

# 非相对论性量子力学

吴晋渊

2021 年 4 月 24 日

“量子力学”一词也许指量子化的theory generator，但是本文就是一本常见的“量子力学”书中的内容，那就是说，就是牛顿力学的量子版本，不涉及多少粒子生灭、非相对论等主题。

## 1 量子理论的必要性

### 1.1 黑体辐射

#### 1.1.1 热平衡辐射场中的物体和绝对黑体

物体可以吸收辐射，而热的物体也会发出热辐射。对一个物体，记 $E_\omega$ 为单位时间单位频率的热辐射能量， $A_\omega$ 为圆频率为 $\omega$ 的频段上的吸收系数。基尔霍夫辐射定律表明：设一个物体与辐射场保持热平衡，则存在一个普适的、和物体具体结构无关的函数 $j(\omega, T)$ ，使得

$$\frac{E_\omega}{A_\omega} = j(\omega, T). \quad (1)$$

可以从热力学出发推导这个结论。由于物体实际上只和辐射场发生相互作用，而温度、频率分布一致的辐射场是完全一样的，因此任何情况下，物体和温度、频率分布给定的辐射场平衡后，其发射和吸收都应该是一样的。于是考虑以下特例。设一个封闭空腔内有两个物体，记为1和2，它们和空腔内的辐射场均达到平衡。这样，辐射场的能量不增加也不降低，因此可以把辐射场看成物体之间传递能量的渠道而忽略其中的物理机制。这样，单位时间从1辐射到2而被吸收的能量为 $E_{1\omega}A_{2\omega}d\omega$ ，从2辐射到1而被吸收的能量为 $E_{2\omega}A_{1\omega}d\omega$ ，没有被吸收的能量进入辐射场而返还给能量的发出者。由热力学第二定律，1和2之间不能有净能流，否则这两个物体当中的一个自发地将能量转移给了另一个，于是有

$$E_{1\omega}A_{2\omega}d\omega = E_{2\omega}A_{1\omega}d\omega,$$

即

$$\frac{E_{1\omega}}{A_{1\omega}} = \frac{E_{2\omega}}{A_{2\omega}} = \text{const.}$$

因此物体本身的性质不影响 $E_\omega/A_\omega$ 。物体是不是真的只和另一个物体被放在一个空腔中当然也不影响，只有辐射场影响，于是设辐射场温度为 $T$ ，我们就得到了基尔霍夫辐射定律。

基尔霍夫辐射定律很自然地引出了绝对黑体的概念。所谓绝对黑体指的是一种能够完全吸收任何打到它上面的电磁波的体系。由基尔霍夫辐射定律，绝对黑体满足

$$\frac{E_\omega}{S} = j(\omega, T), \quad (2)$$

其中 $S$ 为黑体表面积（ $S$ 乘以1就是 $A$ ，即黑体吸收打到它表面的所有光）。换言之， $j(\omega, T)$ 就是温度为 $T$ （因为与辐射场平衡而辐射场温度为 $T$ ）的绝对黑体的单位面积辐射功率谱。

实际上当然制造不出来绝对黑体，但是考虑一个开有小孔的大空腔，任何打到小孔上的电磁波都会进入空腔，然后在其中反复反射，而很难逃逸出去。因此，这个小孔是非常好的黑体，而它的温度就是空腔内辐射场的温度。这样一来对绝对黑体的分析就转化为了对充满了杂乱的辐射场的空腔的分析。由于此时所谓的黑体辐射 $j(\omega, T)$ 实际上就是空腔中的辐射透过小孔外溢的能流密度，通过电动力学可以计算出

$$j(\omega, T) = \frac{\rho(\omega, T)c}{8\pi}. \quad (3)$$

换言之，只需要计算出空腔中特定温度、特定频段的能量分布 $\rho(\omega, T)$ ——或者说推导出一个辐射定律——整个黑体辐射问题就解决了。

### 1.1.2 充满辐射场的空腔

我们还不知道怎么写出 $\rho(\omega, T)$ 的表达式。然而，可以首先使用热力学得到一些它必须遵循的规律。电磁场能量密度为

$$u(T) = \int d\omega \rho(\omega, T).$$

对辐射体系，我们有

$$pV = \frac{1}{3}U, \quad (4)$$

通过热力学第一定律

$$dU = T dS - p dV,$$

可以计算出

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV,$$

由于 $dS$ 是全微分，由恰当微分条件得到

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{d}{dT} \frac{u}{T},$$

解得

$$u \propto T^4, \quad (5)$$

其中 $\sigma$ 是一个常数。这就是斯特藩定律。任何一个辐射公式，只要将频率积掉，必须服从斯特藩定律，否则肯定是错的，因为它违反了热力学关系。也可以使用黑体辐射面密度表达斯特藩定律。我们知道，电磁场中的能流密度为

$$\mathbf{j} = u\mathbf{v}, \quad |\mathbf{v}| = c,$$

空腔达到了热平衡， $\mathbf{j}$ 可以指向任意的方向，。从空腔穿过开口向外的能流为

$$\begin{aligned} I &= \int d\mathbf{S} \cdot \int d\Omega \mathbf{I} \\ &= S \int d\Omega \cos\theta \frac{uc}{4\pi}, \end{aligned}$$

其中 $d\Omega$ 仅取上半球面，因为只有流向外部的这部分能流对积分有贡献，这样就有

$$I = S \frac{uc}{4}.$$

则若重新定义 $\mathbf{j}$ 为通过空腔流向外部的能流密度，则

$$\mathbf{j} = \frac{c}{4}u. \quad (6)$$

这就是说，无论是能流还是能量密度都正比于 $T^4$ 。由于进入环境的辐射被作为一个整体的环境完全吸收，环境也是一个黑体，设其温度为 $T_0$ ，则净能流为

$$j \propto (T^4 - T_0^4). \quad (7)$$

通过热力学关系还可以得到另一个公式。具体来说，应有

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T), \quad (8)$$

称为维恩定律。这里使用 $\nu$ 即 $\omega/2\pi$ ，即频率而不是圆频率，从而与历史上的形式一致。

### 1.1.3 经典计算

根据实验数据和维恩定律，猜测得到维恩公式

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\alpha\nu^3}{c^3} e^{-\beta\nu/T}, \quad (9)$$

其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 是两个常数。在近红外， $T$ 取400 K到1600 K附近，(9)工作良好。

另一方面，通过能均分定理，可以推导出另一个结果，称为瑞利公式。考虑被封装在边长全部为 $L$ 的立方体空腔中的一个辐射场，空腔壁无吸收，这样这个辐射场中的一个驻波的波矢可以写成

$$\mathbf{k} = \frac{\pi n_1}{L} \mathbf{e}_x + \frac{\pi n_2}{L} \mathbf{e}_y + \frac{\pi n_3}{L} \mathbf{e}_z, \quad (10)$$

其中 $n_1, n_2, n_3$ 均为整数。任何一个场构型都可以展开为一系列这样的驻波，而系统哈密顿量可以写成一系列驻波模长平方之和，每个 $\mathbf{k}$ 对应的驻波可以看成是一个简谐振子由于

$$dN = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3} = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3},$$

我们有（使用 $k_B T$ 是因为驻波被看成谐振子）

$$dE = k_B T dN = k_B T \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3},$$

于是就得到

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \quad (11)$$

这就是瑞利公式。

瑞利公式的荒唐之处一眼可见：随着波长减小，辐射密度会快速上升——这就是所谓的紫外灾难。另一方面，半经验的维恩公式适用性很好，但在特别长的长波段其实并不符合，即所谓红外灾难。经典理论给出了两个自相矛盾并且都在一定频段失效的公式，这表明其具有局限性。

### 1.1.4 普朗克公式

将(11)和(9)做一个插值，可以得到一个和实验数据符合得很好的公式，即普朗克公式。普朗克最早提出这个公式时并未采用瑞利的结果（他不信任玻尔兹曼的统计理论）。他的思路重述如下。

首先考虑空腔中的一个谐振子——比如说腔中有一个煤灰。辐射场作用于其上，它会被电磁场加速，而与此同时加速度导致它也会发射电磁波。先假定腔中只有一种频率的驻波的情况，这样振子位移满足方程

$$m(\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x) = eE_0 \sin(\omega t),$$

其中辐射阻尼为

$$\gamma = \frac{1}{6\pi} \frac{e^2}{m\epsilon_0 c^3} \omega_0^2.$$

振子的能量为

$$U_\omega = \left\langle \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \right\rangle,$$

由傅里叶变换的能量定理，在振子受到含有多种频率成分的场的作用时，有

$$U = \int d\omega U_\omega.$$

可以计算出

$$\begin{aligned} -\frac{dU}{dt} &= 3\gamma U. \\ U &= \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho(\nu, T). \end{aligned} \quad (12)$$

这就把振子能量和空腔中辐射场的能量联系了起来。普朗克承认维恩公式(9)，于是在高频我们有

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{\beta\nu U}, \quad (13)$$

在低频，有（维恩公式符合这一点但是普朗克并不承认维恩公式，而是直接从实验数据出发得到以下结果）

$$U = kT,$$

于是

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{k}{U^2}. \quad (14)$$

普朗克猜测，严格的公式应该是

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{\beta\nu U + U^2/k}, \quad (15)$$

在 $U$ 较高和较低时它分别退化为(13)和(14)。将(15)积分两次之后得到

$$S = k_B \left( \left( \frac{U}{h\nu} + 1 \right) \ln \left( \frac{U}{h\nu} + 1 \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right), \quad (16)$$

据此求解出 $U$ 然后计算出辐射能量密度，得到普朗克辐射公式

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (17)$$

这个公式在任何频段经实验证明都是适用的，并且容易证明它在高频和低频会退化为(9)和(11)。因此，维恩公式和瑞利公式都不是最终的答案，而只是紫外/红外的近似而已。

通过(17)还可以推导出斯特藩定律的显式形式。将(17)对 $\nu$ 做积分，得到

$$j = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3}. \quad (18)$$

总之，普朗克通过假象空腔中有一个振子，建立了振子能量和辐射场能量的对应关系，根据实验数据猜测了振子的熵对内能的二阶导数之后，反推出辐射定律。整个过程没有直接将(11)和(9)结合起来做插值，而是对 $\frac{d^2 S}{dU^2}$ 做了插值。

### 1.1.5 普朗克公式意味着什么

现在的问题是，为什么竟然会有(17)这样一个公式？通过玻尔兹曼统计只能够得到瑞利公式(11)，因此必须使用一种不同的统计理论。

普朗克声称：将 $p$ 份大小为 $\epsilon$ 的离散能量分配在 $n$ 个振子上，有

$$W = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)!p!} \quad (19)$$

种方法。(19)是将 $p$ 个完全相同的物体分配进 $n$ 个不同的集合的分配方式数目。这样，使用极大值法并使用斯特林公式，有

$$S = k_B \ln W = k_B \left( \left( \frac{p}{n} + 1 \right) \ln \left( \frac{p}{n} + 1 \right) - \frac{p}{n} \ln \frac{p}{n} \right),$$

以及单个振子的内能为

$$U = \frac{p\epsilon}{n}.$$

与(16)比较，得到

$$\epsilon = h\nu. \quad (20)$$

这就意味着，实验证实为正确的普朗克辐射定律(17)可以从以下假定推导出来：分配在振子上的能量是离散的，且每个振子的能量是(20)的整数倍。振子能量的离散化当然也意味着辐射的能量是离散的。

普朗克不得不承认，辐射能量量子化实在是一种绝望的举动，因为经典电动力学没有提供任何这方面的依据。实际上，即使认可能量可以量子化，(19)也不像是非常有道理的，至少玻尔兹曼不是这么做统计的。至少在以下几个方面，(19)完全说不通：

1. 玻尔兹曼的确考虑过“离散的能量分配在不同系统中”这样的想法，但是这不过是处理连续能量时为求方便的权宜之计；
2. 即使在考虑离散能量时，玻尔兹曼的思考方式是“原子在不同能级上怎么分布”，不是“离散的能量怎么分布在不同原子上”；
3. 即使采用“离散的能量怎么分布在不同原子上”的想法，(19)暗示的全同不可分辨的物体在经典统计物理中也毫无意义，因为全同物体在经典图景下是可以做标记以区分的。

爱因斯坦则提出了更为激进的假设：辐射就是粒子化的（即光子）。

## 1.2 光电效应

### 1.3 康普顿散射

非相干散射

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_e, \\ pc + m_e c^2 &= p'c + \sqrt{p_e'^2 c^2 + m_e^2 c^4}, \end{aligned}$$

设散射角为 $\varphi$ ，计算得到

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi). \quad (21)$$

波长移动仅仅和散射角有关，而和其它任何因素，如靶是什么原子等，完全无关。

散射光子的能量为

$$E' = p'c = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_e c^2}(1 - \cos \varphi)} \geq \frac{E}{1 + \frac{2E}{m_e c^2}}. \quad (22)$$

我们也可以看到为什么经典理论下散射光的波长不应该变化：经典理论下电磁波完全是连续的，这等价于单个光子的能量充分小，因此光子的能量相比于与之碰撞的电子的束缚能很小，因此只能够发生相干散射，因此散射出的光子的波长并未发生变化。

原子序数增大，则原子周围的电子大部分都是被束缚的内层电子，因此相干散射随着原子序数增大而增强。

## 1.4 原子结构

### 1.4.1 经典理论的失败

我们首先会遇到分立光谱疑难。如果原子是一个完全经典的体系，那么由于电子绕着原子核做周期性运动，它会向外发射电磁波，由此带来的电磁阻尼会导致电子失去能量而落入原子核。但实际上原子是非常稳定的，因此描述原子不能只使用经典力学。

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (23)$$

两体修正：里德伯常数 $R$ 和原子核的质量是有关系的，质量较大的类氢离子的 $R$ 更加接近理论计算值

需要注意的是能谱实际上并不真的是完全离散的，因为有展宽。具体来说，能谱展宽的原因包括：

- **自然展宽**，即原子发出的波列的长度有限（该长度与原子的激发态的寿命正相关），而光谱是波列做傅里叶变换得到的结果，因此谱线展宽，这种展宽完全来自不确定性原理；
- **多普勒展宽**，即波列传播方向不同（光源中的粒子会无规则运动，被测原子也会）导致它们被测量到的频率不一，而导致谱线展宽；
- **洛伦兹展宽**，即被测原子和其它粒子发生碰撞，能量交换而改变了释放出来的波列的频率，从而谱线展宽。

### 1.4.2 弗兰克-赫兹实验

## 2 束缚态系统

由于传统上认为是波的对象实际上具有粒子性，传统上认为是粒子的对象实际上具有波动性，需要寻找一个波动方程，被它描述的波同时也能够被赋予粒子性的意义。这种波称为物质波或德布罗意波。

量子力学给出以下薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi + V\psi. \quad (24)$$

如果考虑磁场，那么就有

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{(\hbar \nabla - iq\mathbf{A}/c)^2}{2m} \psi + V\psi. \quad (25)$$

这当然只是“磁场让动理动量和正则动量不同”的量子版本。

自旋的表达式：

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} |\alpha\rangle \langle \beta|. \quad (26)$$

## 2.1 谐振子

谐振子实际上是坐标-动量系统的自由理论的一般形式，其哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} \omega_0 \hat{x}^2. \quad (27)$$

做变换

## 2.2 类氢原子

### 2.2.1 波尔模型

$$\begin{aligned} v_n &= \frac{\alpha c}{n}, \\ E_n &= \frac{E_1}{n^2}, \\ \alpha &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \end{aligned} \quad (28)$$

称为精细结构常数。这是一个无量纲的常数，

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} \frac{m_e (\alpha c)^2}{\hbar c}, \\ a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \end{aligned}$$

量子化条件

$$m_e r_n v_n = n\hbar \quad (29)$$

通过经典的轨道运动方程和角动量量子化条件，我们就得到了完整的原子模型。

$n \rightarrow \infty$ 时原子几乎原理了原子核的束缚，能量趋于零，

$$m_e \longrightarrow m_\mu = \frac{m_e}{1 + m_e/m_A}$$

## 2.3 朗道能级

本节给出外加磁场的二维电子气的运动状况。我们采用对称规范，设磁场方向为 $z$ 方向，且设

$$A_x = -\frac{1}{2}By, \quad A_y = \frac{1}{2}Bx, \quad (30)$$

这样通过

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

就得到一个 $z$ 方向上大小为 $B$ 的磁场。系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \nabla - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (31)$$

我们把 $\hbar$ 放回了定义中，因为本节将需要频繁地用到这个能量尺度。(31)中的导数被协变导数替代了，以满足 $U(1)$ 对称性。通过量纲分析可以发现(31)中有一个特征长度

$$l_0 = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}, \quad (32)$$

相应的可以定义一个特征磁通量

$$\Phi_0 = \frac{\hbar c}{e} \sim 2B\pi l_0^2. \quad (33)$$

这样，两个方向上的协变导数为

$$D_x = \partial_x + \frac{i}{2l_0^2} y, \quad D_y = \partial_y - \frac{i}{2l_0^2} x. \quad (34)$$

哈密顿量就转化为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (D_x^2 + D_y^2).$$

容易验证 $D_x$ 和 $D_y$ 之间具有对易关系现在定义

$$D^\pm = D_x \pm iD_y, \quad (35)$$

并定义复变量 $z$ 为

$$z = x + iy, \quad (36)$$

则可以得到

$$[D^-, D^+] = -\frac{2}{l_0^2}. \quad (37)$$

这意味着它们差一个常数就是一对升降算符。定义

$$\hat{a} = i\frac{l_0}{\sqrt{2}} D^-, \quad (38)$$

就有

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{ml_0^2} \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (39)$$

因此系统具有分立的能级，称为朗道能级 (Landau Lowest Level, LLL)。回过头看， $\frac{\hbar^2}{ml_0^2}$ 实际上是经典图景中电子在磁场下做匀速圆周运动的圆频率。

实际上，朗道能级对应的波函数可以写成一个全纯函数乘以一个高斯因子。设 $\Psi$ 是基态波函数，我们做拟设

$$\Psi(x, y) = f(z, z^*) e^{-zz^*/4l_0^2}, \quad (40)$$

由于

$$D^- \Psi = 0,$$

展开计算可以发现

$$\partial_{z^*} f = 0,$$

这表明 $f$ 一定是全纯函数，即得所求证。



现在讨论朗道能级的简并度。在严格计算之前，可以大致地做一些数量级估计。(40)给出了一个特征长度为 $l_0$ 的波包。当然，将一个波包做平移之后还是可以得到一个波包。两个波包如果不重叠，就是彼此正交的系统的本征态。这样，设体系总面积为 $S$ ，我们可以认为体系被分割成了一系列大小为 $\pi l_0^2$ 的圆，于是简并度为

$$\frac{S}{\pi l_0^2} \sim S \frac{eB}{hc} = \frac{\Phi}{\Phi_0}.$$

其中定义

$$\Phi_0 = \frac{hc}{e} \quad (41)$$

为磁通量子。

注意到由于 $\Psi(\mathbf{r})$ 可以被恰当地归一化，它在电子气占据的范围内不应该有任何奇点，于是可以做泰勒展开

$$f(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \cdots,$$

实际上可以证明， $\{z^m e^{-|z|^2/4l_0^2}\}$ 构成一组完备正交基。现在寻找波函数幅值最大的位置，即计算

$$\frac{\partial |\Psi_n(\mathbf{r})|^2}{\partial r} = 0$$

的解，其解为

$$r_n = \sqrt{2nl_0}.$$

换言之我们得到了一组年轮一样的基矢量。设基态简并度为 $n$ 则

$$S = \sqrt{2nl_0},$$

从而

$$n = S \cdot \frac{eB}{hc} = \frac{\Phi}{\Phi_0}.$$

这就是

### 3 波包动力学

坐标和动量的不确定性原理导致一个推论，就是如果某个态 $|\psi\rangle$ 在动量空间是有限大小的一个“鼓包”，那么它在坐标空间也是有限大小的一个“鼓包”。这就是所谓的波包。虽然我们是在讨论量子力学，但是由于 $-i\nabla$ 是很好的可以提取出波矢的算符，实际上波包的概念适用于一切经典场。

色散、相速度、群速度

只有线性色散才能够保证波包正常传播而永远不散开

#### 3.1 WKB近似

**WKB近似**，或者说程函近似，是定性分析偏微分方程行为的常用方法，即认为待求解的因变量可以写成 $e^{iL}$ 的形式，然后从原微分方程得到描述 $L$ 的曲线方程。在量子力学中WKB近似实际上是一种半经典近似，对应的“光线”实际上就是经典粒子的可能运动路径。

一切单粒子非相对论性量子力学问题实际上就是要求解定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi + V\psi = E\psi. \quad (42)$$

做程函拟设

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})e^{i \int d^3\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r})/\hbar},$$

代入薛定谔方程得到

$$\nabla^2 A + \frac{2i\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \nabla A + \frac{i}{\hbar} A \nabla \cdot \mathbf{p} - \frac{p^2}{\hbar^2} A = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) A,$$

其虚部给出方程

$$\frac{2i\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \nabla A + \frac{i}{\hbar} A \nabla \cdot \mathbf{p} = 0,$$

即

$$\nabla \cdot (A^2 \mathbf{p}) = 0.$$

到现在为止还没有做任何近似，现在做近似，假定波函数振幅在空间上的变化相比 $e^{ipx}$ 非常缓慢，从而含 $\mathbf{p}$ 的项远大于 $\nabla^2 A$ 项，于是略去这一项，就得到

$$p = \sqrt{2m(E - V)}.$$

于是就得到WKB近似解

$$\psi(\mathbf{r}) = A e^{i \int d^3\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}/\hbar}, \quad \nabla \cdot (A^2 \mathbf{p}) = 0, \quad p = \sqrt{2m(E - V)}. \quad (43)$$

请注意以上推导并没有用到任何和 $E$ 和 $V$ 的相对大小有关的信息：如果 $E > V$ ，那么 $k$ 就是真正的波矢，而如我们所预期的那样(43)给出的 $\mathbf{p}$ 满足经典力学的

$$\frac{p^2}{2m} + V = E,$$

而如果 $E < V$ ，经典力学不允许这样的状态出现，但是(43)仍然适用，此时有

$$\psi(\mathbf{r}) = A e^{-\int d^3\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\kappa}}, \quad \nabla \cdot (A^2 \mathbf{p}) = 0, \quad \boldsymbol{\kappa} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E)}. \quad (44)$$

(44)给出的正是求解有限深势阱时常常看到的波函数在 $E < V$ 区域的指数衰减。如果势阱不够厚，那么就会出现所谓的量子隧穿。

在体系比较复杂时(44)和(43)提供了很好的试探波函数，也可以代入边界条件用于求解系统本征能量。

在 $p$ （或者 $\kappa$ ）很小时WKB近似就失效了，因为因子 $1/\sqrt{p}$ 会让波函数发散。换言之，在经典力学允许的区域边缘，不能使用WKB近似。我们可以使用解析延拓的技巧估算一下(43)和(44)的衔接条件。 $e$ 指数是解析函数，无需额外讨论衔接条件，即只需要考虑 $1/\sqrt{p}$ 的衔接条件即可。 $p$ 的变化路径为从 $-i\infty + 0^+$ 到 $0^+$ ，然后在实轴上转一个来回，然后从 $0^+$ 到 $i\infty + 0^+$ 。 $1/\sqrt{p}$ 是一个多值函数，在 $p = 0$ 处无定义，由于很大一块区域都有 $p > 0$ ，我们将支点取在 $p = 0$ 和 $p = -\infty$ 处，并作割线。总之就是

似乎WKB近似还可以使用路径积分推导出来，即在单粒子路径积分中只考虑那些保持能量不变的路径，从而

$$Z = \int dx e^{i \int d\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}} \quad (45)$$

## 4 外加扰动

### 4.1 二能级系统

考虑一个二能级系统，基态为1，激发态为2，两者能级差给出自然的一个圆频率 $\hbar\omega_0$ 。加入外加微扰后，从基态出发就有一定概率得到激发态。这个模型实际上非常常见，如如果原子的第二激发态很难达到，那么原子就是一个典型的二能级系统。

#### 4.1.1 周期性外场

考虑我们加入周期性外场

$$\hat{H}' = V(\mathbf{r}) \cos(\omega t), \quad (46)$$

如果二能级系统是原子，通常这就是一个单色光场，而 $\hbar\omega$ 就是光子能量。当然，这里没有对光场做量子化，因此严格意义上无所谓光子，但是实际上我们仍然可以看到一些“一份份吸收发射能量”的行为。我们用含时微扰论计算跃迁矩阵元：

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{U}(t, 0)|1\rangle &= \delta_{21} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_{21} \cos(\omega t_1) e^{i(E_2 - E_1)t_1/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{21} \int_0^t dt_1 \cos(\omega t_1) e^{i\omega_0 t_1} \\ &= -\frac{V_{21}}{2\hbar} \left( \frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{\omega + \omega_0} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right). \end{aligned} \quad (47)$$

作图可以发现这给出了一个共振曲线，而当 $\omega$ 和 $\omega_0$ 非常接近时，我们有

$$\langle 2|\hat{U}(t, 0)|1\rangle \approx -\frac{V_{21}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} = -\frac{iV_{21}}{\hbar} \frac{\sin((\omega_0 - \omega)t/2)}{\omega_0 - \omega} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2}, \quad (48)$$

于是 $t$ 时刻出现激发态的概率就是

$$P(t) = \frac{V_{21}^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega)t/2)}{(\omega_0 - \omega)^2}. \quad (49)$$

#### 4.1.2 旋转波近似

## 5 弹性散射

### 5.1 散射过程

考虑在一个势场中的粒子，具有如下哈密顿量：

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{\hat{H}_0} + V(\mathbf{r}). \quad (50)$$

所谓散射是指这样一个过程：在极限 $t \rightarrow \infty$ 和 $t \rightarrow -\infty$ 下，系统状态可以认为是自由的，即在这两个极限下可以认为 $V = 0$ 。我们假定 $V(\mathbf{r})$ 在无穷远处为零，并且衰减的速率要大于 $1/r$ ——这是为了让我们要处理的问题性质足够良好。当然，这就意味着库伦势需要额外讨论。这样，如果粒子确实有散射态，那么散射态满足 $E > 0$ 。（ $V(\mathbf{r})$ 在远处衰减为零的条件很重要，否则 $E$ 会需要整体加上一个常数）在无穷远处 $V = 0$ ，所以动量本征态就是粒子的定态；又由于无穷远处只有动能而能量守恒，入射粒子动量大小等于出射粒子动

量大小。由于入射、出射动量大小相同，可以用球坐标系中出射动量的两个角参数 $\theta$ 和 $\varphi$ 来标记。

散射过程的实验可观测量通常是微分散射截面。我们制备一束很密集（从而可以很好地引入粒子数密度的概念）但是又不过于密集（从而可以忽视粒子间的散射）的束流，将它射入势场 $V(\mathbf{r})$ 中，然后以势场为中心，观察被散射到不同立体角中的粒子个数。在经典理论中微分散射截面定义为

$$\sigma = \frac{dA}{d\Omega}, \quad (51)$$

即入射平面中面元 $dA$ 中的粒子的轨道最后终结于立体角元 $d\Omega$ 中。设入射粒子数面密度在 $dA$ 区域中为 $F dt$ ，单位时间中散射到 $d\Omega$ 中的粒子总数为 $dN$ ，则由粒子数守恒我们有

$$dN dt = F dt dA,$$

从而(51)等价于

$$dN = F \sigma d\Omega. \quad (52)$$

在量子物理中由于轨道的概念没有意义，(51)不适用，但是(52)仍然是适用的，从而还是可以定义一个散射截面。

需要注意的是无论是经典理论还是量子理论中，散射截面要有意义实际上都要求散射过程发生得足够快。如果散射实际上很慢，那么显然， $t_1$ 时刻出现在面积元 $dA$ 中的粒子要经过一个时间延迟之后，在 $t_2$ 时刻出现在 $d\Omega$ 中。但是，很多时候这个时间延迟都是可以忽略的。

散射截面的计算可以使用跃迁率。我们知道

$$w(i \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}|^2 \rho(E_i), \quad E_i = E_f,$$

这里 $T$ 由李普曼-施温格方程给出，满足

$$\hat{T} = \hat{H}' + \hat{H}' \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{H}' + \dots, \quad \hat{S} = 1 - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \hat{T},$$

散射定态 $|\psi_i\rangle$ 满足

$$\hat{T} |i\rangle = \hat{H}' |\psi_i\rangle.$$

由于无穷远处的能量本征态就是（连续的）动量本征态，上式可以写成

$$w(\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_j) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}|^2 \rho(E_{\mathbf{p}_i}).$$

为了避免系数出错（因为涉及狄拉克 $\delta$ 函数），我们假定粒子被局限在一个边长为 $L$ 的很大的盒子中，从而获得离散的动量，但是又能够表现出散射的行为。入射动量和出射动量的长度可以相差一个微小的，由于离散化动量空间而产生的值 $\Delta p$ ，相应的能量差为 $\Delta E$ ，等等。此时我们设 $\mathbf{n}$ 是三个分量均为整数的格矢，则

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 |\mathbf{n}|^2,$$

于是

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 |\mathbf{n}| \Delta |\mathbf{n}|.$$

另一方面，动量大小为 $\mathbf{p}$ 到 $\mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$ ，动量指向在 $d\Omega$ 内的区域内的状态数为

$$\Delta N = |\mathbf{n}|^2 \Delta |\mathbf{n}| d\Omega,$$

则态密度为

$$\frac{\Delta N}{\Delta E} = k \frac{m}{\hbar^2} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 d\Omega,$$

于是

$$w(\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_j) = \frac{mL^3}{(2\pi)^2 \hbar^3} k |T_{if}|^2 d\Omega. \quad (53)$$

现在假定有 $N$ 个粒子组成一束横截面上均匀的束流，我们有

$$dN = N w(\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_j),$$

而

$$F = \frac{N}{L^3} v = \frac{N}{L^3} \frac{\hbar k}{m},$$

最终我们就得到

$$\sigma = \left( \frac{mL^3}{2\pi \hbar^2} \right)^2 |T_{if}|^2.$$

上面我们为了把微分散射截面作为一个独立的量给了它一个符号 $\sigma$ ，但是更加通用的符号实际上是 $d\sigma / d\Omega$ ，于是

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{mL^3}{2\pi \hbar^2} \right)^2 |T_{if}|^2. \quad (54)$$

因此，接下来要做的就是计算 $T$ 矩阵。请注意散射截面实际上是乘上了某个因子的概率分布，因此如果有多个散射道而它们彼此没有相干

## 5.2 无穷远处的散射定态

最一般的计算 $T$ 矩阵的方法显然是直接做展开，但由于是单粒子问题，通过计算散射定态来求解 $T$ 还是可行的，于是我们设散射定态为 $\varphi(\mathbf{r})$ ，要求解本征值方程

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \varphi = E \varphi.$$

引入以下参数：

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 U(\mathbf{r})}{2m}, \quad (55)$$

这里我们隐含地假定了 $E > 0$ 。此时散射定态的本征值问题就是

$$(\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})) \varphi_k = 0. \quad (56)$$

(56)的解可以非常丰富，除了物理的散射定态以外肯定还有非物理的一些解，所以要讨论我们需要的解是什么样的。不失一般性地，我们认为入射粒子从 $z$ 轴负半轴入射，从而入射态为

$$\varphi^{\text{in}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ikz}.$$

这样就可以将以指向 $z$ 轴正半轴、大小为 $k$ 的动量入射的粒子的散射振幅写成 $f_k(\theta, \varphi)$ 。设自由粒子的出射格林函数为 $G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ，则按照李普曼-施温格方程我们有

$$\begin{aligned} \varphi_k(\mathbf{r}) &= \frac{1}{L^{3/2}} e^{ikz} + \langle \mathbf{r} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0^+} \hat{T} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{L^{3/2}} e^{ikz} + \sum_{\mathbf{k}'} \int d^3 \mathbf{r}' G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned}$$

这个方程有非常明确的物理意义：如果我们制备一个足够像平面波的入射态，那么应该预期一段时间后在动量 $\mathbf{k}'$ 上观察到权重为 $\langle n|\hat{T}|i\rangle$ 的出射态。这个结论实际上是非常一般的，不仅仅限于此处的单粒子量子力学，如光学中有完全一样的操作：我们解出一个散射定态，然后认为如果向一个光学系统中打入一个平面波，很快将在无穷远处得到散射定态中的出射波，而忽略“弛豫”的时间。

$G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 本身是容易计算的。最简单的做法是直接求解含源的亥姆霍兹方程

$$\left(E + \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

也即

$$(\nabla^2 + k^2) G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

使用（物理意义非常清楚）的傅里叶变换解法我们有

$$G_k^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|},$$

其中上标+表示这是一个推迟格林函数。在 $\mathbf{r}$ 趋于无穷远时，我们可以做近似

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}' = r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}',$$

从而

$$e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = e^{ikr} e^{-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'},$$

而分母上的 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 则可以简单地近似为 $r$ 。这样就有

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \left( e^{ikz} - \frac{mL^3}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \langle k\hat{\mathbf{r}}|\hat{T}|\mathbf{k} \rangle \right), \quad \text{as } r \rightarrow \infty.$$

设

$$f(\mathbf{k}, k\hat{\mathbf{r}}) = f_k(\theta, \varphi) = -\frac{mL^3}{2\pi\hbar^2} \langle k\hat{\mathbf{r}}|\hat{T}|\mathbf{k} \rangle, \quad (57)$$

其中 $(\theta, \varphi)$ 是 $\hat{\mathbf{r}}$ （相对于 $\mathbf{k}$ ）的球坐标方位角，我们就得到物理意义非常清晰的渐进形式

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \left( e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f_k(\theta, \varphi) \right), \quad \text{as } r \rightarrow \infty. \quad (58)$$

可以看到散射定态分为两项，一项是一个入射的平面波，另一项是一个加入了某种各向异性修正（肯定要加入因为入射方向是空间中的一个特殊方向）的球面波。 $f_k(\theta, \varphi)$ 实际上就是（可能差一个常数因子的）散射振幅，并且按照(54)，我们有

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \varphi)|^2, \quad (59)$$

也即，实际上散射截面的计算只用到了无穷远处的散射定态的信息，这当然是合理的，因为正如我们在定义散射截面时看到的那样，散射截面对散射过程中间态是完全不关注的。另外可以发现观测点 $\mathbf{r}$ 和这一点预期的出射态的动量方向一致，这也表面经典粒子图像在散射问题中有时仍然适用，如果我们研究的问题中粒子适当地定域，但是相对散射势场又足够像平面波，那么就可以把散射过程当成一个碰撞“黑箱”，其余部分全部使用经典理论。

(58)中的因子 $L^{-3/2}$ 当然是来自归一化因子，于是在 $L \rightarrow \infty$ 时我们可以简单地写出

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f_k(\theta, \varphi), \quad \text{as } r \rightarrow \infty. \quad (60)$$

由于 $f$ 本质上是散射定态在无穷远处中球面波成分的权重除以平面波成分的权重，归一化方式不改变它，从而(59)仍然成立。

由于我们在本节中使用了非相对论性的动能和时空观（如对 $\mathbf{p}$ 的积分的归一化常数是 $(2\pi)^3$ 而不是 $2E_p$ ），本节的理论实际上仅仅适用于非相对论性的（以轨道-动量为自由度的）粒子。

总之，只需要计算出散射定态，从中提取出 $f_k(\theta, \varphi)$ ，就能够计算出散射截面。

### 5.3 玻恩近似

本节给出一种通过积分方程得到的级数解法。从(56)可以得到如下积分方程

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}'), \quad (61)$$

其中 $\mathbf{k}$ ，如前所述，通常取为指向 $z$ 轴正方向。实际上这个积分方程就是李普曼-施温格方程，在这里我们使用了关系

$$\hat{T}|\mathbf{k}\rangle = \hat{U}|\varphi_k\rangle,$$

并且在坐标表象下写出了分量。

我们假定 $U$ 很小，从而可以使用微扰论求解(56)，也即，微扰计算(61)。形式上可以写出以下无穷级数：

$$\begin{aligned} \varphi_k(\mathbf{r}) = & e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \\ & + \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r}'' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}''} + \dots, \end{aligned}$$

直观地看就是粒子被散射了一次，两次，三次……的波函数之和，画成费曼图就是粒子自由运动，粒子先自由运动然后被散射然后再自由运动……的和。这就是玻恩级数。当然，如果 $U$ 很大，那么以上级数就是发散的，而即使 $U$ 比较小，如果其形式不正确，以上级数仍然可能是渐进级数。无论如何，如果我们希望计算前几阶微扰而得到一个可靠的结果，应该要求(61)右边的第二项相比第一项足够小。在两种情况下我们可以放心地做微扰论。设 $U$ 的力程为 $a$ 。首先，如果粒子动量不是很大，使得 $ka \lesssim 1$ ，则相位因子 $e^{ikr}$ 不重要，此时微扰论适用的条件为

$$1 \gg \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |U|,$$

也即

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{a^2 m}, \quad ka \lesssim 1. \quad (62)$$

这个条件的意义是比较明显的，第一个不等式的右边实际上是粒子被束缚在空间尺度为 $a$ 的空间中的动能尺度，因此它实际上就是要求粒子运动不是很快，同时势场不足以产生束缚态。另一种情况是高能极限，即 $ka \gg 1$ ，此时相位因子会导致被积函数快速振荡，我们有

$$\int d^3\mathbf{r} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \sim \frac{1}{k} \int dz U(\mathbf{r}) \sim \frac{a}{k} |U|,$$

于是微扰论适用的条件就是

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{a^2 m} ka, \quad ka \gg 1. \quad (63)$$

(63)对势场的要求弱于(62)，因此如果低能极限下可以使用微扰论，那么高能极限下也可以。

特别地，如果只取一阶近似（即所谓一阶玻恩近似，在不至于引起混淆的情况下也称为玻恩近似），就有

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}, \quad (64)$$

在无穷远处使用近似

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}',$$

和上一节推导无穷远处的 $\varphi_k$ 的方法类似，得到

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3\mathbf{r}' U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{r}'\cdot(\mathbf{k}-k\hat{\mathbf{r}})},$$

记动量转移为

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = k\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{k}, \quad (65)$$

散射振幅

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (66)$$

从而散射截面为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left( \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right)^2. \quad (67)$$

玻恩近似的适用条件是

在玻恩近似的慢碰近似——也即， $k \rightarrow 0$ 而与此同时玻恩近似仍然适用的情况下——我们有

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4a^2, \quad (68)$$

其中

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \quad (69)$$

称为散射长度。

## 5.4 分波法

在系统具有特殊的对称性，从而可以分离变量求解时，分波法——即以系统的对称群的表示为基底展开波函数——是另一种常用的方法。由于我们总是假定势场局限在小的空间区域中，以下仅仅讨论球对称的情况，即 $V = V(r)$ ，或者说我们认为角动量守恒。需要注意的是库伦势没有特征长度，不能认为局限在小的空间区域内，不能使用分波法。

对足够局域的势场，总是可以把空间分成三部分：最内部的是散射区，需要求解完整的带有势场的薛定谔方程；较外层的是中间区，散射势可以忽略，但是等效角动量势垒不能忽略；最外层的是辐射区，可以认为是自由粒子。

由于势场具有球对称性，在中间区和辐射区尝试用球贝塞尔函数展开径向波函数；我们总是可以将 $z$ 轴设置在入射 $\mathbf{k}$ 的方向上，于是系统具有 $z$ 轴旋转对称性，从而 $m = 0$ ，只需要考虑角量子数，于是写出波函数通解：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{k} \sum_l (a_l(\mathbf{k}) h_l^{(1)}(kr) + b_l(\mathbf{k}) h_l^{(2)}(kr)) P_l(\cos\theta).$$



在无穷远处,  $h_l^{(1)}(kr)$  是一个出射球面波而  $h_l^{(2)}(kr)$  是一个入射球面波。散射定态中有一系列出射波和一个入射平面波。出射波肯定可以写成  $h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta)$  的线性组合, 而对平面波, 我们有瑞利公式

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (70)$$

因此它的确可以用汉克尔函数表示。于是散射定态应该形如

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) \left( e^{ikz} + \sum_l a_l(\mathbf{k}) h_l^{(1)}(kr) \right).$$

而由于我们仅考虑单色入射波, 应有

$$\varphi(\mathbf{r}) = A \left( e^{ikz} + k \sum_l i^{l+1} (2l+1) a_l h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta) \right). \quad (71)$$

这里我们为了后面求解的方便特意重新定义了一些常数。于是, 解薛定谔方程就变成了算系数。

在讨论怎么算系数之前, 先来看看算出系数后怎么得到散射振幅。在无穷远处

$$h_l^{(1)}(kr) \approx (-i)^{l+1} \frac{e^{ikr}}{kr},$$

于是

$$f_k(\theta, \varphi) = \sum_l (2l+1) a_l P_l(\cos \theta). \quad (72)$$

于是总散射截面就是

$$\sigma_{\text{total}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |a_l|^2. \quad (73)$$

这个级数是否收敛得足够快? 我们有一定理由认为确实如此, 设势场的特征长度为  $a$ , 一个动量为  $\hbar\mathbf{k}$  的波入射, 在远离  $a$  处不会散射, 因此能够散射的波有一个特征角动量, 大体上是  $\hbar ka$ 。角动量大的波更加不容易发生散射, 因此  $a_l$  在快速衰减。特别的, 在  $ka \ll 1$  时, 基本上只有  $l=0$  的分波是重要的。此时可以做拟设

$$\varphi(\mathbf{r}) = A(j_0(kr) + ika_0 h_0^{(1)}(kr)) P_0(\cos \theta), \quad (74)$$

入射波中其它的分波都可以忽略, 因为它们不会产生任何散射。由于  $l$  和  $k$  都是守恒量, 在实际计算可以每次只将下面的拟设

$$R(r) \propto j_l(kr) + i^l ka_l h_l^{(1)}(kr) \quad (75)$$

代入径向部分的方程中。

## 5.5 光学定理

采用与上文一致的系数约定,  $S$  矩阵为

$$\hat{S} = 1 - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \hat{T},$$

于是根据  $\hat{S}$  的么正性条件得到

$$2 \operatorname{Im}(-2\pi) \langle f | \hat{T} | i \rangle = \sum_k (-2\pi)^2 \langle f | \hat{T} | k \rangle \langle k | \hat{T} | i \rangle,$$

我们考虑所谓前向散射的散射振幅，也即 $f$ 和 $i$ 相同的情况，就有

$$\text{Im} \langle \mathbf{k} | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle = -\pi \sum_{\mathbf{q}} |\langle \mathbf{k} | \hat{T} | \mathbf{q} \rangle|^2.$$

显然，由无穷远处动能相等， $|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}|$ 。代入(72)，就得到

$$-\frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \text{Im} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}) = -\pi \sum_{\mathbf{k}'} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \right)^2 |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

于是

$$\begin{aligned} \text{Im} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &= \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta_{E'E} \\ &= \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta\left(\frac{k'^2}{2m} - \frac{k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{1}{(2\pi)^3} \int k'^2 dk' \delta\left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \int d\Omega |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \\ &= \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{1}{(2\pi)^3} k^2 \frac{1}{\hbar^2 k/m} \int d\Omega |f_k(\theta, \varphi)|^2, \end{aligned}$$

最后一步给出了总散射截面的形式，于是我们得到

$$\text{Im} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}) = \text{Im} f_k(0, 0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{total}}. \quad (76)$$

这个结论称为光学定理。最早它是在计算电磁波散射截面时得到的，在那里么正性的要求来自电磁波能量归一化，因此称为这个名字。前向散射条件 $f_k(0, 0)$ 在极坐标系下就是 $\theta = 0$ 。

实际上光学定理也可以通过复变函数的方法直接计算得到。

## 5.6 相移法

实际上还有一种使用入射波和反射波之间的相位差快速计算 $a_l$ 从而快速计算散射截面的方法。将 $e^{ikz}$ 的瑞利展开公式代入(60)中，并利用 $j_l(kr)$ 的渐进性质

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} (h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)) \approx \frac{1}{2} \left( \frac{(-i)^{l+1} e^{ikr}}{kr} + \frac{i^{l+1} e^{-ikr}}{kr} \right),$$

就得到

$$\varphi_k(\mathbf{k}) \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) (e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr}) + \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l P_l(\cos \theta),$$

成立条件是 $r \rightarrow \infty$ 。可以看到 $\varphi_k(\mathbf{r})$ 由很多入射球面波和出射球面波构成。由于散射定态（在归一化之后）也是一个正常的波函数，它必定满足概率流守恒条件，因此每个 $l$ 对应的入射球面波和出射球面波的系数的大小必须相同，即

$$\left| \frac{1}{2ik} + a_l \right| = \left| \frac{1}{2ik} (-1)^{l+1} \right|.$$

当然，如果完全没有散射，也就是说 $a_l = 0$ ，这个条件也是成立的。我们设散射的存在让角量子数为 $l$ 的出射波的相位发生了 $2\delta$ 的变化，即做拟设

$$\varphi_k(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) (e^{2i\delta_l} e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr}), \quad (77)$$

则

$$\frac{1}{2ik} + a_l = \frac{e^{2i\delta_l}}{2ik},$$

即

$$a_l = \frac{e^{i\delta_l}}{k} \sin \delta_l. \quad (78)$$

因此求出 $\delta_l$ 之后整个散射问题就求解完毕了。例如，散射截面就是

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (79)$$

因此，我们可以用 $h_l^{(1)}(kr)$ 和 $h_l^{(2)}(kr)$ 展开散射定态，计算完毕后令 $r \rightarrow \infty$ 然后和(77)作比较，计算出出射波的相位偏移，就得到了所有需要计算的东西。这称为**相移法**。

上面的推导用到了概率流守恒的条件，意味着实际上相移法的成立是么正性的结论。的确，实际上我们可以从 $S$ 矩阵的么正性出发得到相移法。

同样，不出意外的，使用相移法可以很容易地证明光学定理，因为光学定理也是么正性的自然要求。将(78)代入(72)中，我们有

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{i\delta_l}}{k} \sin \delta_l P_l(\cos \theta),$$

于是

$$\begin{aligned} \text{Im } f_k(0) &= \text{Im} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{i\delta_l}}{k} \sin \delta_l P_l(0) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{\sin \delta_l}{k} \sin \delta_l \\ &= \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{total}}, \end{aligned}$$

就得到光学定理。

## 5.7 全同粒子散射