\vec{e}}_r = 0$ 。所以：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\mu e^2} \vec{p} \times \vec{L} - \vec{e}_r \right) = 0$$

换言之，

$$\vec{A} = \frac{1}{\mu e^2} \vec{p} \times \vec{L} - \vec{e}_r = \frac{1}{\mu e^2} \vec{p} \times \vec{L} - \frac{\vec{r}}{r}$$

是经典库仑场情形下独有的守恒量，常称为 Runge-Lenz 矢量。

过渡到量子力学后，作为守恒量的 Runge-Lenz 矢量应该替换为作用于氢原子中电子态矢量空间的线性厄米算符。鉴于，

$$\begin{aligned}(\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}})^\dagger &= (\vec{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k)^\dagger \\&= \vec{e}_i \epsilon_{ijk} (\hat{L}_k)^\dagger (\hat{p}_j)^\dagger = \vec{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{p}_j = -\vec{e}_i \epsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{p}_k = -\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}}\end{aligned}$$

泡利建议把 Runge-Lenz 算符定义为：

$$\hat{\vec{A}} = \frac{1}{2\mu e^2} (\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}}) - \frac{\vec{r}}{r}$$

如此， $\hat{\vec{A}}$ 具有如下重要性质：

- $\hat{\vec{A}}$ 是厄米算符，

$$\hat{\vec{A}}^\dagger = \hat{\vec{A}}$$

- $\hat{\vec{A}}$ 是氢原子中电子的守恒量算符 (请课下自行证明)，

$$[\hat{\vec{A}}, \hat{H}] = 0$$

- \hat{A} 是矢量算符. 量子力学理论中, 矢量算符 \hat{V} 的普遍定义是其直角分量满足对易关系,

$$[\hat{J}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{V}_k$$

式中的 \hat{J}_i 表示角动量算符的直角分量. 我们曾在一道思考题证明过:

$$[\hat{L}_i, \hat{n}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{n}_k, \quad \hat{\vec{n}} = \frac{\vec{r}}{r}$$

同理:

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{p}_k, \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$$

下面将证明: $\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}}$ 与 $\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}}$ 也是两个矢量算符. 把这些事实结合起来, 即知 Runge-Lenz 算符

$$\hat{A} = \frac{1}{2\mu e^2}(\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}}) - \hat{\vec{n}}$$

是一个矢量算符:

$$[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{A}_k$$

Theorem :

若 $\hat{\alpha}$ 与 $\hat{\beta}$ 均是矢量算符, $[\hat{L}_i, \hat{\alpha}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\alpha}_k$, $[\hat{L}_i, \hat{\beta}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\beta}_k$, 则 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 也是矢量算符.

证明如下. 复合算符 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 的 Cartesian 直角分量为,

$$(\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_i = \epsilon_{ijk}\hat{\alpha}_j\hat{\beta}_k$$

所以,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, (\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_j] &= [\hat{L}_i, \epsilon_{jkl}\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_l] = \epsilon_{jkl}[\hat{L}_i, \hat{\alpha}_k]\hat{\beta}_l + \epsilon_{jkl}\hat{\alpha}_k[\hat{L}_i, \hat{\beta}_l] \\ &= i\hbar\epsilon_{jkl}\epsilon_{ikm}\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_l + i\hbar\epsilon_{jkl}\epsilon_{ilm}\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_m \\ &= i\hbar(\delta_{ji}\delta_{lm} - \delta_{jm}\delta_{li})\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_l + i\hbar(\delta_{jm}\delta_{ki} - \delta_{ji}\delta_{km})\hat{\alpha}_k\hat{\beta}_m \\ &= i\hbar(\hat{\alpha}_i\hat{\beta}_j - \hat{\alpha}_j\hat{\beta}_i) = i\hbar(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm})\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_n \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}\epsilon_{kmn}\hat{\alpha}_m\hat{\beta}_n \end{aligned}$$

即 $\hat{\alpha} \times \hat{\beta}$ 是矢量算符:

$$[\hat{L}_i, (\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}(\hat{\alpha} \times \hat{\beta})_k$$

- $\hat{\vec{A}}$ 与轨道角动量正交:

$$\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{A}} = 0$$

证明如下. 首先注意到:

$$\hat{L}_i \hat{A}_i = [\hat{L}_i, \hat{A}_i] + \hat{A}_i \hat{L}_i = i\hbar \epsilon_{iim} \hat{A}_m + \hat{A}_i \hat{L}_i = \hat{A}_i \hat{L}_i$$

再注意到,

$$\hat{A}_i = \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k) - \hat{n}_i = \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i$$

我们看到:

$$\begin{aligned} \hat{A}_i \hat{L}_i &= \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{L}_i - \hat{n}_i \hat{L}_i \\ &= \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j [\hat{L}_k, \hat{L}_i] - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{imn} \hat{p}_i \hat{x}_m \hat{p}_n - \frac{1}{r} \epsilon_{imn} \hat{x}_i \hat{x}_m \hat{p}_n \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{kim} \hat{p}_j \hat{L}_m - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{imn} \hat{p}_i \hat{p}_n \hat{x}_m \\ &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_m \hat{L}_m = \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{mij} \hat{p}_m \hat{x}_i \hat{p}_j = \frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{mij} \hat{p}_m \hat{p}_j \hat{x}_i = 0 \end{aligned}$$

- \hat{A} 的诸直角分量之间满足如下的对易关系³:

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \left(-\frac{2\hat{H}}{\mu e^4} \right) \epsilon_{ijk} \hat{L}_k, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

假设氢原子中的电子处于某个能量本征态, 此时上式中的 \hat{H} 可以用电子的能量本征值 E 替代. 对于感兴趣的束缚态, $E < 0$.

此情形下, 若引入约化的 Runge-Lenz 算符:

$$\hat{M} = \sqrt{-\frac{\mu e^4}{2E}} \hat{A}$$

则不难看出:

$$[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

³证明留作本次课的作业题.

现在计算 \hat{A}^2 . 因为,

$$\hat{A}_i = \frac{1}{2\mu e^2} \epsilon_{ijk} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k) - \hat{n}_i = \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i$$

我们有:

$$\begin{aligned} \hat{A}^2 &= \hat{A}_i \hat{A}_i \\ &= \left(\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i \right) \left(\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{p}_l \hat{L}_m - \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i - \hat{n}_i \right) \\ &= \sum_{a=1}^9 \hat{\Omega}_a \end{aligned}$$

式中,

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_1 &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_l \hat{L}_m = \frac{1}{\mu^2 e^4} (\hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_k \hat{L}_j) \\ &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_j \hat{L}_k = \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kjl} \hat{p}_l + \hat{p}_j \hat{L}_k) \hat{L}_k \\ &= \frac{1}{\mu^2 e^4} \hat{\vec{p}}^2 \hat{\vec{L}}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_2 &= -\frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{p}_i = -\frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kim} \hat{p}_m + \hat{p}_i \hat{L}_k) \\
&= \frac{2\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{p}^2 - \frac{i\hbar}{\mu^2 e^4} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{p}_i \hat{L}_k \\
&= \frac{2\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{p}^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_3 &= -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k \hat{n}_i = -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{p}_j (i\hbar \epsilon_{kim} \hat{n}_m + \hat{n}_i \hat{L}_k) \\
&= -\frac{2i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_j \hat{n}_j - \frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ijk} \hat{n}_i \hat{p}_j \hat{L}_k \\
&= -\frac{2i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i - \frac{1}{\mu e^2} \frac{\hat{L}^2}{r}
\end{aligned}$$

$$\hat{\Omega}_4 = -\frac{i\hbar}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{p}_i \hat{p}_l \hat{L}_m = 0$$

$$\hat{\Omega}_5 = -\frac{\hbar^2}{\mu^2 e^4} \hat{p}^2$$

$$\hat{\Omega}_6 = \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i$$

$$\begin{aligned}\hat{\Omega}_7 &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{n}_i \hat{p}_i = \frac{i\hbar}{\mu e^2} ([\hat{n}_i, \hat{p}_i] + \hat{p}_i \hat{n}_i) \\ &= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{x_i}{r} \right) + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\ &= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{2}{r} + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i\end{aligned}$$

$$\hat{\Omega}_8 = -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{n}_i \hat{p}_l \hat{L}_m = -\frac{1}{\mu e^2} \frac{\hat{L}^2}{r}$$

$$\hat{\Omega}_9 = \hat{n}_i \hat{n}_i = I$$

以上诸式综合起来，即有：

$$\hat{A}^2 = \frac{2}{\mu e^4} \hat{H}(\hat{L}^2 + \hbar^2) + I, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

此处的 \hat{H} 显然是氢原子中电子的哈密顿算符。

仍然考虑氢原子中电子处于能量为 E 的束缚态情形, $E < 0$. 此情形下, \hat{A}^2 的表达式可改写为:

$$\hat{A}^2 = \frac{2E}{\mu e^4} (\hat{L}^2 + \hbar^2) + I$$

或者等价地,

$$-\frac{\mu e^4}{2E} = -\frac{\mu e^4}{2E} \hat{A}^2 + \hat{L}^2 + \hbar^2 = \hat{M}^2 + \hat{L}^2 + \hbar^2$$

引入两个新的厄米算符:

$$\hat{J}_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{M} \pm \hat{L})$$

不难看出:

$$[\hat{J}_{\pm i}, \hat{J}_{\pm j}] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_{\pm k}, \quad [\hat{J}_{+i}, \hat{J}_{-k}] = 0, \quad \hat{J}_{+}^2 = \hat{J}_{-}^2 = \frac{1}{4}(\hat{M}^2 + \hat{L}^2)$$

所以,

$$-\frac{\mu e^4}{2E} = 4\hat{J}_+^2 + \hbar^2$$

由于 \hat{J}_+ 满足的是角动量服从的对易关系, \hat{J}_+ 的本征值应该为:

$$\hat{J}_+^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

所以, 氢原子中处于束缚态的电子具有的能级为:

$$-\frac{\mu e^4}{2E(j)} = 4j(j+1)\hbar^2 + \hbar^2 = (4j^2 + 4j + 1)\hbar^2 = (2j+1)^2\hbar^2$$

即:

$$E(j) = -\frac{\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2(2j+1)^2}$$

它就是期望中的玻尔氢原子能级公式:

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