

量子力学专题

Ryelin¹

中国人民大学物理系

2024 年 7 月 18 日

¹Contact me at 2021200918@ruc.edu.cn

序言

本篇笔记本意是笔者在复习申研夏令营时的一个复习笔记，但后来发现工作量太大，所以实际对于我自己量子力学学习的复盘拖到了所有的申研几乎已经结束的日子。

笔记的主要内容来自我去年刚开始在知乎上分享过的量子力学笔记，我是在量子力学期末考前复习所编写的。在那个时间 LaTeX 书写还没有自己的一些习惯，耗去了我一部分的精力，而同时有些风格和如今的风格可能也有所不同。笔记的第一章是本次夏令营所复习的内容，本意是想速通量子力学的若干基本原理，并捋出一条比较适合自己的，直接从量子力学代数结构上建立起来的叙述方法，就如同狄拉克的《量子力学原理》一样。很明显由于笔者的能力所限，这一点做得并不成功，所以可能第一章在阅读时会味同嚼蜡。如果这篇笔记今后有别的版本的话，我再做调整和改动吧。

也因此，显然这篇笔记不能当做一本完整的讲义在第一次学习，甚至是第二三次的学习中直接作为第一参考，我自己对本篇的定位是对我校李涛老师的《量子力学讲义》的一些阅读心得、部分内容的解析和脚注，从一个学生的视角写一下我所认知的量子力学。因为不能当做完整的讲义，所以我只敢将其命名为《量子力学专题》，给自己叠个 buff 表示里面的内容甚至可能无法覆盖所有高校量子力学课程讲授内容的交集。不过也许可以作为人民大学本科量子力学复习时的一个学长写的参考资料。

从本书的目录也可以看到我们主要覆盖的话题。在**第一章**中，如前所述，我尝试直接从狄拉克记号出发，建立抽象的量子力学的态矢量、算符的概念，阐述基本原理，并着重强调对称性在量子力学中的重要性（至少从篇幅来看是这样的）。而传统的波动力学是选取了坐标表象这一特殊的表象下进行的，我在**第二章**中讨论了两类重要的量子力学可解模型，并在坐标表象下给出了波动力学的求解。在以后各种实际问题中，往往都是以这两类模型作为底本，在其上做各种微扰分析，来得到有益的物理结果。在**第三章**中，我们指出以电子为例，叙述了微观粒子所具有的，没有经典对应的内禀自由度——自旋。以自旋为例，我们讨论了自旋算符对应的代数结构，以及由自旋自由度所给出的二能级系统的动力学。

有了前面的铺垫，在**第四章**中，从氢原子轨道空间的束缚解出发，我们逐渐将自旋空间、相对论修正、外磁场微扰和外电场微扰等多种微扰效应引入到氢原子体系中。自旋轨道耦合和相对论修正，给出了氢原子体系更精确的解形式，而外磁场微扰和外电场微扰则给出了氢原子体系在外场相应以后的能谱劈裂情况。最后，我们简要讨论了含时微扰，指出含时扰动会造成氢原子的能级跃迁，跃迁动力学会满足所谓的费米黄金规则。

而在**第五章**中，我们将直面一个超越二体的少体系统，此时粒子的全同性将出现显著的物理效果。我尝试将李涛老师《量子力学讲义》中氢原子一章分成了三个主题。主题一即为讨论全同粒子交换对称性所造成的交换关联效应，从而产生电子之间的交换作用。第二个主题是讨论两个电

子体系下，总角动量应当如何定义，又如何从两个电子各自的角动量合成。第三个主题是估计氦原子基态的另一种有效的近似方法——变分法。

最后，我们在**第六章**简要讨论了量子力学中态矢量的相位是如何产生可观测的物理效应，以及在其中规范的选取会给出如何的物理直观。而在**第七章**，我们讨论了在量子体系下的散射问题。

本篇笔记有相当多很重要的主题仍然没有覆盖到。对于一维谐振子我们只讨论了在坐标表象的解法，但如果采用能量表象，一维谐振子会直接引出在现代凝聚态物理里面相当重要的产生湮灭算符的概念，它会直接对接到二次量子化这一重要的量子态描述手段。除此以外，本篇笔记在结构上是否合理，我也没有自信，比如说我将氢原子的轨道空间和自旋空间分开成两章来描述，读者能否意识到两个空间彼此是无纠缠的可分为张量积的关系。总之还有相当一部分内容我并没有把握)

前面已经提到，本篇笔记大部分是为了学习人大物理系《量子力学》课程而设计的，因此应当配套李涛老师的《量子力学讲义》使用，作为一个学习上参考的选择。我自己在这门课程上的学习，还用到了田光善老师《量子力学讲义》，Griffiths《An Introduction to Quantum Mechanics》。编写时，还参考了陈童老师的《量子力学新讲》。除此以外，J.J.Sakurai 的《Modern Quantum Mechanics》以及 Cohen 的《Quantum Mechanics》也广受好评，我本想阅读但实在是精力有限。以上参考书大概可以作为学习上的参考。

最后，感谢我的量子力学授课老师李涛教授，以及我在人大物理系教导过我的所有老师们。

目录

第一章 量子力学基本原理与表述	7
1.1 态矢量、力学量算符与 Hilbert 空间	7
1.2 演化算符与对称变换算符	11
1.2.1 演化算符与对称变换算符的么正性	11
1.2.2 连续对称操作与力学量	13
1.2.3 绘景	16
1.2.4 空间反演操作和时间反演操作	18
1.3 量子态中的涨落—不确定关系	20
1.4 经典—量子对应 量子力学中的一些定理	21
1.4.1 几率密度与几率流	22
1.4.2 Virial 定理与 HF 定理	23
第二章 坐标表象下的可解模型	25
2.1 一维谐振子	25
2.1.1 谐振子的无量纲化	25
2.1.2 厄米方程的求解	26
2.2 氢原子的束缚态解及对称性分析的应用	27
2.2.1 束缚态与散射态	27
2.2.2 整体平移对称性	28
2.2.3 旋转对称性	29
2.2.4 径向方程的分析	30
2.2.5 氢原子本征解的整合	31
2.2.6 氢原子本征解其他对称性	32
第三章 自旋代数	33
3.1 自旋角动量的引入	33
3.2 二能级系统	37
第四章 氢原子体系中的微扰效应	41
4.1 一般微扰理论	41
4.1.1 非简并定态微扰论	41

4.1.2	简并微扰论	43
4.2	自旋轨道耦合效应	44
4.3	相对论修正	46
4.4	Zeeman 效应	48
4.4.1	弱场 Zeeman 效应	48
4.4.2	强场 Zeeman 效应	49
4.5	Stark 效应	49
4.5.1	基态 Stark 效应	50
4.5.2	第一激发态 Stark 效应	51
4.6	氢原子在时谐光场中的吸收光谱	52
第五章	氦原子专题	57
5.1	关联二体系统	57
5.1.1	全同性原理与电子的交换统计规律	57
5.1.2	交换关联效应	58
5.1.3	相互作用弱关联效应	60
5.2	角动量一般理论	64
5.2.1	一般角动量的代数理论与量子数	64
5.2.2	角动量的耦合	67
5.3	变分原理与变分近似	70
5.3.1	变分原理的基本思想与 Schrodinger 方程的变分形式	70
5.3.2	自洽场方法	71
第六章	规范与相位	73
6.1	几种规范不变的相因子	73
6.1.1	绕数	73
6.1.2	通量	73
6.2	带电粒子在电磁场中的运动	74
6.2.1	最小耦合方案	74
6.2.2	AB 效应	75
6.3	无相互作用的二维电子气 Landau 能级	76
6.3.1	Landau 规范	76
6.3.2	对称规范	76
6.4	超导的唯象描述与宏观量子现象	77
第七章	散射理论	79
7.1	散射形式与散射问题的计算目标	79
7.2	分波法	80
7.3	散射态的 Green 函数解 Born 近似	81

第一章 量子力学基本原理与表述

量子力学五大公设¹

- **波函数假设**：一个量子客体的所有信息都包含在所谓的“波函数” $\psi(\mathbf{q}_i; t)$ 中，其中 q_i 代表各个量子客体的自由度信息。它的模平方，代表在 t 时刻各个量子客体处在特定的自由度取值 q_i 下的几率密度。
- **算符假设**：任何一个可观测量都可以用一个厄米算符 \hat{A} 来表示，而 \hat{A} 的本征态是完备的
- **哥本哈根量子测量假设**：对可观测量 \hat{A} 的测量一定是某个 \hat{A} 的某个本征值 A_n ，并且得到 A_n 的几率是对应本征态与所处量子态的内积模平方 $|\langle n|\psi\rangle|^2$ 。量子态在测量 \hat{A} 后坍缩到 $|n\rangle$ ，此后对 \hat{A} 的测量会确定地得到 A_n ，直到测量了另一个和 \hat{A} 不可同时测准的力学量。
- **演化假设**：量子态会随着时间的演化。量子态的演化 $|\psi\rangle$ 遵从薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle$
- **全同性假设**：量子系统下的多粒子体系，不同粒子之间不可分辨。对调两个粒子的全部自由度，系统的量子态不出现除相位以外的改变。

1.1 态矢量、力学量算符与 Hilbert 空间

我们可以有很多种方式来描述一个客体的状态，例如对于一个运动中的经典粒子，我们可以描述它当前时刻 t 时的坐标 \mathbf{r} ，动量 \mathbf{p} 。也可以描述它当前的能量 E ，相对于我们给定的坐标原点的角动量 \mathbf{L} 。在经典物理中，一个粒子的演化可以直接由这些力学量取值的时间演化来描述，遵从所谓的哈密顿正则方程

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

这里 H 是经典物理中的哈密顿函数 $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 。我们可以将粒子当前所处的状态用符号 $|\psi(t)\rangle$ 来记录，并定义在经典物理中各个力学量的算符 \hat{A} 。如果是在经典物理的图像下，这些力学量算符作用在当前量子态下，就一定会给出该状态下确定的力学量取值，即得到 $\hat{A}|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi(t)\rangle$ 。我们应当将这个方程理解为对一个客体所处的状态 $|\psi(t)\rangle$ ，我们进行了 \hat{A} 操作。在经过这样的操作以后，系统的状态仍然保持 $|\psi(t)\rangle$ ，但操作 \hat{A} 返回了一个数值 $a(t)$ ，此即为测量力学量 A 所得到的数值。在经典物理中，粒子处在任意状态下，我们总认为它具有可以被确定的力学量数值 $a(t)$ ，并且认定这一测量操作不会改变粒子所处的状态。

¹五大公设的说法从何而来我没有去考证，也不一定是这五大公设。但这五条确实涵盖了量子力学原理中哥本哈根学派的基本精神。

然而很显然，量子力学并不认为在任意的状态下都能给出一个准确的测值，也不会认为每一次测量操作不改变粒子所处的状态，否则电子双缝干涉不会同时穿过两条缝，也不会探测穿过哪条缝时，又老老实实在地回到经典物理预期的结果。这意味着，当经过探测电子穿过哪条缝的测量操作 \hat{W} 时，电子的状态从某一个状态 $|\psi\rangle$ “坍缩”至了另一个状态 $|left\rangle$ 或者 $|right\rangle$ ，在后面这两个状态下，总是有 $\hat{W}|left\rangle = left|left\rangle$ 以及 $\hat{W}|right\rangle = right|right\rangle$ 。

因此在量子力学中，我们将这样考虑这个事情。我们假定对于某一个力学量 \hat{A} 来说，在客体所有可能的状态中有这么一系列特殊的状态 $|A_n\rangle$ ，当力学量作用在它们身上时，总是有 $\hat{A}|A_n\rangle = a_n|A_n\rangle$ 。这些 $|A_n\rangle$ 遍历了客体的力学量 \hat{A} 的全部可能取值。于是客体所处的任意状态，都可以**线性地**被这些特殊的状态展开为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |A_n\rangle \quad (1.1)$$

而测量 \hat{A} 将以 $|c_n(t)|^2$ 的几率给出 $|A_n\rangle$ 所对应的 a_n 的结果，那么自然就应当有

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

这是量子力学的基本原理之一，被称之为线性叠加原理，其中对于 $|c_n|^2$ 的诠释被称之为**玻恩几率解释**。例如，如果我们在坐标的本征态 $|\mathbf{r}\rangle$ 下展开任意态矢量，那么展开形式就应当为

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \cdot \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

因此 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 就是测量量子客体的坐标正处在 \mathbf{r} 时的几率密度，显然就应当有

$$\int |\psi(x)|^2 = 1$$

即粒子在全空间中的出现几率归一。在坐标基矢 $|x\rangle$ 下的展开系数 $\psi(x)$ 被称之为所谓的**波函数**。

我们认为，力学量的所有本征态 $|n\rangle$ 张成了一个无穷维线性空间 \mathcal{H} ，而客体的状态是这一线性空间的一个态矢量。另外，记 $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$ ，可以在将 \mathcal{H} 同构映射到 \mathbb{C}^∞ 的意义下理解这一操作。我们认为这一线性空间 \mathcal{H} 自带一个度量，使得 $\langle A_n | A_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}$ ，即使得基底满足正交归一条件。另一方面，由于态矢量是完备的，因此对(1.1)两边同时以某个本征态 $|n\rangle$ 做内积，我们就可以得到

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle A_n | \psi(t) \rangle \cdot |A_n\rangle = \sum_n |A_n\rangle \langle A_n | \psi(t) \rangle$$

我们注意到，完备性等价于如下的算符恒等式成立

$$\sum_n |A_n\rangle \langle A_n| = \hat{1} \quad (1.2)$$

这里求和号中的每一项 $|A_n\rangle \langle A_n|$ 是向本征值 a_n 子空间的投影算符，完备性意味着向着所有可能的本征子空间的投影操作之和，相当于一个单位操作。有了这一点，我们就能给出任意一个力学量算符的谱分解形式

$$\hat{A} = \sum_n a_n |A_n\rangle \langle A_n|$$

同时，作用在 Hilbert 空间态矢量上的算符全体，也就不再像经典物理一样是纯粹的数值。他们作为某种算子，只能构成非阿贝尔的环代数。两个力学量算子 \hat{A}, \hat{B} 不可交换，它们的对易子 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 并不总是平庸的。

出于线性叠加原理的考虑，我们要求力学量算符都是线性算子，即有 $\hat{A}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\hat{A}|\psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\psi_2\rangle$ 。另一方面，由于我们要求力学量算符的本征值都是实的，因此我们考察下列矩阵元

$$\langle A_i | \hat{A} | A_i \rangle = A_i \langle A_i | A_i \rangle$$

两边取复共轭，我们会得到

$$\overline{\langle A_i | \hat{A} | A_i \rangle} = A_i^* \langle A_i | A_i \rangle$$

由于我们要求 $A_i = A_i^*$ ，因此我们就要求 $\langle A_i | \hat{A} | A_i \rangle = \overline{\langle A_i | \hat{A} | A_i \rangle}$ ，这就意味着我们要求算符 \hat{A} 应当是一个厄米算符，即满足 $\hat{A}_i = \hat{A}_i^\dagger$ 。

在 Hilbert 空间中，选用算符 \hat{A} 的诸本征态进行展开，我们称之为选择了 A 表象。但显然对于同一个 Hilbert 空间来说，基底的选择方式不只有一种。对于同一个态矢量，既可以在 A 表象下表出，也可以另一个算符给出的 B 表象下进行表出。线性组合方式为

$$|\psi\rangle = \sum_m a_m |A_m\rangle = \sum_n b_n |B_n\rangle$$

我们关注第二个等号，并在等号右侧插入一个单位算符，利用(1.2)将得到

$$\sum_m a_m |A_m\rangle = \sum_{m,n} b_n |A_m\rangle \langle A_m | B_n \rangle = \sum_n \sum_m \langle A_m | B_n \rangle b_n |A_m\rangle$$

因此展开系数之间的转换关系为

$$a_m = \sum_n \langle A_m | B_n \rangle b_n$$

同理，如果在左侧插入单位算符，我们应当得到

$$b_n = \sum_m \langle B_n | A_m \rangle a_m$$

不同表象下本征态的内积 $\langle A_m | B_n \rangle$ 就成为了表象变换的矩阵元。

在任何一组给定的表象下，算符 \hat{A} 对于任意一个态矢量 $|\psi\rangle$ 的作用，可以完全由矩阵元 $\langle m | \hat{A} | n \rangle$ 所决定。如果选取的恰好为 A 表象，那么显然此时的矩阵元是一个对角矩阵，对角项为各个本征态的本征值。反之，则有可能存在非对角项，但我们总可以通过对这一矩阵的对角化操作，将其对角化。由于矩阵是厄米的，因此这一对角化操作一定会给出若干本征值，并将此表象下的基矢，线性组合成该矩阵的本征态，这相当于是进行了一个表象变换操作。

另外需要提及的一点，如果算符 \hat{A} 的谱是离散的，那么 A 表象下各个算符可以被表示为一个矩阵形式。但如果算符 \hat{A} 的谱是连续的，那么往往 A 表象下各个算符会表示成一个微分算符。我们最常用的坐标表象 $|x\rangle$ 即是一个典型的连续谱算符，在坐标表象下，大部分物理量都会用算符表示。而在连续谱空间对算符进行对角化，往往归结于一个求微分方程本征值的问题。

我们以坐标算符和动量算符在彼此表象下的形式来说明这一点。在坐标表象下，具有确定动量的粒子应当具有单模行波的模式，即应当有 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ ，这里略去了 \hbar ，这一点不作为任何更基本原理的推论。在动量表象下，动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 显然具有对角的形式，即 $\langle \mathbf{p}_1 | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}_2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)$ 。我们进行表象变换，可以得到

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot \langle \mathbf{p}_1 | \mathbf{r}_1 \rangle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{r}_2 | \mathbf{p}_2 \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot e^{-i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \end{aligned}$$

右侧是一个相似变换的连续谱模式。我们作逆变换，就可以得到

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iint d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdot e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) e^{-i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{p}_2 e^{-i\mathbf{p}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot i \frac{\partial}{\partial(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \int d\mathbf{p}_2 \cdot e^{-i\mathbf{p}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \\ &= i \frac{\partial \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\partial(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \end{aligned}$$

此即为动量算符在坐标表象下的矩阵元。这个形式比较匪夷所思，不方便使用，为此我们考察在任意一个量子态 $|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \cdot \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$ 下的行为，我们有

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot \psi^*(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \langle \mathbf{r}_1 | \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_2 \rangle \\ &= i \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot \psi^*(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \frac{\partial \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\partial(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \\ &= i \int d\mathbf{r}_1 \cdot \psi^*(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \frac{\partial \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} \\ &= i \int d\mathbf{r}_1 \cdot \psi^*(\mathbf{r}_1) \left[\oint_{\partial V} \psi(\mathbf{r}_2) \delta^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int d\mathbf{r}_2 \cdot \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \psi(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \end{aligned}$$

在无穷远处，显然不能达到 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ ，因此边界项归零，而第二项可以根据 delta 函数的性质脱掉积分号，因此我们可以得到

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = -i \int \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

因此我们看到，算符 \mathbf{p} 对坐标表象下的展开系数 $\psi(\mathbf{r})$ 的作用，就如同是一个微分算符 $-i\hbar \nabla$ 。类似地，我们也可以得到坐标算符在动量表象下的矩阵元

$$\hat{\mathbf{r}}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot e^{-i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \mathbf{r}_2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2} = -i \frac{\partial \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)}{\partial(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)}$$

并最终得到

$$\langle \mathbf{r} \rangle = i \int \phi(\mathbf{p}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \phi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

从而算符 \mathbf{r} 对动量表象下展开系数 $\phi(\mathbf{p})$ 的作用就如同一个微分算符 $i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$ 。因此由坐标算符和动量算符组成的其他算符，在坐标表象或者动量表象下，就可以写成一个微分算符的形式。例如有经典对应的单体保守系统的哈密顿量，一般而言就有

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

在坐标表象下，它就成为一个对坐标表象波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 起效的微分算符

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

由这一微分算符所给出的本征函数 $\psi_n(\mathbf{r})$ ，即为在坐标表象下的能量本征态形式，它相当于是从能量表象到坐标表象的一个表象变换矩阵。

最后我们需要指出，如果有两个力学量厄米算符 \hat{A}, \hat{B} ，它们恰好是对易的，即有 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ，那么它们将具有一组相同的本征态。例如，如果我们记算符 \hat{A} 的本征态为 $|A_n\rangle$ ，我们将两个算符接连作用上去，利用算符的对易关系，很容易发现

$$\hat{A}\hat{B}|A_n\rangle = \hat{B}\hat{A}|A_n\rangle = \hat{B}a_n|A_n\rangle = a_n\hat{B}|A_n\rangle$$

这意味着 $\hat{B}|A_n\rangle$ 仍然落在本征值 a_n 的本征子空间中。不妨假设 $\hat{B}|A_n\rangle$ 在 a_n 的本征子空间中的形式是对角的 (如果不是，总是可以通过在 a_n 本征子空间中重新选择基底来实现)，于是我们就有

$$\hat{B}|A_n\rangle \propto |A_n\rangle$$

这里相当于选取 \hat{A}_n 为 a_n 本征子空间的一个基矢量。由此我们就证明，如果两个算符是对易的，那么它们总是有共同的本征态，它们将共用一套表象。

1.2 演化算符与对称变换算符

1.2.1 演化算符与对称变换算符的么正性

在前一节中对量子态的讨论都是在某一确定的时刻下进行的。对于一个任意的量子态 $|\psi(t)\rangle$ ，它在 Hilbert 空间中也会随着时间演化，我们记这一演化算符为 $\hat{U}(t)$ ，使得 $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle$ 。量子态随时间的演化遵从薛定谔方程，于是我们有

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

将演化算符代入，我们就能得到

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}$$

因此我们可以形式地给出演化算符为

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right)$$

我们注意到，如果对演化算符做时间反演，那么逆时演化的形式为

$$\hat{U}^{-1}(t) = \exp\left(i\hat{H}t/\hbar\right)$$

它应当有 $\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}^\dagger$ ，从而我们得到时间演化算符满足

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1}$$

满足这种关系的算符**如果同时还是线性算符**，那么它就被称之为么正算符。么正算符往往用来描述量子态的演化与变换，但并不给出力学量。么正的算符并不一定厄米，因此它们的本征态并没有意义。**注意，我们这里强调么正算符的定义一定是所谓的线性算符。这对于时间演化算符来说都是成立的，但是对于后文所提到的对称变换算符来说却不一定有这个要求。在我们讨论时间反演操作的时候，我们会发现所谓的时间反演算符是一个反线性算符，只是它仍然满足 $\hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1}$ 的性质**

除了时间演化算符以外，我们还可以考虑对系统进行一系列的对称操作 \hat{T} ，使得系统的量子态变化为 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \hat{T}|\psi\rangle$ 。由于我们要求在一个对称操作前后，系统的几率守恒，这意味着我们应当在 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ 的基础上，进一步要求

$$(\hat{T}|\psi\rangle)^\dagger \hat{T}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{T}^\dagger \hat{T}|\psi\rangle \stackrel{!}{=} 1$$

这意味着我们要求对称操作算符 \hat{T} 和演化算符 \hat{U} 一样，应当满足 $\hat{T}^\dagger \hat{T} = \hat{1}$ 的么正性要求。如果这种操作可以依赖于某个连续参数 θ ，例如平移操作可以依赖于平移的位矢 α ，而旋转操作可以依赖于旋转的角度 ϕ 。如果这类变换可以依赖于连续调节变换参数 θ 而回到恒等变换操作 $\hat{1}$ ，那么恒等操作是线性的，于是这种变换所对应的算符 $\hat{T}(\theta)$ 就一定是线性么正算符。例如空间平移变换 $\hat{T}(\alpha)$ 以及空间旋转变换 $\hat{R}(\phi)$ 都是么正变换，因为平移和旋转零矢量都对应恒等操作。

如果对量子系统做了一个对称操作 \hat{T} ，除了量子态会从 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$ 以外，我们的力学量算符 \hat{O} 也可能出现相应的变化¹。在完成对称操作 \hat{T} 前后，一个力学量算符 \hat{O} 对量子态 $|\psi\rangle$ 的作用可以分别记作

$$\hat{O}|\psi\rangle = |\phi\rangle \quad \hat{O}'|\psi'\rangle = |\phi'\rangle$$

根据对称操作的作用效果，我们得到

$$\hat{O}'\hat{T}|\psi\rangle = \hat{T}|\phi\rangle$$

因此我们就能得到

$$\hat{T}^\dagger \hat{O}' \hat{T} |\psi\rangle = |\phi\rangle$$

这也就意味着

$$\hat{O}' = \hat{T} \hat{O} \hat{T}^\dagger \tag{1.3}$$

¹注意，当我们这样声明的时候，我们相当于假定系统的状态和测量力学量的仪器做了一个同方向的转动。这也是(1.3)形式上么正算符的逆在右侧的原因。如果我们假定量子系统仅仅系统做对称变换或者仅仅测量仪器做对称变换，那么力学量的变换形式会变成 $\hat{O}' = \hat{T}^\dagger \hat{O} \hat{T}$ ，细节的讨论可以参考陈童《量子力学新讲》的第六章第一节

特别地，由于哈密顿量直接支配系统量子态的时间演化行为，因此一旦哈密顿量在这一对称变换下保持形式不变，那么就能说明整个系统在这一对称操作下保持不变。这意味着，如果在某一对称操作 \hat{T} 下，我们有

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

那么整个量子系统都在这一对称操作下保持不变，称之为具有 \hat{T} 对称性。

1.2.2 连续对称操作与力学量

在本节中，我们将会看到每一个对称操作算符 \hat{T} 都总是会对应到一个力学量算符 \hat{A} 。而这些对称操作总是这些力学量的生成元。为了说明这一点，我们首先介绍如下引理

引理 1.2.1. 任意一个么正算符 \hat{T} ，总是能够写成一个关于一个厄米算符 \hat{F} 的指数形式

$$\hat{T} = \exp(i\hat{F})$$

证明. 我们对么正算符 \hat{T} 做一个厄米分解，即令

$$\hat{T} = \frac{\hat{T} + \hat{T}^\dagger}{2} + i \frac{\hat{T} - \hat{T}^\dagger}{2i} \equiv \hat{A} + i\hat{B}$$

显然此时 \hat{A}, \hat{B} 都是厄米算符，而且由于二者都是由 \hat{T} 算符表出，因此一定彼此互相对易，从而它们一定有一个共同的本征态系 $\{|n\rangle\}$ ，于是在这一组本征态表象下，么正算符矩阵元为

$$T_{mn} = (A_n + iB_n) \delta_{mn}$$

注意到，由于 \hat{T} 是么正的，因此一定有 $\hat{T}^\dagger \hat{T} \stackrel{!}{=} 1$ ，因此 \hat{A}, \hat{B} 算符应当额外满足

$$(\hat{A} + i\hat{B})^\dagger (\hat{A} + i\hat{B}) = (\hat{A} - i\hat{B})(\hat{A} + i\hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{B}^2 \stackrel{!}{=} 1$$

在共同本征态表象下，这就意味着

$$A_n^2 + B_n^2 \stackrel{!}{=} 1$$

因此我们可以令 $A_n = \cos F_n$, $B_n = \sin F_n$ ，并且定义一个算符 $\hat{F} = \sum_n F_n |n\rangle \langle n|$ ，我们立刻发现我们的么正算符可以被写为

$$\hat{T} = \sum_n (A_n + iB_n) |n\rangle \langle n| = \sum_n \exp(iF_n) |n\rangle \langle n| = \exp(i\hat{F})$$

可以发现

$$\hat{T}^\dagger \hat{T} = \exp(-i\hat{F}^\dagger) \exp(i\hat{F}) = \exp(i(\hat{F} - \hat{F}^\dagger)) \stackrel{!}{=} 1$$

这意味着 $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ ，从而我们找到的算符 \hat{F} 即为厄米算符。 □

我们已经有过说明，一般而言演化算符和对称操作算符总是可以写成一个么正算符，而力学量算符总是厄米的。从上述引理中我们可以看出，对于任意的一种对称操作算符或演化算符，总是能够将其表为一个厄米算符的指数形式，而这个厄米算符我们会发现，总是会对应着一些有物理意义的力学量。最典型的例子是我们的时间演化算符 $\hat{U} = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ ，可以看出时间演化和哈密顿算符是相对应的。下面我们来给出一些空间变换所对应的力学量

A. 空间平移变换与动量 量子力学基本对易关系

下面我们考虑这样的一个算符 $\hat{T}(\alpha)$ ，它的效果是使得全体坐标表象下的波函数出现如下效果

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

显然，操作 $\hat{T}(\alpha)$ 意味着将整个空间平移了 α 矢量，那相应地，所有坐标表象下的波函数的坐标就应当减去一个 α 。我们将右侧进行展开

$$\begin{aligned}\hat{T}(\alpha)\psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r} - \alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\nabla^n \psi) \Big|_{\alpha=0} (-\alpha)^n = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha \cdot \nabla)^n}{n!} \right] \psi(\mathbf{r}) \\ &= \exp(-\alpha \cdot \nabla) \psi(\mathbf{r}) = \exp\left(-i \frac{\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right) \psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

可以看到，事实上位移算符可以写为

$$\hat{T}(\alpha) = \exp\left(-i \frac{\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right) \quad (1.4)$$

因此，空间的平移变换就成为了动量算符的生成元。同时，体系一旦在对称操作下保持不变，即一旦 $[\hat{H}, \hat{T}] = 0$ ，就直接意味着 $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ ，当动量算符和哈密顿量对易时，就意味着系统的动量是守恒的。一个典型的粒子是自由粒子。从自由粒子的哈密顿量中可以看出，它是平移不变的系统，因此任何能量本征态同时也是动量的本征态，而在动量的本征态下，粒子的动量始终是同一个确定的值，且这一确定的值不会随着时间改变。

既然动量算符可以被坐标的平移所生成，那么自然地可以联想到，坐标算符和位置算符可能存在某种关系。我们这样来考虑这个问题，关注一个坐标的本征态 $|\mathbf{r}\rangle$ ，我们可以考虑先在这个本征态下测量坐标，然后使得这个量子态平移 α ，也可以先平移 α ，再进行坐标的测量，来考察结果的不同，于是我们有

$$\begin{aligned}\hat{T}(\alpha)\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle &= \hat{\mathbf{r}}\hat{T}(\alpha)|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r} + \alpha\rangle \\ \hat{\mathbf{r}}\hat{T}(\alpha)|\mathbf{r}\rangle &= \hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r} + \alpha\rangle = (\mathbf{r} + \alpha)|\mathbf{r} + \alpha\rangle\end{aligned}$$

我们立即可以得到

$$[\hat{\mathbf{r}}\hat{T}(\alpha) - \hat{T}(\alpha)\hat{\mathbf{r}}]|\mathbf{r}\rangle = \alpha|\mathbf{r} + \alpha\rangle$$

下面我们假设 α 是一个小量，于是可以将 $\hat{T}(\alpha)$ 与 $|\mathbf{r} + \alpha\rangle$ 展至一阶

$$\begin{aligned}\hat{T}(\alpha) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}\right) \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ |\mathbf{r} + \alpha\rangle &\approx |\mathbf{r}\rangle\end{aligned}$$

于是我们有

$$\left[\hat{\mathbf{r}}, \left(1 - \frac{i}{\hbar}\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}\right)\right] = -\frac{i}{\hbar}\alpha_j \mathbf{e}_i [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = \alpha|\mathbf{r}\rangle$$

这意味着我们要求

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (1.5)$$

我们得到了一个关于坐标算符 \hat{r}_i 以及动量算符 \hat{p}_i 的一个对易关系。这一对易关系是量子力学基本对易关系式。

B. 空间旋转变换与角动量

既然有了空间的平移，那么当然也可以讨论空间的转动。在坐标空间中，角动量的定义往往是第一性的。从角动量的定义出发，我们可以发现它和空间旋转操作的对应关系。我们知道，当系统进行一个微小的转动 $\delta\phi$ 时，那么处在位置 \mathbf{r} (应当默认转轴穿过坐标原点) 的质点的位移就对应于 $\delta\mathbf{r} = \delta\phi \times \mathbf{r}$ 。因此，当我们将一个转动算符 $\hat{R}(\delta\phi)$ 作用到一个坐标表象下的波函数上，就有

$$\hat{R}(\delta\phi)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\phi \times \mathbf{r})$$

当然，仍然由于我们假定了转动足够小，因此可以将右侧进行展开

$$\begin{aligned}\hat{R}(\delta\phi)\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{n=0} \frac{1}{n!} (\nabla^n \psi) \Big|_{\delta\phi=0} \cdot (-\delta\phi \times \mathbf{r})^n = \sum_{n=0} \frac{[-(\delta\phi \times \mathbf{r}) \cdot \nabla]^n}{n!} \psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0} \frac{-[\delta\phi \cdot (\mathbf{r} \times \nabla)]^n}{n!} \psi(\mathbf{r}) \\ &= \exp(-i\delta\phi \cdot \mathbf{l}/\hbar) \psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

由此可以看出，旋转操作直接和对应的角动量关联在了一起，微转动 $\delta\phi$ 成为了角动量算符 $\hat{\mathbf{l}}$ 的生成元。在坐标空间的轨道角动量中，从经典物理的图像，我们先定义了角动量的经典形式 $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ，然后得到了这一结论。在更抽象的角动量理论中，我们往往将这一点当做是角动量的第一定义，例如自旋角动量就可以由自旋空间中的抽象转动定义而来。

我们已经知道空间转动操作本身就具有沿着不同方向的不对易性，那么这自然使我们意识到，角动量算符的各个分量可能也不具有这种对易性。我们首先来考察转动操作的效果。我们知道 $\hat{R}(\delta\phi) = \mathbf{r} + \delta\phi \times \mathbf{r}$ (注意和作用到波函数的效果做对比)，因此我们连续进行转动 $\delta\phi_2, \delta\phi_1$ 的操作，将会有

$$\begin{aligned}\hat{R}(\delta\phi_1)\hat{R}(\delta\phi_2)\mathbf{r} &= \hat{R}(\phi_1)(\mathbf{r} + \delta\phi_2 \times \mathbf{r}) = (\mathbf{r} + \delta\phi_2 \times \mathbf{r}) + \delta\phi_1 \times (\mathbf{r} + \delta\phi_2 \times \mathbf{r}) \\ &= \mathbf{r} - (\delta\phi_1 + \delta\phi_2) \times \mathbf{r} + \delta\phi_1 \times (\delta\phi_2 \times \mathbf{r})\end{aligned}$$

因此按照完全相同的运算规则，我们亦将会有

$$\hat{R}(\delta\phi_2)\hat{R}(\delta\phi_1)\mathbf{r} = \mathbf{r} + (\delta\phi_2 + \delta\phi_1) \times \mathbf{r} + \delta\phi_1 \times (\delta\phi_2 \times \mathbf{r})$$

因此我们可以得到它的对易操作为

$$\begin{aligned}[\hat{R}(\delta\phi_1), \hat{R}(\delta\phi_2)]\mathbf{r} &= \delta\phi_1 \times (\delta\phi_2 \times \mathbf{r}) - \delta\phi_1 \times (\delta\phi_2 \times \mathbf{r}) \\ &= (\delta\phi_2(\delta\phi_1 \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{r} \cdot (\delta\phi_1 \cdot \delta\phi_2)) - (\delta\phi_1(\delta\phi_2 \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{r} \cdot (\delta\phi_2 \cdot \delta\phi_1)) \\ &= \delta\phi_2(\delta\phi_1 \cdot \mathbf{r}) - \delta\phi_1(\delta\phi_2 \cdot \mathbf{r}) \\ &= (\delta\phi_1 \times \delta\phi_2) \times \mathbf{r} = \left(\hat{R}(\delta\phi_1 \times \delta\phi_2) - 1 \right) \mathbf{r}\end{aligned}$$

因此我们可以将两个旋转操作的对易操作书写为

$$[\hat{R}(\delta\phi_1), \hat{R}(\delta\phi_2)] = \hat{R}(\delta\phi_1 \times \delta\phi_2) - 1$$

考虑微振动，于是我们将 $\hat{R}(\delta\phi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\phi \cdot \mathbf{l}\right)$ 展至一阶，代入到上面的对易关系中，得到

$$\begin{aligned}\hat{R}(\delta\phi_1 \times \delta\phi_2) &= -\frac{i}{\hbar}(\delta\phi_1 \times \delta\phi_2) \cdot \mathbf{l} \\ &\stackrel{!}{=} \left[1 - \frac{i}{\hbar}\delta\phi_1 \cdot \mathbf{r}, 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\phi_2 \cdot \mathbf{l} \right] = -\frac{1}{\hbar^2}[\delta\phi_1 \cdot \mathbf{l}, \delta\phi_2 \cdot \mathbf{l}]\end{aligned}$$

接下来,我们考虑两次旋转的操作转动角度相同,只是转轴不同,于是有 $\delta\phi_1 = \delta\phi \cdot \mathbf{n}_1, \delta\phi_2 = \delta\phi \mathbf{n}_2$, 代入上式最后一个等号两边,于是我们就有

$$-\frac{i}{\hbar^2}(\delta\phi)^2(\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2) \cdot \mathbf{l} \stackrel{!}{=} -\frac{1}{\hbar^2}(\delta\phi)^2[\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{l}, \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{l}]$$

因此我们就能得到角动量的不同分量之间满足的对易关系为

$$[\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{l}, \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{l}] = i\hbar(\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2) \cdot \mathbf{l}$$

我们将 $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ 取为 $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$, 于是我们就有

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

此即为角动量分量之间的对易关系。

1.2.3 绘景

A. 海森堡绘景

在之前几节中,我们考虑了对量子系统做一个对称操作 \hat{T} , 使得量子态和力学量分别进行了如下变换

$$|\psi\rangle \rightarrow \hat{T}|\psi\rangle \quad \hat{O} \rightarrow \hat{T}\hat{O}\hat{T}^\dagger$$

对于一个从 $|\psi(0)\rangle$ 出发经历了 $\hat{U}(t)$ 演化的量子态 $|\psi(t)\rangle$, 我们现在对它进行“对称”操作 $\hat{U}^{-1}(t)$, 于是此时我们有

$$|\psi(t)\rangle \rightarrow \hat{U}^{-1}(t)|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle \quad \hat{O} \rightarrow \hat{U}^{-1}(t)\hat{O}\hat{U}(t) = \hat{O}_H(t)$$

当我们在量子态自行演化的每一个时刻 t 都进行了相应时刻的时间平移对称变换以后,我们就得到了另外一种描述演化的图像。在这个图像下,随着时间发生演化的并非是态矢量,而是我们的力学量。我们称这种态矢量不变,而所有时间演化信息都存储在力学量算符形式变化上的图像称之为**海森堡绘景**,而称最开始那种力学量保持不变,所有时间演化信息都存储在态矢量形式上的图像为**薛定谔绘景**。一般而言,正则量子化后立刻得到的力学量算符是薛定谔绘景下的,同时也是海森堡绘景下初始时刻的算符。显然,即便是做了绘景变换以后,力学量的平均值仍然没有发生变化,因为

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^{-1}(t) \hat{O} \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{O} \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle$$

于是我们的下一个问题是如何描述一个含时的力学量算符的时间演化? 要解决这个问题,我们首先要给出含时算符的时间导数算符的定义。我们要求一个力学量导数算符在任意量子态下的均值,要和这个力学量在该量子态下的均值的导数一致,即我们要求

$$\left\langle \frac{d\hat{O}(t)}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle \hat{O} \rangle}{dt}$$

并且我们需要申明这个要求与绘景无关，即此时的力学量 \hat{O} 和态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 可以同时包含时间变量。从上面等式的右侧出发，我们可以进一步展开得到

$$\left\langle \frac{d\hat{O}}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle = \frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} \hat{O}(t) | \psi(t) \rangle + \left\langle \psi(t) \left| \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right| \psi(t) \right\rangle + \langle \psi(t) | \hat{O}(t) \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t}$$

由于在任意绘景下态矢量的变化都满足 $i\hbar \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} = \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle$ ，于是我们就有 $\frac{d | \psi \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle$ 以及 $\frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H}(t)$ ，从而代入上式，就有

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\hat{O}}{dt} \right\rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H}(t) \hat{O} | \psi(t) \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{O} \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{O}, \hat{H}(t)] \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{O}] \right\rangle \end{aligned}$$

因此，一个力学量算符 \hat{O} 在任意绘景下的时间演化，即为

$$\frac{d\hat{O}}{dt} = \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{O}]$$

这和在经典哈密顿力学中给出的结果仅有泊松括号为经典版本还是量子版本的差异，此方程即为**海森堡运动方程**。

B. 相互作用绘景

更一般地，我们可以使用任意的一个么正算符 $\hat{U}(t)$ 来诱导一个绘景变换。和海森堡绘景不同的是，这里的 $\hat{U}(t)$ 不一定是时间演化算符 $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ 。在这样的绘景变换下，我们有

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}(t) |\psi(t)\rangle_S \quad \hat{O}_I(t) = \hat{U}(t) \hat{O}_S \hat{U}^\dagger(t)$$

我们可以预期，在这样的绘景变换下，态矢量会满足新的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle_I}{\partial t} = \hat{H}_I |\psi(t)\rangle_I$$

可以验证的是，用于驱动薛定谔方程的哈密顿算符，在相互作用绘景下的形式为

$$\hat{H}_I = \hat{U}(t) \hat{H}_S \hat{U}^{-1}(t) + i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t} \hat{U}^{-1}(t)$$

注意，哈密顿算符和能量算符只有在薛定谔绘景下才是等价的。在相互作用绘景下，能量算符 $\hat{H} = \hat{U}(t) \hat{H}_S \hat{U}^{-1}(t)$ 。

一般而言，我们会将原始的哈密顿量 \hat{H} 分成可以严格求解的部分 \hat{H}_0 以及无法严格求解的 \hat{V} 部分，然后用 \hat{H}_0 诱导一个么正变换 $\hat{U}^\dagger(t) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)$ ，从而令 $|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}(t) |\psi(t)\rangle_S$ 。于是在相互作用绘景下，哈密顿量变为

$$\hat{H}_I = \hat{U}(t) (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{U}^{-1} + i\hbar \frac{\partial e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}}{\partial t} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} = \hat{U}(t) (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{U}^{-1} - \hat{H}_0 = \hat{U}(t) \hat{V} \hat{U}^{-1}$$

因此，在相互作用绘景下，态矢量的演化满足

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle_I}{\partial t} = \hat{H}_I |\psi(t)\rangle_I$$

而任意一个力学量算符此时也是含时的，将有

$$\hat{A}_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$$

1.2.4 空间反演操作和时间反演操作

A. 空间反演操作

对于一个量子系统，我们可以很自然地定义所谓的空间反演操作 \hat{I} ，在对坐标系进行变换时，它将所有的 \mathbf{r} 位矢变换到 $-\mathbf{r}$ ，因此对于一个坐标表象波函数，可以期望它有

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

当我们进行空间反演时，力学量算符也会同时出现变化，根据在第一节中的结论，我们将有

$$\hat{O} \rightarrow \hat{I}\hat{O}\hat{I}^{-1}$$

例如对于 $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$ ，我们进行空间反演变换，将得到

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{I}^{-1}\hat{I}|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathbf{r}}\hat{I}^{-1}|-\mathbf{r}\rangle \stackrel{!}{=} -\mathbf{r}|-\mathbf{r}\rangle$$

因此空间反演操作对坐标算符的效果为

$$\hat{I}\hat{\mathbf{r}}\hat{I}^{-1} = -\hat{\mathbf{r}}$$

由于动量正比于坐标对时间的导数，但是空间反演不会影响时间，因此我们可以要求

$$\hat{I}\hat{\mathbf{p}}\hat{I}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}} \quad (1.6)$$

在非相对论量子力学中，由于坐标和动量都会被空间反演，于是具有经典对应的轨道角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 在空间反演下保持不变

$$\hat{I}\hat{\mathbf{L}}\hat{I}^\dagger = \hat{\mathbf{L}} \quad (1.7)$$

接下来，我们考虑空间反演和平移的联合操作。从这一联合操作的讨论可以确定空间反演算符是么正性的。考虑一个微小的平移 $\hat{T}(\boldsymbol{\varepsilon})$ ，我们发现，平移和空间反演的联合操作就有

$$\begin{aligned} \hat{I}\hat{T}(\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{r} &= \hat{I}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}) = -(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}) \\ \hat{T}(-\boldsymbol{\varepsilon})\hat{I}\mathbf{r} &= \hat{T}(-\boldsymbol{\varepsilon})(-\mathbf{r}) = -\mathbf{r} - \boldsymbol{\varepsilon} \end{aligned}$$

因此我们发现

$$\hat{T}(\boldsymbol{\varepsilon})\hat{I} = \hat{I}\hat{T}(-\boldsymbol{\varepsilon})$$

代入位移算符的表达式(1.4)并将其展至一阶，我们就有

$$\left(1 - \frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right) \hat{I} = \hat{I} \left(1 + \frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right)$$

进一步我们就能得到

$$-i\hat{\mathbf{p}}\hat{I} = \hat{I}i\hat{\mathbf{p}}$$

将上式对比(1.6)，我们会发现反演算符 \hat{I} 和虚单位 i 可以任意交换位置，这意味着空间反演 \hat{I} 是一个线性算符。另外，我们也可以考虑空间反演与旋转的联合操作，注意到

$$\begin{aligned}\hat{R}(\delta\phi)\hat{I}\mathbf{r} &= \hat{R}(\delta\phi)(-\mathbf{r}) = -\mathbf{r} - \delta\phi \times \mathbf{r} \\ \hat{I}\hat{R}(\delta\phi)\mathbf{r} &= \hat{I}(\mathbf{r} + \delta\phi \times \mathbf{r}) = -(\mathbf{r} + \delta\phi \times \mathbf{r})\end{aligned}$$

因此我们就有

$$\hat{R}(\delta\phi)\hat{I} = \hat{I}\hat{R}(\delta\phi)$$

类似地，将转动算符 \hat{R} 展至一阶，并且注意到空间反演算符已经被证明是线性的，可以和虚单位交换，就可以得到

$$\hat{I}\hat{\mathbf{J}} = \mathbf{J}\hat{I}$$

我们这里取 \mathbf{J} 是总角动量算符，由于 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ，再根据轨道角动量的变换结果(1.7)，我们就可以发现自旋角动量在空间反演下保持不变，即

$$\hat{I}\hat{\mathbf{S}}\hat{I}^{-1} = \hat{\mathbf{S}}$$

现在考虑空间反演算符的本征系统，我们可以注意到 $\hat{I}^2\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r})$ ，这意味着 $\hat{I}^2 = \hat{1}$ ，一旦有 $\hat{I}|I\rangle = I|I\rangle$ ，就一定有 $\hat{I}^2|I\rangle = I^2|I\rangle \stackrel{!}{=} 1$ ，因此空间反演算符的本征值只能为 ± 1 。同时我们注意到，从 $\hat{I}^2 = \hat{1}$ 两边左乘一个空间反演逆算符，就有 $\hat{I} = \hat{I}^{-1} = \hat{I}^\dagger$ ，第二个等号来自么正性要求，于是我们发现空间反演算符本身就具有一个厄米属性 $\hat{I} = \hat{I}^\dagger$ 。从而可以认为，空间反演操作 \hat{I} 本身也是一种力学量算符，我们称之为**宇称**。因此当一个量子系统的哈密顿量具有空间反演对称时，也就同时意味着哈密顿量和宇称具有共同的本征态，亦即每一个能量本征态都将具有一个确定的宇称。以一维无限深势阱举例，如果势阱分布在 $[0, 2a]$ 的区间内，各级能量本征态的坐标表象形式为 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a}$ 。对整个系统做 $\hat{T}(a)$ 的平移操作，从而能量本征态就变为了 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \left(\frac{n\pi x}{2a} - \frac{n\pi}{2} \right)$ ，根据三角函数的诱导公式，你会发现能量本征态均为无额外相位的正余弦函数，总是奇函数或者偶函数，这即是所谓的具有确定宇称的能量本征态。

B. 时间反演操作 *

和空间反演操作很不一样的是，时间反演操作 \mathcal{T} 不再是一个线性算符。时间反演操作的定义略显抽象，我们来具体考察一些力学量算符在此操作下的变化。当对系统进行时间反演时，相当于将系统的时空坐标做出更改 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}, t \rightarrow -t$ ，因此可以预期

$$\mathcal{T}\hat{\mathbf{r}}\mathcal{T}^\dagger = \mathbf{r} \quad \mathcal{T}\hat{\mathbf{p}}\mathcal{T}^\dagger = -\mathbf{p}$$

因此有经典对应的轨道角动量，在时间反演下就将有

$$\mathcal{T}\hat{\mathbf{L}}\mathcal{T}^\dagger = -\hat{\mathbf{L}}$$

于此同时，我们同样可以考虑时间反演 \mathcal{T} 与空间平移 \hat{T} ，空间旋转 \hat{R} 的联合操作。首先，由于时间反演本身不影响坐标，因此先平移再时间反演还是先时间反演再平移，是没有任何影响的。因此我们就有 $\mathcal{T}\hat{T} = \hat{T}\mathcal{T}$ ，从而展开到一阶，我们就有

$$\mathcal{T}(i\hat{\mathbf{p}}) = (i\hat{\mathbf{p}})\mathcal{T}$$

这个结果和 $\mathcal{T}\hat{\mathbf{p}}\mathcal{T}^{-1} = \hat{\mathbf{p}}$ 相比，相当于我们要求当 \mathcal{T} 作用在虚单位上，必须要多出一个负号才能成立，即要求 $\mathcal{T}i = -i\mathcal{T}$ 。这对应于所谓的反么正算符，反么正算符本身具有反线性性质，即 $\mathcal{T}(\alpha\psi(\mathbf{r})) = \alpha^*\mathcal{T}\psi(\mathbf{r})$ 。

另外，从时间反演和空间旋转的联合操作下，我们可以得到

$$\mathcal{T}\hat{\mathbf{J}}\mathcal{T}^\dagger = -\hat{\mathbf{J}}$$

于是再根据总角动量的性质，我们就知道，在时间反演的作用下，所有的自旋算符 \mathbf{S} 也要反号。

时间反演算符并不像空间反演算符一样能够贡献一个守恒量。空间反演算符由于是一个线性算符，因此当转变到海森堡绘景时，如果系统具有空间反演对称性，我们立刻就能得到

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{I}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{I}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{I} \doteq \hat{I}_H$$

因此在海森堡绘景下，空间反演算符保持不变，这意味着宇称在空间反演对称的体系下是一个守恒量。但时间反演算符由于是非线性的，因此即便具有时间反演对称，转到海森堡绘景时，时间反演算符仍然会由于对某一侧的演化算符交换取共轭，使得结果包含时间因子

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\mathcal{T}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \mathcal{T}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \mathcal{T}\exp\left(-\frac{2i}{\hbar}\hat{H}t\right) \doteq \mathcal{T}_H$$

这意味着时间反演算符在时间反演对称的体系下仍然不是一个守恒量，所以这一操作本身无法在求解哈密顿量的能谱上提供一些物理直观。但这一操作在别的方面的讨论具有重要的意义，我们会在以后说明。

1.3 量子态中的涨落——不确定关系

从面对称性的讨论中，我们已经发觉，量子系统的诸多对称操作会决定了各个算符之间的不对易，而这种不对易就造成了算符在某些量子态下并不总是能被完全确定，同时有些物理量和另一些物理量并无办法在任何量子态下被完全确定。其中，最值得我们注意的就是坐标 \mathbf{r} 和动量 \mathbf{p} 的不确定性，相比于其他算符的不对易，这两个算符的不对易具有更重要的意义。我们知道，在经典物理中对于一个客体物理状态的刻画是由所有自由度的坐标 q_i 以及动量 p_i 给出的，然而在量子物理下，我们忽然发现坐标算符和动量算符本身不对易，因此这二者已经无法再同时确定。而在本节中，我们需要确定的是这种彼此之间不确定的尺度到底有多大。

我们很自然地可以将任意一个量子态 $|\psi\rangle$ 下力学量算符测量值的涨落定义为

$$\sigma_A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}$$

我们将证明

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

证明. 我们考虑两个算符的一个组合 $\hat{A} + i\xi\hat{B}$, 这里 ξ 是一个实参量。将这个算符作用在任意的量子态上, 我们将有

$$(\hat{A} + i\xi\hat{B})|\psi\rangle^\dagger (\hat{A} + i\xi\hat{B})|\psi\rangle \geq 0$$

将左侧化简, 我们就有

$$\langle \psi | (\hat{A} - i\xi\hat{B}) (\hat{A} + i\xi\hat{B}) | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 + \xi^2 \hat{B}^2 + i\xi [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle + \xi^2 \langle \hat{B}^2 \rangle + i\xi \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \geq 0$$

上面不等式的成立应当是不依赖于实参数 ξ 的选取, 并注意到 $i[\hat{A}, \hat{B}]$ 是厄米算符, 从而上式成为关于 ξ 的实系数二次不等式, 因此我们就应当有

$$-\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2 - 4 \langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle \leq 0$$

从而我们就有

$$\langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2$$

可以证明, $\langle \hat{A}^2 \rangle = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \sigma_A^2$ 以及 $\langle \hat{B}^2 \rangle = \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 \rangle = \sigma_B^2$, 因此我们就最终得到

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

□

于是从坐标动量的不对易关系(1.5), 我们就可以得到坐标和动量的不确定关系

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$

从这一不等式出发, 可以给出某些物理现象的唯象解释。例如量子系统普遍存在的零点能, 即能量基态总是要比势场的最低点要高一些。而在经典物理下, 基态一定是能量的最低点。

1.4 经典—量子对应 量子力学中的一些定理

很多量子系统都是具有经典对应的, 特别是对应于经典保守系统的一些系统。它们在经典力学中的某些规律, 往往在量子力学中也成立, 或者也以某种量子力学中的对应形式成立。本节首先讨论经典系统中粒子守恒的量子对应—几率守恒。随后给出若干定理, 这些定理有些也具有经典版本, 一并总结于此。

1.4.1 几率密度与几率流

几率流密度的概念来自我们对于几率守恒的讨论。我们期望找到几率密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 的时间变化率的形式。考虑一个有经典对应的保守系统，即 Hamiltonian 可以被写成动能项和势能项的加和的形式系统。在这里，我们先只考虑坐标表象，于是有

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi + \frac{1}{-i\hbar} \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi^* \\ &= -\frac{\hbar^2}{2mi\hbar} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)\end{aligned}$$

我们可以定义一个流矢量为 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$ ，于是我们可以得到一个守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

写成积分形式可以更好地窥见其物理意义，如果我们对一个区域 V 做体积分，则

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \iint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = 0$$

这意味着区域 V 内几率的增加率加上单位时间内从区域 V 的边界 ∂V 流出的几率。

如果我们取积分区域为全空间，则系统的边界上应该有 $\mathbf{j}|_{\partial\infty} = 0$ ，则在全空间内，应当有

$$\frac{d}{dt} \int \rho(\mathbf{x}, t) dV = 0$$

下面我们讨论几率流密度的表达式。如果我们将系统的态函数写成指数形式，即 $\psi(\mathbf{x}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}, t)} e^{i\phi(\mathbf{x}, t)}$ ，则几率流密度将具有

$$\rho(\mathbf{x}, y) = \rho(\mathbf{x}, t) \cdot \frac{\hbar}{m} \nabla \phi(\mathbf{x}, t) \equiv \rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$$

从这个形式中，我们可以更容易地发现，如果系统要存在非平庸的几率流，那么描述这个量子态的波函数必须要有非平庸的相位。一旦描述这一量子态的波函数允许被写成实函数，那么这个量子态的总几率流为零。当然，某些情况下，一个平庸的量子态可能是两个非平庸的量子态的叠加形成，这些非平庸的量子态具有非零的几率流，但是他们的总和却为零。典型的例子是一维无限深方势阱的束缚态，尽管束缚态的波函数可以被写为两个行波解的叠加，每个行波带有各自的几率流密度，但这两列行波叠加时，总几率流归零。

更为一般地，对于一维系统，总是可以将束缚态波函数写成实函数的形式，因此一维束缚态总是没有几率流。为了证明这一点，我们首先来说明 Wronski 定理。该定理指出，若 $\psi_1(x), \psi_2(x)$ 是一维定态 Schrodinger 方程的两个解，那么一定有 $\psi_1 \psi_2' - \psi_1' \psi_2 = \text{Const.}$ ，这一点可以直接从 Schrodinger 方程交叉相乘再做差得到。类似的方法已经在前面叙述几率流中使用到，在此不再赘述。

在这一定理的成立下，我们可以得出，如果粒子所处的势函数是非奇异的，那么它的束缚态一定非简并。这是因为属于同一本征能量的 ψ_1, ψ_2 满足 Wronski 定理，而由于束缚态具有渐进关系

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi_1(x) = \lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi_2 = 0$$

从而有 $\psi_1\psi'_2 - \psi'_1\psi_2 = 0$ ，因此

$$\frac{\psi'_1}{\psi_1} = \frac{\psi'_2}{\psi_2}$$

这对应于

$$\ln \psi_1 = \ln \psi_2 + C$$

因此

$$\psi_1 = e^C \psi_2$$

从而这两个态是线性相关的，因此一维系统光滑势函数下的束缚态一定是非简并的。这个结论是只对一维情形成立的，在三维系统中是不成立的。

由于 $\psi^*(x)$ 和 $\psi(x)$ 将同时成为给定能量的一维系统的本征函数，从而如果将波函数写为指数形式 $\psi(x) = \sqrt{\rho(x)}e^{i\phi(x)}$ ，则 $e^{i\phi(x)} = Ae^{-i\theta(x)}$ ，这意味着相位项 $\theta(x)$ 只能是一个平庸的常数，我们当然可以取为 0，使得波函数是实函数。而正因我们可以将一维束缚系统的本征函数取为实函数，所以一维系统总是没有几率流密度。

上面的讨论中，没有几率流的根本原因还是来自于一维束缚态没有简并。这在三维系统不再成立，因此可以发现，三维系统的束缚态仍然有几率流存在，这也是氢原子的本征态中存在电子磁矩的原因。氢原子的本征态相位因子只有磁量子数 m 决定，相位项 $\varphi(\mathbf{r}) = m\phi$ ，因此

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{\mu} \nabla m\phi = \rho(\mathbf{r}) \frac{\hbar m}{\mu r \sin \theta} \mathbf{e}_\phi$$

因此沿着 z 轴的磁矩为

$$M_z = \int S dI = -e \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\phi \cdot (\pi r \sin \theta) d\sigma = -\frac{me\hbar}{2\mu} \int_V 2\pi \rho(\mathbf{r}) r^2 \sin \theta dr d\theta = -\frac{me\hbar}{2\mu}$$

这里 $d\sigma$ 是在球坐标 r, θ 处的细小电流环， μ 是折合质量。因此我们可以发现，正是因为三维系统的氢原子束缚态具有非零的几率流，使得产生了氢原子的轨道磁矩。

1.4.2 Virial 定理与 HF 定理

Virial 定理给出了处于齐次势场中的动能均值和势能在能量定态下的均值关系。若势函数具有 n 次齐次形式 $V(\alpha\mathbf{r}) = \alpha^n V(\mathbf{r})$ ，则在某一量子态下，动能和势能的在能量定态下的均值将满足

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$$

而再根据 $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ 的关系，可以直接导出动能和势能在总能量中的占比。显然，此式在经典物理中亦有记载，但那时的平均是对动能和势能的时间平均，而这里则是对量子态平均。

要理解这个关系式，首先我们要理解这样的一个事实。如果一个算符 A 和 Hamiltonian 的对易关系可以导出另外一个算符，那么这个导出的算符在任意的能量定态下的均值为 0，这是因为 $[A, H]$ 在能量定态下有

$$\langle n|[A, H]|n \rangle = E_n \langle n|A|n \rangle - E_n \langle n|A|n \rangle = 0$$

于是我们就来考虑这样的一个算符 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ ，则

$$[\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, H] = \frac{1}{2m} [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, p^2] + [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, V] = \frac{i\hbar}{m} p^2 - i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla V = i\hbar \left(\frac{p^2}{m} - \mathbf{r} \cdot \nabla V \right)$$

两边在能量定态下取平均，则可以得到

$$2 \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle$$

下面,我们证明如果 $V(\alpha \mathbf{r}) = \alpha^n V(\mathbf{r})$, 则 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}^n)$ 。证明方法是我们对 $V(\alpha \mathbf{r}) = \alpha^n V(\mathbf{r})$ 两边求 α 的导数, 将得到

$$\frac{d}{d\alpha} V(\alpha \mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \frac{\partial V(\alpha \mathbf{r})}{\partial \alpha \mathbf{r}} \stackrel{!}{=} n \alpha^{n-1} V(\mathbf{r})$$

于是取 $\alpha = 1$ 将得到

$$\mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = n V(\mathbf{r})$$

这个方程的解为 $V(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^n$ 。此时, 我们可以得到的结论是

$$\mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = n \cdot V(\mathbf{r})$$

因此, 我们将有

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$$

另一个有用的公式是 HF 定理, 它连接了量子态的能量和 Hamiltonian 算符对于某些物理参数的依赖关系, 具体来讲, 可以被写为

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

它的证明是直接的, 即

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle n | H | n \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle n | \right) H | n \rangle + \left\langle n \left| \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle + \langle n | H \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} | n \rangle \right) = E_n \frac{\partial}{\partial \lambda} 1 + \left\langle n \left| \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle = \left\langle n \left| \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle$$

利用 HF 定理, 我们也可以直接导出 Virial 定理的一般形式。首先, 在坐标表象下, 有 $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$, 则有

$$\frac{\partial E}{\partial \hbar} = -\frac{\hbar}{m} \langle \nabla \rangle = \frac{2}{\hbar} \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\rangle = \frac{2}{\hbar} \langle T \rangle$$

另一方面, 如果取动量表象, 则 $H = \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \nabla_p)$, 于是

$$\frac{\partial E}{\partial \hbar} = \langle i \nabla_p \cdot \nabla V(\hat{r}) \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$$

联立两个表象中的 $\frac{\partial E}{\partial \hbar}$, 可以得到

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

这就是 Virial 定理的一般形式。

第二章 坐标表象下的可解模型

坐标表象是在量子力学中最常用的一个表象，可以说在早期量子力学刚刚建立时，有一半及以上的讨论都建立在坐标表象的基础上。因为在坐标表象下，所有力学量算符都具有一个微分算符的形式，于是量子力学问题的求解就转化为了求解关于波函数的偏微分方程，这称之为所谓的**波动力学**。即便如此，在实际的物理情景中，能够直接通过偏微分方程的求解给出量子力学问题解的情形仍然是极为少数。而其中，非平庸的谐振子势场 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 以及氢原子势场 $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ 是最典型地可以在坐标表象下可以被漂亮求解的两大模型，而其他的量子系统在相当多的情况下可视为在这两个模型的基础上加了近似。本章中，我们将在坐标表象下展示波动力学对这两大模型的处理手段。

2.1 一维谐振子

2.1.1 谐振子的无量纲化

如果一个有经典对应的保守系统，势函数具有齐次形式，我们可以采用一种无量纲化技巧，将系统本征值对于物理常数的依赖几乎全部导出，数学的部分只存在于无量纲的常数部分，这一技巧是**无量纲化方法**，对于谐振子和氢原子这两种典型的幂律势场，无量纲化方法都可以起到很大的作用。

一维谐振子的 Hamiltonian 具有形式 $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ ，具有动能和势能加和的形式。我们现在考虑这两项的量级关系。一种简单的考虑是，在一个确定能量的状态下，如果动能很大，那么相对应的势能就要取到很小的状态，这意味着粒子的坐标将趋于确定，则此时动量的状态将趋于弥散。因而从物理上，要求动能和势能应当具有相当的量级，这意味着谐振子的运动存在一个特征尺度 ξ ，在这个特征尺度下，有

$$\frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} \sim \frac{1}{2}m\omega^2 \xi^2$$

这里动能项将动量转化为了空间尺度，依赖的是不确定关系 $\sigma_x \sigma_p \sim \xi \cdot p \sim \hbar$ ，即 $p \sim \frac{\hbar}{\xi}$ 。

由此可以得到的结果是，特征尺度 ξ 的估计为

$$\xi \sim \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (2.1)$$

因而，能量的量级应该有

$$T \sim V \sim \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

这可以被作为系统的典型能量，因而系统的能态将有

$$E = \frac{1}{2} \lambda \hbar \omega$$

这里 λ 不再带有量纲，而纯粹是一个数学上的结果。对于物理的依赖，已经被完全转移到了特征能量 $\epsilon = \hbar \omega$ 上。可以发现，谐振子的能量与振子质量无关，这是一个非平庸的结果。

一维谐振子的定态方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi$$

现在两边除以特征能量 $\frac{1}{2} \hbar \omega$ ，就能得到

$$-\frac{2}{\hbar \omega} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2}{\hbar \omega} \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = -\frac{\hbar}{m \omega} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{m \omega}{\hbar} x^2 \psi = -\xi^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{x^2}{\xi^2} \psi \stackrel{!}{=} \lambda \psi$$

进一步，令 $\rho = x/\xi$ ，我们就得到

$$\frac{d^2 \psi}{d\rho^2} + (\lambda - \rho^2) \psi = 0 \quad (2.2)$$

2.1.2 厄米方程的求解

一维谐振子波动方程的无量纲化形式是一种典型的厄米方程形式。我们首先考察一些非解析的位置。首先， $\rho \rightarrow \pm\infty$ 是方程的非正则奇点。当 $\rho \rightarrow \pm\infty$ 时，方程渐近于

$$\frac{d^2 \psi}{d\rho^2} - \rho^2 \psi = 0$$

因此我们可以认定，当 $\rho \rightarrow \infty$ 时，波函数将渐近于上述渐近方程的解，即

$$\psi \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right)$$

从而我们可以认定波函数的构造为

$$\psi(\rho) = \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) u(\rho)$$

下面我们将这一构造代回到(2.2)中，首先对 ρ 求一阶导，得到

$$\frac{d\psi}{d\rho} = \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) \left(-\rho u + \frac{du}{d\rho}\right)$$

再做一阶导数，得到

$$\frac{d^2 \psi}{d\rho^2} = \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) \left[-\rho \left(-\rho u + \frac{du}{d\rho}\right) + \left(-u - \rho \frac{du}{d\rho} + \frac{d^2 u}{d\rho^2}\right)\right] = \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) \left(\frac{d^2 u}{d\rho^2} - 2\rho \frac{du}{d\rho} + \rho^2 u - u\right)$$

将二阶导的结果代回到(2.2)中，我们就得到

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - 2\rho \frac{du}{d\rho} + (\lambda - 1)u = 0$$

此方程在 $\rho = 0$ 附近行为无异常, 因此可以展开 $u(\rho)$ 的级数解 $u(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$, 代入到上述方程中, 我们就能得到

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_{n+2}(n+2)(n+1)\rho^n - 2\rho \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+1}(n+1)\rho^n + (\lambda - 1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n \stackrel{!}{=} 0$$

于是我们有

$$(2a_2 + (\lambda - 1)a_0) + \sum_{n=1}^{\infty} [a_{n+2}(n+2)(n+1) - 2a_n n + (\lambda - 1)a_n] \rho^n \stackrel{!}{=} 0$$

从而我们得到了系数 a_n 的迭代关系

$$(n+2)(n+1)a_{n+1} + (\lambda - 1 - 2n)a_n = 0 \quad (2.3)$$

于是方程的两个线性无关解分别取 $a_0 = 1, a_1 = 0$ 以及 $a_0 = 0, a_1 = 1$, 它们分别对应于偶宇称解和奇宇称解。这两个解都会在 $\rho \rightarrow \infty$ 时发散, 因此有物理意义的阶段条件为

$$\lambda_n = 2n + 1$$

通过这一截断条件, 我们就确定了一维谐振子的能谱结构为

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

对应的本征波函数, 在第 n 级截断下, 就给出了一个有限级多项式的结构, 可以通过迭代关系(2.3)来确定各级厄米多项式 H_n 的取值。从而我们有

$$u_n(\rho) = H_n(\rho)$$

因此一维谐振子各能级的坐标表象波函数为

$$\psi_n(\rho) = N_n H_n(\rho) \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) \quad (2.4)$$

当然这里 $\rho = \frac{x}{\xi} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ 。

2.2 氢原子的束缚态解及对称性分析的应用

2.2.1 束缚态与散射态

对于有经典保守系统对应的哈密顿量 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, 在坐标表象下, 势场的形式 $V(x)$ 会影响哈密顿量的能谱特点。我们注意到在谐振子势场中有 $V(\pm\infty) = \infty$, 即在无穷远处粒子仍然会受到势场的影响, 并且所受影响越来越大, 这直接决定了谐振子总是只能在势场中心 $x = 0$ 附近运动。从谐振子坐标表象的形式也可以看出这一点, 每个能级的波函数(2.4)都带有快速收敛的 e 指数因子, 从而在谐振子势场下的粒子总是被约束在势场中心附近的区域内。我们称这种解的形式为束缚态解。由于粒子的分布是有限的, 因此束缚态解的重要特点是可以被归一。

像谐振子这样势场作用随着到原点距离增加而发散的势场是少数的。更一般的情形下，势场总是有力程限制的，当来到无穷远以后，势场的作用就会归零，从而在远场极限下，量子系统又重新回到了自由粒子的情形。平方反比力场就是一个典型的例子。从经典物理中我们已经知道，对于彼此之间为平方反比力场的二体系统，如果系统的总能量 $E < 0$ ，那么可以形成封闭的椭圆轨道。但一旦 $E \geq 0$ ，那么粒子就会以抛物线和双曲线的形式向无穷远散射而去，脱离中心粒子的势场约束。这事实上启发我们，在量子情形下对于本征值 $E < 0$ 的本征波函数，它所描述的仍然是具有封闭轨道，并且空间分布仅在势场中心有限区域，从而波函数可以被归一的情形，也就是说 $E < 0$ 的本征波函数是所谓的束缚态解。但是如果 $E \geq 0$ ，对定态方程的求解，并不会否定这种解的存在，但它们所描述的本征波函数，将对应于粒子在空间中可以一直分布到无穷远的情形。它们所对应的波函数往往不可归一，我们称这种解为**散射态解**。

在本节对氢原子的讨论，我们只关注 $E < 0$ 的束缚态解，也只关注 $E < 0$ 的能谱结构。对于 $E \geq 0$ 的散射态解，能谱结构往往是连续谱，因此不会给出新颖的物理，我们会在最后一章专门讨论描述散射态解的散射理论。

2.2.2 整体平移对称性

完整的氢原子系统应当是一个二体系统，包含质子动能、电子动能和二体相互作用势，可以写为

$$H = \frac{\mathbf{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|}$$

我们假设系统在坐标表象下的态函数为 $\Psi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e)$ ，则容易看出的是，系统具有一个平移对称性，即

$$\Psi(\mathbf{r}_p - \mathbf{a}, \mathbf{r}_e - \mathbf{a}) = \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$$

于是有对应的平移操作为

$$T(\mathbf{a}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{p}_p + \mathbf{p}_e)\right)$$

从而系统具有一个整体的守恒量 $\mathbf{p}_p + \mathbf{p}_e$ 。

为了将这个整体的守恒量剥离出去，我们仿照经典力学的方法，引入质心坐标和相对坐标

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p}{m_e + m_p} \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e$$

在新的坐标下，可以将质子动量算符和电子动量算符改写为

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_p &= -i\hbar \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_p} \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_p} \nabla_{\mathbf{r}} \right) = \frac{m_p}{m_e + m_p} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{p}_e &= -i\hbar \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_e} \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_e} \nabla_{\mathbf{r}} \right) = \frac{m_p}{m_e + m_p} \nabla_{\mathbf{R}} - \nabla_{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

将上面的式子代入到 Hamiltonian 的表达式中，可以得到

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{R}}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{r}}^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}$$

这里 $M = m_e + m_p$ 是总质量, $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ 是二体系统的折合质量。根据系统的对称性, 我们将波函数分解成 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{p}_R/\hbar}$, 则定态方程变为

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left(\frac{\mathbf{p}_r^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \right) \psi(\mathbf{r})e^{\dots} = \left(E - \frac{\mathbf{p}_R^2}{2M} \right) \psi(\mathbf{r})e^{\dots}$$

从而得到只与相对坐标有关的方程

$$\left(\frac{\mathbf{p}_r^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \right) \psi(\mathbf{r}) = E_0 \psi(\mathbf{r})$$

而质心坐标部分则变为了

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}_R^2}{2M} e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{p}_R/\hbar} = \frac{\mathbf{p}_R^2}{2M} e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{p}_R/\hbar}$$

这是一个自由粒子的形式, 因而质心部分相当于一个自由粒子在无界空间中的定态形式。

2.2.3 旋转对称性

接下来, 我们注意到氢原子在质心系下, 中心势场呈现球对称性。在球坐标中, 质心系下相对运动部分的 Hamiltonian 可以被写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}$$

形式上, 动能被划分为了径向部分 $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$ 和角向部分 $\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}$

这个 Hamiltonian 形式使得所有轨道角动量分量都和 Hamiltonian 对易 ($[H, l_i] = [l^2, l_i] = 0$), 因而我们可以要求能量本征态同时是 l^2, l_z 的本征态, 从而 $\psi(\mathbf{r}) \propto Y_l^m$, 即令 $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, 则径向部分将满足的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) - (E_0 + \frac{e^2}{r}) R(r) = 0$$

此方程的一阶项来自球坐标径向的非平庸度规因子。为了消除这个度规因子, 我们考虑坐标变换 $\phi(r) = \frac{R(r)}{r}$, 则方程将会变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \phi(r) - \left(E_0 + \frac{e^2}{r} \right) \phi(r) = 0$$

为了简化上面的径向方程, 我们来考虑无量纲化技巧。对于氢原子, 在单体近似下其 Hamiltonian 为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}$$

势函数也具有齐次形式, 因此我们也可以使用无量纲化来进行计算。同样, 设想氢原子系统具有特征尺度 ξ , 于是根据动能和势能的量级匹配原则, 将有

$$\frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} \sim \frac{e^2}{\xi}$$

因此我们可以得到氢原子的特征尺度为

$$\xi \sim \frac{\hbar^2}{2me^2}$$

于是氢原子系统的典型能量为

$$\epsilon = \frac{2me^4}{\hbar^2}$$

这包含了氢原子能量本征态对物理量的全部依赖关系，而径向方程的结果将只作用在一个无量纲常数 λ 上，这里有 $E = \lambda\epsilon$ 。我们将径向方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \phi(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{|r|} = E\phi(r)$ 两边约去典型能量，而只保留无量纲化能量 $\lambda = E/\epsilon$ ，则

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2me^2} \right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \phi(r) + \frac{l(l+1)\hbar^4}{(2me^2)^2 r^2} - \frac{\hbar^2}{2me^2 |r|} = \lambda \phi(r)$$

如果我们再定义无量纲长度为 $\rho = r/\xi = \frac{2me^2 r}{\hbar^2}$ ，则

$$-\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \phi(\rho) + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} = \lambda \phi(\rho)$$

进一步有

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) \phi(\rho) + \left(\lambda + \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \rho \phi(\rho) = 0$$

这一方程的本征值将决定能量的量子化，而显然能量的量子化常数将不再依赖于系统的物理。

根据无量纲化技巧，此方程可以最终化为

$$\frac{d^2 \phi(\rho)}{d\rho^2} + \left(\lambda + \frac{e^2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \phi(\rho) = 0$$

这里 $\rho = r/\xi = \frac{2me^2 r}{\hbar^2}$, $\lambda = \frac{E\hbar^2}{2me^4} = 0$ 分别是无量纲距离和无量纲能量。

2.2.4 径向方程的分析

首先我们来考察他们的渐进形式。当 $\rho \rightarrow 0$ 时，将有

$$\frac{d^2 \phi(\rho)}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \phi(\rho) = 0$$

此时解的渐进形式为 $\phi(\rho) \sim \rho^s$ ，代入方程得到 $s(s-1) = l(l+1)$ ，因此 $s = l+1$ ，即 $\phi(\rho) \sim \rho^{l+1}$

接下来，考虑远场 $\rho \rightarrow \infty$ ，则方程渐进形式为

$$\frac{d^2 \phi(\rho)}{d\rho^2} + \lambda \phi(\rho) = 0$$

由于我们只考虑**束缚态解**，因此 $\lambda < 0$ ，从而通解形式为

$$\phi(\rho) \propto e^{-\sqrt{-\lambda}\rho}$$

根据上述渐进形式可以得知，径向方程解的形式为

$$\phi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{-\lambda}\rho} \chi(\rho)$$

将此形式代入解中，经过适当的变形将得到一个关于 $\chi(\rho)$ 的合流超几何方程，其通解形式记为 $F(-n_r, 2(l+1), 2\sqrt{-\lambda}\rho)$ ，这是一个以 $2\sqrt{-\lambda}\rho$ 为变元的无穷级数。收敛要求级数具有截断条件 $\lambda_n = -\frac{1}{4n^2}$

2.2.5 氢原子本征解的整合

现在我们整合我们所得到的结果。设氢原子整体的本征函数为 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ，首先利用空间整体的平移对称性将本征函数分解为 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}_R/\hbar}$ 。然后，利用相对运动部分的旋转对称性，进一步分离成 $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ 。为了消除球坐标径向部分非平庸的度规因子，我们引入了坐标变换 $R(r) = r\phi(r)$ 。在对 $\phi(r)$ 进行求解中，通过在 $\rho \rightarrow 0$ 和 $\rho \rightarrow \infty$ 的渐进形式，我们得到 $\phi(r) = \rho^{l+1}e^{-\sqrt{-\lambda}\rho}\chi(\rho)$ 。而 $\chi(\rho)$ 的求解为了满足物理要求需要截断，从而得到 $\chi(\rho) = F(-n_r, l+1, 2\sqrt{-\lambda}\rho)$ 的结果，并且在这一步中，引入了整个波函数的量子数 n 。于是整合所有结果，氢原子的本征态为

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}_R/\hbar} r \left(\frac{2me^2 r}{\hbar^2} \right)^{l+1} e^{-\sqrt{-\frac{E\hbar^2}{2me^4}} \left(\frac{2me^2 r}{\hbar^2} \right)} F \left(-n_r, l+1, 2\sqrt{-\frac{E\hbar^2}{2me^4}} \frac{2me^2 r}{\hbar^2} \right) Y_l^m(\theta, \phi)$$

这里 $n_r = 0, 1, 2, \dots$ 是径向量子数，主量子数则是 $n = n_r + l + 1 = 0, 1, 2, \dots$ 。

能级的截断来自于 $\chi(r)$ 的方程求解的截断要求。此方程截断要求

$$\alpha = l + 1 + \frac{1}{2\sqrt{-\lambda}} = -n_r$$

从而使得

$$\lambda_n = -\frac{1}{4n^2}$$

这带来的后果是，能量本征谱是离散谱，取值为

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

我们会发现，能级的取值只与主量子数有关 n 有关。当确定所选能级以后以后，角量子数的取值被限制为

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

这来源于径向量子数的离散要求 $n_r = l + 1 + n = 0, 1, \dots$ 。当同时确定了主量子数和角量子数后，由球函数的定义，磁量子数 m 被限制取值为

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

这来自于球函数中连带 Legendre 多项式次数，若 m 超过这些值，只能给出平庸值。至此，一个给定能级 n ，将会有 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)$ 重简并。这一简并性来自于氢原子的高度对称性。

事实上，氢原子的简并比普通的中心势场还要强烈，从我们求解过程中，氢原子能级只依赖于径向量子数和角量子数之和，而不分别依赖于二者可以窥见。事实上，对于平方反比的力场（一次反比的势场），存在一个在经典意义上使得二体系统运动轨道封闭的 LRL 矢量守恒量

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{2me^2} (\mathbf{l} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{l})$$

由于这个额外的守恒量，这使得氢原子体系的对称性成为 $SO(4)$ 而不是一般中心势场的 $SO(3)$ ，这种对称性不来自几何，而是一种动力学上的对称性。[在经典力学中，这种动力学对称性的结果，是](#)

使得经典轨道能够构成封闭的椭圆，而不会出现进动。根据经典力学中的 Bertrand 定理，只有当有心势场幂律依赖为 r^{-1} 和 r^2 时，才会形成闭合轨道，即只有这两种有心势场形式才具有额外的动力学对称性。可以证明的是，如果是一个各向同性谐振子，它的势场形式 $\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ 对应的哈密顿量所给出的能谱，简并度同样会高出一般中心势场的简并度。

留作练习：证明一般形式中心势场下第 n 能级 E_n 简并度为 $(2n+1)$ 。说明在氢原子系统下，除了中心势场自带的 $(2n+1)$ 重简并以外，还有哪些能级也被简并了进来。

2.2.6 氢原子本征解其他对称性

在氢原子的本征波函数求解的过程中，我们主要利用了整体平移对称性以及旋转对称性，这相当于利用了 $\hat{H}, \hat{P}, \hat{L}^2$ 这三个彼此对易力学量来寻找本征态。但简单地分析即可发现，氢原子的哈密顿量同样还具有中心反演对称以及沿 z 轴的定轴转动对称，这意味着氢原子的各个能量本征态，同样应当具有确定的宇称和角动量 z 分量。

首先我们考察中心反演算符 \hat{I} 对本征波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 上的作用。显然，反演作用不会改变 r 指标，而会使得 θ, ϕ 指标作出 $\theta \rightarrow \theta + \pi, \phi \rightarrow \phi + \pi$ 的改变。于是我们关注本征波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ 的角向部分，球谐函数的展开形式为

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d(\cos \theta)^{|m|}} P_l(\cos \theta) \cdot (-1)^m e^{im\phi}$$

这里 $P_l(\cos \theta)$ 是名为 Legendre 多项式的 l 次多项式。在空间反演作用下，将有

$$\hat{P}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm}(\theta + \pi, \phi + \pi) \propto (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{1}{(-1)^{|m|}} \frac{d^{|m|}}{d(\cos \theta)^{|m|}} (-1)^l P_l(\cos \theta) \cdot e^{im\phi}$$

故最终有

$$\hat{P}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = (-1)^l \psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

即氢原子本征波函数的宇称由角量子数 l 来决定。例如 s 波都是偶宇称的， p 波都是奇宇称的。

接下来，我们考虑对本征波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的绕 z 轴旋转操作。当绕 z 轴转动一个角度 ϕ' 时，相当于 $\phi \rightarrow \phi + \phi'$ ，于是我们得到

$$\hat{R}_z(\phi')\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi + \phi') \propto e^{im(\phi + \phi')} = e^{im\phi'} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

因此有

$$\hat{R}_z(\phi')\psi_{nlm} = e^{im\phi'} \psi_{nlm}$$

这一点也可以从角动量 z 分量在球坐标表象下的微分形式得到。我们可以发现， $Y_l^m(\theta, \phi)$ 确实是 $l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 的本征态，有

$$\hat{l}_z Y_l^m(\theta, \phi) = -i\hbar \cdot im \cdot Y_l^m = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

第三章 自旋代数

前面一章主要讨论了轨道空间下的波函数解，它所对应的哈密顿量往往具有经典对应。本章中，我们从一些实验事实出发，指出引入电子自旋自由度的必要性。同时，我们将讨论自旋空间中电子自旋本征态的代数结构。当只考虑自旋自由度时，1/2 自旋系统将成为一种典型的二能级系统，因此我们也会在本章以电子自旋为例，探讨二能级系统的一些模型和动力学。

3.1 自旋角动量的引入

大量的实验表明，对于电子来说，具有一个内禀自由度，称之为自旋。对于 1/2 自旋的电子来说，自旋的取值为 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 两个分立的取值。因此在坐标表象下，电子波函数的完整描述是一个二分量旋量 $\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ ，两个分量分别代指自旋向上的量子态和自旋向下的量子态。

如果电子的轨道运动已经是确定的，那么事实上轨道运动和电子的自旋相互独立，此时，电子的量子态可以被写为轨道部分和自旋部分两部分的张量积的形式，电子的量子态所处的 Hilbert 空间，也可以被写为自旋空间和位形空间两部分的张量积。实验上得到的事实是，自旋角动量在任意方向上都只能取到两个分立的值，这启发我们自旋空间的维数只有 2 维，才因此对于一个物理量的观测总是只有两个取值，不妨设所谓的自旋算符的本征态为 $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ ，于是在自旋空间中，描述任意一种自旋状态的态矢量总可以被写为一个二分量旋量 $\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$ 。

下面，我们将在自旋空间中定义相应的可观测量。最基本的可观测量即是自旋算符 \mathbf{s} 。实验上注意到，自旋的不同状态会带来一个额外的电子磁矩，这个磁矩独立于电子的轨道角动量所提供的部分。因此，我们期待自旋算符具有角动量的基本属性。唯一不同的是，我们无法像在研究轨道角动量一样，找到一个自旋角动量的经典对应的分析构造方式。因此，我们从轨道角动量所满足的代数性质出发，给出自旋角动量的代数构造。

首先，作为一个典型的矢量算符，在位形空间中的轨道角动量总是具有分量之间的对易关系 $[l_i, l_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} l_k$ 。同样地，自旋角动量是在自旋空间中的典型矢量算符，因此在自旋空间中的旋转下，被赋予的对易关系相对应地为

$$[s_i, s_j] = i\hbar s_k$$

在位形空间中，角动量的特定模长赋予了角动量允许的分量取值，即有 $l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = l^2 = l(l+1)\hbar$ ，这里 l 是角量子数。不同的角量子数，将具有不同数量的角动量分量观测取值。在自旋空间中，空间的维度直接由角动量分量的允许取值个数所决定。对于电子，由于各个方向上的自旋

都只有两种取值，因此这个事实要求自旋角动量的模长被限制为 $s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = s^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$ 。而由于任意方向上的自旋分量都只能是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ，因此进一步地要求自旋角动量应当有

$$s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 = (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_n)^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

如果我们总是取 \mathbf{e}_n 为两个单位方向的等权叠加方向，即总是取 $\mathbf{e}_n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j)$ ，则总是会有

$$(\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_n)^2 = \frac{1}{2}(s_i + s_j)(s_i + s_j) = \frac{1}{2}s_i^2 + \frac{1}{2}s_j^2 + \{s_i, s_j\} = \frac{\hbar^2}{4} + \{s_i, s_j\} \stackrel{!}{=} \frac{\hbar^2}{4}$$

一定将有

$$\{s_i, s_j\} = \frac{\hbar^2}{2}\delta_{ij}$$

这里引入了 Kronecker 记号，主要是考虑到如果两个相同分量做反对易子，则只是简单的叠加。

到此，我们已经得到了两个自旋角动量最重要的代数构造。为了今后讨论方便，我们定义一个无量纲算符 $\hat{\sigma} = \frac{\mathbf{s}}{\hbar/2}$ ，此算符被称为 Pauli 算符。从而自旋角动量的全部代数构造，都来自于 Pauli 算符的以下对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] &= 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k \\ \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} &= 2\delta_{ij} \end{aligned}$$

从两个最基本的代数构造，我们可以得到一些典型的算符恒等式。

Example1 $f(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z) = A + \mathbf{B} \cdot \hat{\sigma}$

我们注意到，任意两个 Pauli 算符的乘积形式，总是可以规约为一个 Pauli 算符。这是因为

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] + \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j \stackrel{!}{=} 2i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k + 2\delta_{ij} \stackrel{i \neq j}{=} 2i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

这意味着

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = i\hbar\epsilon_{ijk}\sigma_k$$

显然，任意的 Pauli 算符的函数，最终都可以被化成和三个 Pauli 算符分量有关的多项式，而一切关于 Pauli 算符分量的高阶项，总是可以被化为 Pauli 算符的一阶项，因此任何 Pauli 算符的函数，最终都可以化为 Pauli 算符的一阶线性组合，也就是

$$f(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z) = A + \mathbf{B} \cdot \hat{\sigma}$$

Example2 $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$

证明.

$$\begin{aligned}
 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) &= \sigma_i A_i \sigma_j B_j = \sigma_i \sigma_j A_i B_j = \frac{1}{2}([\sigma_i, \sigma_j] + \{\sigma_i, \sigma_j\}) A_i B_j \\
 &= \frac{1}{2}(2i\epsilon_{ijk}\sigma_k + 2\delta_{ij}) A_j B_k = \delta_{ij} A_i B_j + i\sigma_k \epsilon_{kij} A_i B_j \\
 &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})
 \end{aligned}$$

□

上面等式只要求 \mathbf{A}, \mathbf{B} 是常数矢量, 或者和 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易的矢量算符。例如我们有

$$\begin{aligned}
 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 &= p^2 \\
 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l})^2 &= l^2 - \hbar \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}
 \end{aligned}$$

Example3 $e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}} = \cos |\mathbf{A}| + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{A}}{|\mathbf{A}|} \sin |\mathbf{A}|$

证明.

$$e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})^{2n} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})^{2n+1}$$

注意到

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})^2 = \mathbf{A}^2 + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{A} \times \mathbf{A}) = \mathbf{A}^2$$

于是

$$e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \mathbf{A}^{2n} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{A}}{|\mathbf{A}|} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \mathbf{A}^{2n+1} = \cos |\mathbf{A}| + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{A}}{|\mathbf{A}|} \sin |\mathbf{A}|$$

□

这一关系直接可以导出在自旋空间中的转动算符的展开形式, 即

$$R_z(\theta) = e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_z} = \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}$$

下面我们考察一个具体的表象。如果我们选取 z 轴为量子化轴, 即选用 s_z 的本征态作为基函数, 即要求 $\hat{\sigma}_z |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle, \hat{\sigma}_z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$ 。我们取 $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 则对应地可以得到 $\hat{\sigma}_z$ 的矩阵表示为

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

对于另外的分量 σ_x , 由于要有

$$\begin{aligned}
 \sigma_x \sigma_z + \sigma_z \sigma_x &= 0 \\
 \sigma_x^\dagger &= \sigma_x
 \end{aligned}$$

最终可以推得 $\sigma_x = \begin{pmatrix} & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & \end{pmatrix}$, 一般我们取 $\sigma_x = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}$, 于是对应地将有 $\sigma_y = \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix}$

事实上, 在 s_z 表象下, Pauli 矩阵的三个分量和单位矩阵一起, 构成了二维矩阵空间的四个基。任意矩阵 M 都可以在这组基底下展开为 $M = \frac{1}{2}(Tr(M) \cdot I + Tr(M\sigma) \cdot \sigma)$ 。

证明. 首先我们注意到, $Tr(\sigma_i) = 0$ 恒成立。这一点事实上是不依赖于表象的, 一般性的证明为

$$Tr([\sigma_i, \sigma_j]) = Tr(2i\epsilon_{ijk}\sigma_k) = 2i\epsilon_{ijk}Tr(\sigma_k) \stackrel{!}{=} Tr(\sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i) = 0$$

考虑任意一个二维矩阵 M , 总是可以展开为

$$M = a_0I + a_x\sigma_x + a_y\sigma_y + a_z\sigma_z$$

两边取迹, 由于 Pauli 矩阵无迹, 因此

$$2a_0 = Tr(M)$$

两边乘 σ_i , 则只有 a_i 项是常数项, 剩余三项都携带一个 Pauli 矩阵分量, 此时两边取迹, 将有

$$2a_i = Tr(M\sigma)$$

因此最终可以得到

$$M = \frac{1}{2}(Tr(M) \cdot I + Tr(M\sigma_x) \cdot \sigma_x + Tr(M\sigma_y) \cdot \sigma_y + Tr(M\sigma_z) \cdot \sigma_z) = \frac{1}{2}(Tr(M) \cdot I + Tr(M\sigma) \cdot \sigma)$$

□

最后, 我们说明电子自旋量子态的二分量旋量的一般形式。为此, 我们需要考察电子自旋沿任意方向的本征态。在球坐标下,

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_n = \sin\theta \cos\phi s_x + \sin\theta \sin\phi s_y + \cos\theta s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

则相应的本征方程为

$$(2\lambda/\hbar)^2 - \cos^2\theta - \sin^2\theta = (2\lambda/\hbar)^2 - 1 = 0$$

从而有本征值

$$\lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$$

本征值为 $\frac{\hbar}{2}$ 的本征态矢量为

$$|\uparrow\rangle \propto \begin{pmatrix} \sin\theta e^{-i\phi} \\ 1 - \cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} \\ 2\sin^2\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

本征值为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的本征态矢量为

$$|\downarrow\rangle \propto \begin{pmatrix} -\sin\theta e^{-i\phi} \\ \cos\theta + 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} \\ 2\cos^2\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} \\ \cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

可以发现，任意一个自旋态均可以写成旋量形式

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi_1} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi_2} \end{pmatrix} = e^{-i(\phi_1+\phi_2)/2} \begin{pmatrix} \cos \theta e^{-i(\phi_2-\phi_1)} \\ \sin \theta e^{i(\phi_2-\phi_1)} \end{pmatrix} = e^{-i(\phi_1+\phi_2)/2} |\uparrow\rangle$$

因此，所有方向的自旋分量均可以是以 $\frac{\hbar}{2}$ 为本征值。到此，我们得到一个自旋量子态二分量的旋量的一般形式为

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

而这里的 θ, ϕ 则是在以 z 方向为量子化轴时所建立的球坐标的两个角度分量，从而这种形式的自旋量子态具有明确的几何意义，这会在我们讨论二能级系统建立物理图像时有所帮助。

3.2 二能级系统

我们应当注意到一个事实，如果一个系统是一个二能级系统，那么其 Hamiltonian 也可以被写为一个二维方阵的形式。这是很自然的。在以前对于量子力学的讨论中，往往涉及到的都是所有可观测量的取值可以至少可列种，这导致即便我们选择一个表象，其 Hamiltonian 也是至少可列无穷维的。而现在，如果能量本征值只有两种取值，那么 Hamiltonian 矩阵自然也就只有二维。

作为一个二维方阵，显然也可以在我们前面所讨论的矩阵基底下展开。由于 Hamiltonian 矩阵是 Hermitian 的，因此总是可以被分解为

$$H = E_0 - \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

这里 E_0 是实数，而 \mathbf{H} 是实数向量。这个结果告诉我们，事实上任何一个二能级系统，总是和一个 $1/2$ 自旋的行为同构，它将等价于一个处在磁场中的电子。因此，讨论任意一个二能级系统，只需要首先考察电子在静磁场中的态矢量演化这一个特例。

电子的自旋角动量所引发的自旋磁矩会与磁场发生耦合，相互作用 Hamiltonian 的形式为

$$H = -\mu_B B \sigma_z$$

在 s_z 表象中，可以将 Hamiltonian 写为一个二维矩阵

$$H = -\mu_B B \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

在二维 Hilbert 空间中的态矢量都可以表达成一个二分量旋量的形式，则此时态矢量的演化方程变为一个二分量旋量偏微分方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = -\mu_B B \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$$

这个方程事实上旋量的两个分量是独立的，因此可以分别给出其通解形式对应为

$$\begin{aligned} \psi_{\uparrow} &= \psi_{\uparrow}|_{t=0} \cdot e^{i\mu_B B t/\hbar} \\ \psi_{\downarrow} &= \psi_{\downarrow}|_{t=0} \cdot e^{-i\mu_B B t/\hbar} \end{aligned}$$

如果初态为 $\psi|_{t=0} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$ ，那么代入上式可以得到，末态的旋量表示为

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp \left[\frac{i}{2} \left(\phi - \frac{2\mu_B B}{\hbar} t \right) \right] \\ \sin \frac{\theta}{2} \exp \left[-\frac{i}{2} \left(\phi - \frac{2\mu_B B}{\hbar} t \right) \right] \end{pmatrix}$$

这意味着量子态的方位角 $\phi(t) = \phi + \frac{2\mu_B B t}{\hbar}$ ，而极角 θ 始终保持不变，从物理图像上相当于电子的自旋指向在围绕着量子化轴以 $\frac{2\mu_B B}{\hbar}$ 的角速度匀速进动。

如果我们使磁场绕着量子化轴发生进动，即令磁场具有形式

$$B(t) = B_0 \mathbf{e}_z + B_1 \cos \omega t \mathbf{e}_x + B_1 \sin \omega t \mathbf{e}_y$$

此时的 Hamiltonian 具有形式

$$H = -\mu_B \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{-i\omega t} \\ B_1 e^{i\omega t} & B_0 \end{pmatrix}$$

相对地，自旋态的时间演化方程变为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = -\mu_B \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{-i\omega t} \\ B_1 e^{i\omega t} & B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$$

在磁场静止时，自旋指向总是围绕着磁场做进动，这启发我们自旋指向应当总是和磁场具有相同的趋势，为此我们取 $\psi = \begin{pmatrix} u_{\uparrow} e^{-i\omega t/2} \\ u_{\downarrow} e^{i\omega t/2} \end{pmatrix}$ ，这个形式意味着自旋首先总是以 ω 的角速度跟随磁场一起匀速进动，相当于将自旋的参考系换到了磁场的方向，此时代入方程，将得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{\uparrow} + \frac{\hbar\omega}{2} u_{\uparrow} &= -\mu_B B_0 u_{\uparrow} - \mu_B B_1 u_{\downarrow} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{\downarrow} - \frac{\hbar\omega}{2} u_{\downarrow} &= -\mu_B B_1 u_{\uparrow} - \mu_B B_0 u_{\downarrow} \end{aligned}$$

从而可以得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} u_{\uparrow} \\ u_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mu_B B_0 - \frac{\hbar\omega}{2} & -\mu_B B_1 \\ -\mu_B B_1 & \mu_B B_0 + \frac{\hbar\omega}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\uparrow} \\ u_{\downarrow} \end{pmatrix}$$

此时的 Hamiltonian 不含时，因此我们可以得到能量本征值为

$$E_{\pm} = \mp \mu_B \sqrt{\left(B_0 + \frac{\hbar\omega}{2\mu_B} \right)^2 + B_1^2}$$

并得到相应的本征矢量。

我们在这里只考察一个本征值的特殊情况，即当磁场的进动频率 ω 满足所谓的自旋共振条件

$$B_0 + \frac{\hbar\omega}{2\mu_B} = 0$$

则方程将变为很简单形式

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\psi_1}{dt} = -\mu_B B_1 \psi_2 \\ i\hbar \frac{d\psi_2}{dt} = -\mu_B B_1 \psi_1 \end{cases}$$

从而可以得到二阶 ODE

$$\frac{d^2\psi_1}{dt^2} = -\left(\frac{\mu_B B_1}{\hbar}\right)^2 \psi_1$$

具有通解形式

$$\psi_1 = A \cos \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t + B \sin \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t$$

在代入初始条件 $\psi_1|_{t=0} = 1, \frac{d\psi_1}{dt}|_{t=0} \propto \psi_2|_{t=0} = 0$ 后，最终可以得到

$$\psi_1 = \cos \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t, \psi_2 = i \sin \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t$$

于是自旋波函数可以被写为

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{-\frac{i\omega t}{2}} \\ i \sin \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{\frac{i\omega t}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{-i\frac{\omega t}{2}} \\ \sin \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{i(\frac{\omega t}{2} + \frac{\pi}{2})} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} \cos \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{-\frac{i}{2}(\omega t + \frac{\pi}{2})} \\ \sin \frac{\mu_B B_1}{\hbar} t e^{\frac{i}{2}(\omega t + \frac{\pi}{2})} \end{pmatrix}$$

这个波函数对应的极角为 $\theta(t) = \frac{2\mu_B B_1}{\hbar} t$ ，方位角为 $\phi(t) = \omega t + \frac{\pi}{2}$ ，随着磁场同频振动。即自旋一方面在跟随磁场进动同时又以量子化轴为轴向进行章动。同时自旋的指向总是超前磁场一个 $\pi/2$ 的相位。

第四章 氢原子体系中的微扰效应

在氢原子中，可解的 Hamiltonian 形式为

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{r}$$

此时的 Hamiltonian 所代表的物理体系是氢原子的原子核不动，氢原子中的单电子只受库伦势场赋予的相互作用，而没有任何外场的参与。同时，电子和原子核都只作为一个准经典的粒子，而没有任何的内部自由度。体系全程只有非相对论性作用，而不考虑相对论效应..... 以上的要求都是很严苛的，在实际所研究的氢原子体系中，电子的自旋自由度会造成相当可观的物理效应，相对论效应和原子核的内部自由度也会对氢原子能级造成一定的扰动。而在实际的研究中，都需要将氢原子体系放置在一个外场之中..... 这些效应都无法直接采用量子力学的标准解法直接给出相应的严格解，因此我们必须发展一套微扰理论，在不考虑内部自由度的氢原子严格解的基础上，施加这些外部作用的修正，而考察其修正后的本征系统。

4.1 一般微扰理论

4.1.1 非简并定态微扰论

对于氢原子来说，假设其 Hamiltonian 可以被写为

$$H = H_0 + H' = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{r} + H'$$

这里 H' 是微扰 Hamiltonian，相比于可解部分是一个小量。因此我们预期此时的本征值和本征态可以被写为不同阶的修正和的形式

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle + |n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

首先我们假设，所有的能量本征态都是非简并的，这意味着所有的能量本征态的 ket 括号中可以只用一个指标 n 来标记此量子态所处能级。我们将本征系统的展开式代入到定态 Schrodinger 本征方程中，则有

$$(H + H') (|n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle + |n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots) (|n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle + |n^{(2)}\rangle + \dots)$$

比较修正阶数，可以得到

$$\begin{aligned} (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle &= 0 \\ (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle &= (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle \\ (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle &= (E_n^{(1)} - H') |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

我们首先知道的一个事实是 H_0 的本征态可以构成相应的 Hilbert 空间的完备基底，因而自然本征态的一阶修正作为 Hilbert 空间中的一个态矢量，也可以被展开为

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^{(0)}\rangle$$

这里求和中的 $m \neq n$ 是人为规定，我们可以假定如果一阶修正中有同能级的零阶部分，就直接将这零阶部分归入到零阶修正的态矢量之中，这不影响零阶修正态矢量的基本结构，即我们认为规定一阶修正态矢量没有同能级的零阶部分。将这个展开式代入到一阶修正方程中，可以得到

$$\sum_{m \neq n} (H_0 - E_n^{(0)}) c_m |m^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle$$

两边用 $|n^{(0)}\rangle$ 做内积后，可以得到的结果是

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle$$

两边用 $|m^{(0)}\rangle (m \neq n)$ 作用以后，可以得到

$$c_m = \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

于是本征态的一阶修正的形式为

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

如果对二阶修正方程两边以 $|n^{(0)}\rangle$ 内积，得到能量的二阶修正结果为

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

仿照一阶的情况，同样地应该可以将二阶修正展为零阶修正本征态的线性组合，而组合系数可以通过二阶修正方程两边以 $|m^{(0)}\rangle (m \neq n)$ 内积得到。一般不需要用到二阶本征态修正，因此和一般的教材一样，这里也不再推导。

一个用于检验定态微扰论的例子仍然是二能级系统。如果我们考虑一个电子在匀强磁场中的自旋态演化行为，我们假设最开始磁场只有沿着 z 轴方向的分量，即 $H_0 = -\mu_B B_0 \sigma_z$ 。然后我们在 x 方向施加一个微扰，即 $H' = -\mu_B B_1 \sigma_x$ ，那么最后总的 Hamiltonian 在 s_z 表象下的矩阵形式为

$$H = -\mu_B \begin{pmatrix} B_0 & B_1 \\ B_1 & -B_0 \end{pmatrix}$$

这个本征态事实上严格可解

$$E_{\pm} = -\mu_B \sqrt{B_0^2 + B_1^2}$$

而如果我们使用微扰论，可以得到的结果是

$$E_+^{(1)} = (1, 0) \begin{pmatrix} 0 & B_1 \\ B_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad E_-^{(1)} = (0, 1) \begin{pmatrix} 0 & B_1 \\ B_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$E_+^{(2)} = \frac{\left| -\mu_B (0, 1) \begin{pmatrix} 0 & B_1 \\ B_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2}{2\mu_B B_0} = \frac{\mu_B B_1^2}{2B_0}, \quad E_-^{(2)} = \frac{\left| -\mu_B (1, 0) \begin{pmatrix} 0 & B_1 \\ B_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2}{-2\mu_B B_0} = -\frac{\mu_B B_1^2}{2B_0}$$

可以发现，二阶微扰能量修正 $E_{\pm}^{(2)}$ 正好是精确解的前两项

4.1.2 简并微扰论

然而能量本征态完全无简并的情况在量子体系中显然是基本不存在的。事实上，只要量子体系具有对称性一定可以造成能级的简并，完全无简并的系统相当于完全没有任何的对称性，这对于量子力学的研究来说实在是太过平庸了。至少对于氢原子系统来说，第 n 能级总是有 n^2 重简并，这个简并度是极高的，它对应到了 $SO(4)$ 对称性，甚至超过了一般的中心势场，因此引入简并微扰是必须的。简并微扰将是我们讨论氢原子激发态的 Stark 效应时的最主要工具。

首先我们应当注意到一个事实，所谓的简并是指不同的量子态具有相同的能量，这当然是一句废话。然而它意味着，一旦我们向系统中施加一个扰动，能级就会被轻易地解简并，劈裂出这个本征子空间的维数那么多条能级。但是显然，劈裂出来的能级的本征态结构，不一定是按照我们所预期的 $|n, \alpha\rangle$ ，我们只能知道每个劈裂出的能级，在微扰消失时仍然隶属于这个本征子空间。

设 $|n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |n, \alpha^{(0)}\rangle$ ，用 $|n, \alpha^{(0)}\rangle$ 对一阶修正方程两边做内积，可以得到

$$\langle n, \alpha^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle = \sum_{\beta} c_{\beta} \langle n, \alpha^{(0)} | H' | n, \beta^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle n, \alpha^{(0)} | n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} c_{\alpha}$$

最终能量一阶修正方程变为一个矩阵的本征方程

$$\sum_{\beta} c_{\beta} H'_{\alpha\beta} c_{\beta} = E_n^{(1)} c_{\alpha}$$

这是一个发生在第 n 能级的本征子空间中的矩阵本征方程，矩阵元为两个简并能级之间构成的关于微扰 Hamiltonian 的跃迁矩阵元，可以求出这个本征子空间的维数那么多多个本征能量值，分别代表着由对应的本征矢量所代表的组合系数组合成的好量子态在微扰下的能级劈裂。

如果我们需要考虑到二阶简并微扰，说明即便是一阶微扰也无法使得能级解简并。我们已经知道，对于一般的微扰论，直到二阶分别由

$$\begin{cases} \hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |n^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}') |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \end{cases}$$

设 $|n^{(0)}\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} |n, \nu^{(0)}\rangle$ ，二阶微扰修正公式两边用 $\langle n, \nu^{(0)} |$ 内积，则我们得到

$$\langle n, \nu^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \langle n, \nu^{(0)} | E_n^{(1)} - H' | n^{(1)} \rangle + E_n \langle n, \nu^{(0)} | n^{(0)} \rangle$$

由于 $\langle n, \nu^{(0)} | \hat{H}_0 = \langle n, \nu^{(0)} | E_n^{(0)}$ ，以及 $\langle n, \nu^{(0)} | n^{(1)} \rangle = 0$ ，从而得到

$$E_n^{(2)} c_{\nu} = \langle n, \nu^{(0)} | H' | n, \nu^{(1)} \rangle$$

而一阶本征态修正为

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{\nu} \frac{\langle m^{(0)} | H' | n, \nu^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{\nu} |m, \nu^{(0)}\rangle$$

从而我们可以得到

$$E_n^{(2)} c_\nu = \left\langle n, \nu^{(0)} \left| H' \sum_{m \neq n} \sum_{\mu} \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_\mu \right| m^{(0)} \right\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{\mu} \frac{\langle n, \nu^{(0)} | H' | m, \mu^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | H' | n, \mu^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_\mu$$

这是一个本征方程， $E_n^{(2)}$ 即为此本征方程的本征值。可以看出，上式相当于是在简并子空间中，对角化如下哈密顿量

$$\hat{H}_1 + \hat{H}_1 \sum_{m \neq n} \frac{|m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \hat{H}_1$$

第二项相当于是进行了从简并子空间到更高能级本征空间的一个虚跃迁再跃迁回来的量子过程。

4.2 自旋轨道耦合效应

在下面的几节中，我们将逐渐将一些微扰项引入到不考虑自旋的氢原子本征解中。首先，我们需要将自旋的效果引入到氢原子中。我们已经知道，电子具有自旋角动量，而由此引发的自旋磁矩也会对 Hamiltonian 产生影响。我们设由电子产生的 Hamiltonian 变化为 H_{SOC} 。

首先我们假设我们处在电子静止的坐标系中，则绕电子运动的质子所产生的的磁场为

$$\mathbf{B} = \frac{\mu I}{2r} = \frac{\mu}{2r} \frac{ev}{2\pi r} = \frac{\mu_0 ev}{4\pi r^2} = \frac{\mu_0 e}{4\pi r^3} \mathbf{l} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e}{mc^2 r^3} \mathbf{l}$$

考虑到相对论效应下的作用，上面的结果还要添加所谓的托马斯因子，则电子的自旋磁矩所感受到的磁场为

$$\mathbf{B} = \frac{1}{8\pi\epsilon} \frac{e}{mc^2 r^3} \mathbf{l}$$

这个磁场会和自旋磁矩耦合，产生的 Hamiltonian 为

$$H_{SOC} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{m} \mathbf{s} \cdot \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e}{mc^2 r^3} \mathbf{l} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \propto \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

如果我们将自旋轨道耦合作用视为微扰，那么我们可以相应地给出微扰能级为

$$E_n^{(1)} = \langle H_{SOC} \rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \right\rangle$$

这里的平均是在氢原子的本征态 $|nlm\rangle$ 中进行的。求解这个矩阵的平均值成为主要目标。

为此，我们首先介绍总角动量的概念。轨道角动量 \mathbf{l} 和自旋角动量 \mathbf{s} 分别是定义在位形空间和自旋空间的算符，我们在总的 Hilbert 空间中定义总角动量算符 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ 。根据角动量耦合的一般理论，在 $s = 1/2$ 时，总角量子数的允许取值为 $j = l + 1/2$ 和 $j = l - 1/2$ ，这两种取值下，无论自旋空间取到何种量子态，总角动量都是原始氢原子的本征态，从角动量理论中可以得到 \mathbf{j}^2 的本征值为 $j(j+1)\hbar^2$ 。因此可以得到

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4)$$

这里 j, l 是此量子态的总角动量量子数和轨道角动量量子数。由于自旋的存在，因此自旋的取向不同，会使得能级的修正有所不同，从而同一能级的谱线自然劈裂为

$$\Delta E = E_+^{(1)} - E_-^{(1)} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} (2l+1) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

在这里，我们有必要对氢原子体系的对称性重新分析，以此讨论引入总角动量的实际意义。显然我们引入总角动量并不是单纯为了计算自旋轨道耦合项的平均值，而是有更深层次的考虑。我们注意到，当引入了自旋轨道耦合以后，系统的整体 Hamiltonian 变为

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{r} + \frac{e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

这里略去了讨论电场时的常数因子 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ 。可以注意到的一个事实是，由于自旋轨道耦合项的引入，系统在位形空间中的旋转对称性消失了，因此轨道角动量量子数，以及轨道磁量子数都不再能够成为系统的好量子数。

为了找到新的好量子数，我们必须寻找在这个体系中新的守恒量，而自旋轨道耦合项的非常简单的耦合形式引起了我们的关注，我们发现，尽管单独的轨道和自旋角动量都不再守恒，但是他们的总角动量 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ 却仍然是守恒量，这意味着系统在位形空间和自旋空间中进行同步转动时，仍然具有相应的对称性。

证明.

$$[\mathbf{j}, H] \propto [\mathbf{l} + \mathbf{s}, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = [\mathbf{l}, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] + [\mathbf{s}, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = \mathbf{e}_i [l_i, l_j] s_j + \mathbf{e}_i [s_i, s_j] l_j = i\hbar(\mathbf{l} \times \mathbf{s} + \mathbf{s} \times \mathbf{l}) = 0$$

□

另外，从物理图像上考虑，SOC 项的作用是使得自旋角动量和轨道角动量发生进动，这意味着其模长并不会发生变化，于是有对易关系

$$[\mathbf{l}^2, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = [\mathbf{s}^2, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = 0$$

这意味着 \mathbf{l}^2 仍然是系统的守恒量，从而我们可以确定在考虑到自旋轨道耦合以后，氢原子的完备力学量组变成了 (j^2, j_z, \mathbf{l}^2) 。我们取 \mathbf{l}^2 的本征态 Y_l^m ，若 $j_z = l_z + 1/2$ ，则本征态为 $Y_l^m |\uparrow\rangle$ ，若 $j_z = l_z - 1/2$ ，则本征态为 $Y_l^m |\downarrow\rangle$ 。我们需要考察 \mathbf{j}^2 这组本征态下的具体本征值，最终我们会验证得到， $\mathbf{j}^2 Y_l^m |s_z\rangle = j(j+1)\hbar^2 Y_l^m |s_z\rangle$

最后我们需要考虑的是在氢原子本征态中 $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ 的值。我们考虑对易子

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}, H \right] = \left[\frac{\partial}{\partial r}, -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right]$$

而接下来，可以得到

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial r}, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] &= -\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \right] \frac{\partial}{\partial r} = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \\ \left[\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} \right] &= \frac{\mathbf{l}^2}{2m} \left[\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r^2} \right] = -\frac{\mathbf{l}^2}{mr^3} \\ \left[\frac{\partial}{\partial r}, -\frac{e^2}{r} \right] &= \frac{e^2}{r^2} \end{aligned}$$

在对易子两边对氢原子本征态取平均可以得到

$$\frac{\hbar^2}{m} \left\langle \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle - \frac{l(l+1)\hbar^2}{m} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle + e^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \stackrel{!}{=} 0$$

从而有

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{m}{l(l+1)\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{m} \left\langle \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle + e^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right) = \frac{1}{l(l+1)} \left\langle \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle + \frac{1}{l(l+1)a_0} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$$

其中

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = \int_0^\infty \phi(r) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) r^2 dr = \int_0^\infty \phi(r) \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) dr = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} |\phi|^2 dr = \rho(r=0)$$

而对于 $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$ ，考虑使用 HF 定理

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = \frac{\partial E_n}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(-\frac{e^2}{2a_0 n^2} \right) = \frac{e^2}{a_0 n^3} \stackrel{!}{=} \left\langle \frac{\partial H}{\partial l} \right\rangle = \frac{(2l+1)\hbar^2}{2m} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$$

从而得到

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2m e^2}{a_0 n^3 (2l+1) \hbar^2} = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}$$

因此最后

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{l(l+1)} \rho(r=0) + \frac{1}{l(l+1)(l+1/2) a_0^3 n^3}$$

代入能级公式中，可以最终得到，在自旋轨道耦合效应下，谱线的自然劈裂为

$$\Delta E = E_+^{(1)} - E_-^{(1)} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} (2l+1) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} (2l+1) \left(\frac{1}{l(l+1)} \rho(r=0) + \frac{1}{l(l+1)(l+1/2) a_0^3 n^3} \right)$$

一般不考虑 s 波的造成的劈裂，于是最终

$$\Delta E = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{l(l+1) a_0^3 n^3}$$

如果系统变成类氢原子，则在推导的伊始便需要将核电荷数 Z 也引入，最终计算出的谱线劈裂为

$$\Delta E = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{l(l+1) a_0^3 n^3}$$

因此自旋轨道耦合效应在重核上效果更佳明显。

4.3 相对论修正

我们考虑一些另外更精细的修正。首先，在原子系统中，更精细地描述粒子的运动应当考虑相对论效应，这需要用到相对论量子力学。只做简单的考虑，我们可以视相对论效应只是微扰，氢原子的量子动力学仍然可以用 Schrodinger 方程，但是 Hamiltonian 需要考虑到相对论修正。

我们首先考虑经典力学情形。在经典相对论力学中，粒子的动能需要写成相对论形式，即

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - mc^2$$

在相对论语境下，这里的 m 是粒子的静质量。按照分析力学的要求，需要将其写成和动能有关的形式。相对论语境下的动能具有形式

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

相对论下的动能和能量关系为

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = E^2 = \frac{m^2 c^4}{1 - (v^2/c^2)^2}$$

从而有

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 = mc^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc^2} \right)^2} - 1 \right)$$

如果相对论作用可以视为微扰, 则 $\frac{p}{mc} \ll 1$, 将有

$$T = \frac{p^2}{mc^2} - \frac{p^4}{8m^3 c^2}$$

因此, 如果将相对论的修正考虑到一阶, 则 Hamiltonian 可以被写为

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \frac{p^4}{8m^3 c^2}$$

相对论一阶修正成为微扰项。于是

$$E_n^{(1)} = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle p^4 \rangle = -\frac{1}{8m^3 c^2} (p^2 |\psi\rangle)^\dagger \cdot p^2 |\psi\rangle$$

非微扰的 Schrodinger 方程为

$$\frac{p^2}{2m} |\psi\rangle - \frac{e^2}{r} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

因此有

$$p^2 |\psi\rangle = 2m \left(E + \frac{e^2}{r} \right) |\psi\rangle$$

从而

$$E_n^{(1)} = -\frac{1}{8m^3 c^2} \left\langle 2m \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \right\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \left(E + \frac{e^2}{r} \right)^2 \right\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + e^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right)$$

前面已经给出

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2me^2}{a_0 n^3 (2l+1) \hbar^2} = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}$$

而利用 Virial 定理可以得到

$$\langle V \rangle = -\left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle \stackrel{!}{=} 2E = -\frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} \Rightarrow \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{me^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{na_0}$$

因此最终可以得到

$$E_n^{(1)} = -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n e^2 \frac{1}{n^2 a_0} + e^4 \frac{1}{(l+1/2) a_0^2 n^3} \right) = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left(\frac{4n}{l+1/2} - 3 \right)$$

当然我们在这里直接使用了非简并微扰, 这是因为微扰 Hamiltonian 本身也是球对称的, 因此 l^2, l_z 仍然是守恒量, 因此 $|nlm\rangle$ 仍然是好量子态。

4.4 Zeeman 效应

在前面所讨论的氢原子体系中，我们都没有向氢原子中引入其他的相互作用。但我们已经注意到，自旋轨道耦合效应即是轨道运动引发的磁场和自旋磁矩耦合所导致的额外的相互作用。事实上，这样的相互作用自然也是在引入外磁场以后实现的。在引入外磁场以后，外磁场会同时与自旋磁矩和轨道磁矩发生耦合，从而产生一个额外的 Hamiltonian。由于此时涉及到自旋磁矩，因此自旋轨道耦合效应必须被考虑，总体的 Hamiltonian 可以被写为

$$H = H_0 + H_{SOC} + H_{Zeeman} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} - \frac{eB}{2m} (\mathbf{l} + 2\mathbf{s})$$

4.4.1 弱场 Zeeman 效应

当引入外磁场以后，原先我们所得到的角向与自旋部分的联合本征态不再包含 Zeeman 项。如果相比于自旋轨道耦合效应，外加的磁场很弱时，SOC 仍然起到主导作用，而 Zeeman 效应项则作为微扰存在，因此我们可以引用一阶微扰论，得到

$$E_n^{(1)} = \langle nljm_j | H_{Zeeman} | nljm_j \rangle = -\frac{eB}{2m} \langle nljm_j | \mathbf{l} + 2\mathbf{s} | nljm_j \rangle = -\frac{eB}{2m} \langle nljm_j | \mathbf{j} + \mathbf{s} | nljm_j \rangle$$

引入算符恒等式

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{l}$$

证明.

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}) + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{l} = \sigma_i \sigma_j l_j + \sigma_i l_i \sigma_j = (\sigma_i \sigma_j)(l_j + l_i) = ([\sigma_i, \sigma_j] + \{\sigma_i, \sigma_j\})(l_i + l_j) = 2\mathbf{l}$$

□

在算符恒等式两边取 SOC 本征态下的平均值，即可以得到

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle \cdot \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \langle \mathbf{l} \rangle$$

这里平均可以完成，是因为 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}$ 是这个量子态的本征态。这意味着在 SOC 本征态下，自旋的平均取值和轨道角动量一致，所有和轨道角动量正交的自旋分量平均后的结果为零。因此

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \langle \mathbf{l} \rangle + \frac{\hbar}{2} \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \left(\langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle + \frac{\hbar}{2} \right) \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$$

因此

$$\langle \mathbf{j} + \mathbf{s} \rangle = \left(1 + \frac{\hbar}{2 \langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle + \hbar} \right) \langle \mathbf{j} \rangle$$

从而可以得到

$$E_n^{(1)} = -\frac{eB}{2m} \left(1 + \frac{\hbar}{2 \langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle + \hbar} \right) \langle \mathbf{j} \rangle$$

这个能量形式显然应当与磁矩在磁场中的能量

$$E = -\frac{eB}{2m} g_j \langle \mathbf{j} \rangle = \mu_B g_j B m_j$$

可以得到 g 因子为

$$g_j = 1 + \frac{\hbar}{2\langle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \rangle + \hbar} = 1 + \frac{\hbar^2}{2\langle j^2 - l^2 - s^2 \rangle + \hbar^2} = 1 + \frac{1}{2[j(j+1) - l(l+1) - 3/4] + 1}$$

对于 1/2 自旋粒子体系来说, $j = l \pm \frac{1}{2}$, 因此最终各个能级的移动为

$$E_n^{(1)} = \mu_B B m_j \left(1 + \begin{cases} \frac{1}{2j} & (j = l + 1/2) \\ -\frac{1}{2(j+1)} & (j = l - 1/2) \end{cases} \right)$$

对于同一个总角量子数, 有 $2j + 1$ 个总磁量子数对应, 因此最终谱线会分裂成 $2j + 1$ 条, 能级之间的间隔则由 g 因子导致。如果不考虑自旋效应, 则 g 因子是恒定值, 此时的 Zeeman 劈裂都是均等能量的, 这被称为正常 Zeeman 效应。如果自旋耦合效应很强, 使得 g 因子明显偏离 1, 则能级出现不均等劈裂, 被称为反常 Zeeman 效应。

4.4.2 强场 Zeeman 效应

现在我们考虑外场很强的情形, 此时我们可以忽略掉自旋轨道耦合项, 于是 Hamiltonian 变为

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \frac{eB}{2m}(l + 2s)$$

此时, 由于自旋轨道耦合作用不被考虑, 因此 l_z, s_z 仍为系统的守恒量。因此由 Zeeman 效应所引发的能量移动为

$$E_n^{(1)} = -\frac{eB}{2m} \langle l_z + 2s_z \rangle = \frac{eB\hbar}{2m} (m_l + 2m_s)$$

这里 m_l 和 m_s 分别是轨道角动量和自旋角动量的磁量子数, 即磁量子数和自旋量子数。

4.5 Stark 效应

前面我们讨论了氢原子体系在外磁场情况下的能级劈裂。下面我们考虑向体系中引入匀强电场的结果。在下文中, 为了方便起见, 电场强度的记号我也会使用 E , 而能级能量一般会有角标标注其所属能级以及微扰阶数, 一般不至于混淆。

设我们向氢原子体系中引入了一个外电场, 我们以这个匀强电场的方向作为量子化 z 轴, 于是系统的 Hamiltonian 被改写为

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - eEz$$

在这里, 由于磁场不会和电子的自旋自由度有关, 因此我们在下面的讨论中将直接忽略自旋轨道耦合效应, 也就是说我们的讨论将只限制在位形空间中, 而不考虑自旋空间对系统的干涉。

我们直接使用一阶微扰, 得到

$$E_n^{(1)} = \langle nlm | -eEz | nlm \rangle = -eE \langle nlm | z | nlm \rangle$$

值得注意的是, 由于矩阵元具有奇宇称, 因此一旦跃迁矩阵元的跃迁前后初末两态具有相同的宇称, 那么跃迁矩阵元一定为 0, 因此这使得在引入外电场以后的一阶能量修正总是为 0, 因此我们需要考虑更高阶的微扰。

4.5.1 基态 Stark 效应

由于基态能级非简并，而激发态能级存在简并，因此我们首先考虑非简并的基态，然后再考虑激发态的情况。当然，在这里我们只会讨论第一激发态的四重简并情形，更高的激发态的矩阵维数太大，在这里写不下。

对于基态情形，我们自然可以直接引用二阶微扰的能级公式

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

但观察此方程形式，一方面它需要对所有的能量本征态进行求和，另一方面它不但要求对所有可解的束缚态求和，也包含了散射态的积分，因此在得到二阶能量修正时，一种更好的方法是利用一阶本征态修正的显式形式计算二阶能量修正。

对于基态 $n = 0, E_0^{(1)} = 0$ ，在坐标表象下，将有

$$(\hat{H}_0 - E_0^{(0)})\psi_{100}^{(1)} = (E_0^{(1)} - \hat{H}_1)\psi_{100}^{(0)}$$

由于 $\hat{H}_0 - E_0^{(0)}$ 和角向部分无关，因此我们可以预期 $\psi_{100}^{(1)} = \sum_{lm} f_{lm} Y_l^m$ ，并且

$$(\hat{H}_0 - E_0^{(0)}) \sum_{lm} f_{lm} Y_l^m = eEr \cos \theta \psi_{100}^{(0)} \propto Y_1^0$$

从而 $\psi_{100}^{(1)}$ 应当具有形式

$$\psi_{100}^{(1)} = f(r) \psi_{100}^{(0)} \cos \theta$$

代回一阶微扰修正方程 (这里省略了大量的具体计算与化简过程，详细过程请参见李涛老师的《量子力学》讲义相关内容)，最终可以得到

$$f(r) = \frac{Ea_0}{e} \left(\frac{r}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right)$$

从而

$$\psi_{100}^{(1)} = \frac{Ea_0}{e} \left(\frac{r}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) \psi_{100}^{(0)} \cos \theta$$

二阶能量修正可以通过二阶修正方程两边与 $|n^{(0)}\rangle$ 内积得到，保留到 $|n^{(1)}\rangle$ ，将有

$$\begin{aligned} E_{100}^{(2)} &= -eE \langle \psi_{100}^{(0)} | r \cos \theta | \psi_{100}^{(1)} \rangle = -eE \int r^2 dr d\Omega \cdot (e^{-r/a_0}) \cdot (r \cos \theta) \cdot \frac{Ea_0}{e} \left(\frac{r}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) e^{-r/a_0} \cos \theta \\ &= -\frac{9a_0}{4} E^2 \end{aligned}$$

这里不再展开具体的积分计算过程 (笔者没算)

系统由电场诱导的电偶极矩 $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ 的平均值有

$$\langle \mathbf{D} \rangle = -e \langle \mathbf{r} \rangle$$

由于本征态沿着 z 轴旋转对称，因此电偶极矩方向沿着 z 方向，并有

$$\langle D_z \rangle = -e \langle r \cos \theta \rangle = - \left\langle \frac{\partial eEr \cos \theta}{\partial E} \right\rangle = \frac{\partial E_{100}^{(2)}}{\partial E}$$

因此氢原子基态下在引入外电场以后, 诱导的电偶极矩为

$$D_z = -\frac{\partial E_{100}^{(2)}}{\partial E} = \frac{9a_0 E}{2}$$

而电极化率则为

$$\kappa = \frac{\partial}{\partial E} \langle D_z \rangle = \frac{9}{2} a_0^3$$

4.5.2 第一激发态 Stark 效应

下面我们考虑氢原子的第一激发态的能量修正。第一激发态有四重简并, 本征态分别为 $|200\rangle, |211\rangle, |210\rangle, |21\bar{1}\rangle$, 在简并微扰态下, 能量的一阶修正为

$$-eE \langle 2l'm' | r \cos \theta | 2lm \rangle c_k = E_2^{(1)} c_k$$

在这里总共有 16 个矩阵元, 为了实际计算, 我们必须要考虑对称性以简化矩阵元的计算。

氢原子的本征态具有空间反演对称以及绕 z 轴的旋转对称。根据在第二章的分析, 这两种对称操作算符在本征态上的作用为

$$\begin{aligned} \hat{I} |nlm\rangle &= (-1)^l |nlm\rangle \\ \hat{R}_z(\phi') |nlm\rangle &= e^{im\phi'} |nlm\rangle \end{aligned}$$

我们现在考虑跃迁矩阵元。首先我们考虑空间反演操作。由于 $\hat{P}(r \cos \theta) \hat{P}^{-1} = -r \cos \theta$, 从而有

$$\{\hat{P}, r \cos \theta\} = 0$$

有

$$\langle 2l'm' | \{\hat{P}, r \cos \theta\} | 2lm \rangle = ((-1)^{l'} + (-1)^l) \langle 2l'm' | r \cos \theta | 2lm \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

则矩阵元非零, 必须要求有

$$(-1)^{l'} + (-1)^l = 0$$

即只有在跃迁前后角量子数的奇偶性不同时, 跃迁矩阵元才有可能不为 0。

接下来, 考虑旋转操作, 由于系统绕着 z 轴具有旋转不变性, 因此

$$[\hat{R}_z(\phi'), r \cos \theta] = 0$$

于是

$$\langle 2l'm' | [\hat{R}_z(\phi'), r \cos \theta] | 2lm \rangle = (e^{im'\phi'} - e^{im\phi'}) \langle 2l'm' | r \cos \theta | 2lm \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

则矩阵元非零必须要求有

$$m' = m$$

这样一来, 十六个非零矩阵元中, 非零的只有 $\langle 200 | r \cos \theta | 210 \rangle$ 和 $\langle 210 | r \cos \theta | 200 \rangle$ 这两个, 并且这两个矩阵在 Hamiltonian 的 Hermitian 要求下应当是相等的。于是

$$\langle 200 | r \cos \theta | 210 \rangle = 3a_0$$

从而最后 Hamiltonian 矩阵的形式为

$$-3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

解此矩阵的本征系统，即可得到

$$E_2^{(1)} = \pm 2eEa_0$$

对应的微扰后本征态为 $|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle \pm |210\rangle)$ ，而另外的两个能级 $|211\rangle, |21\bar{1}\rangle$ 不受微扰干扰，因此此第一激发态在电场的作用下劈裂成了三个能级。

4.6 氢原子在时谐光场中的吸收光谱

实际上，氢原子总会处在自然光场之中，或者处在一些自然的辐射场中，这些场往往不是匀强的，而总是随着时间发生振荡。作为最简单的简谐振荡的光场形式，往往可以作为一般的光场变化的基本单元。因此我们有必要研究氢原子在时谐光场下的量子态演化行为。

如果一个量子系统的 Hamiltonian 不含时，根据线性叠加原理，系统处在某一量子态下的几率随时间的演化即为 $c_n(t) = c_n e^{iE_n t/\hbar}$ ，显然几率密度不随着时间变化，这意味着系统所处的量子态不会发生变化，也就是所谓的量子跃迁不会发生。

现在，如果我们向系统的 Hamiltonian 中引入一个含时微扰项 $H'(t)$ ，仍然设系统的态函数时间演化为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

将这个量子态形式代回到 Schrodinger 方程中，可以得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= i\hbar \sum_n e^{iE_n t/\hbar} \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} |n\rangle + E_n \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \\ &= i\hbar \sum_n e^{iE_n t/\hbar} \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} |+\rangle + \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \hat{H}_0 |n\rangle \\ &\stackrel{!}{=} (\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)) \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \end{aligned}$$

从而得到

$$i\hbar \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} |n\rangle = H' \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

两边用 $|m\rangle$ 内积，最终可以得到

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = \sum_n c_n(t) e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle m | H' | n \rangle \\ c_m|_{t=0} = \delta_{m,k} \end{cases}$$

这是在初态处在 $|k\rangle$ 时，各个量子态的叠加系数的时间演化。

作为零阶近似，我们可以认为 $c_m^{(0)} = \delta_{m,k}$ ，即最低阶的近似和在未施加含时微扰时一致，量子系统始终不发生跃迁。将零阶近似代入到叠加系数的演化方程中，可以得到一阶解形式为

$$c_m^{(1)}(t) = \delta_{m,k} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-i(E_k - E_m)t'/\hbar} \langle m|H'|k \rangle dt'$$

因此在 t 时刻，系统处在 $|m\rangle$ 量子态的几率为

$$P_m(t) = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-i(E_k - E_m)t'/\hbar} \langle m|H'|k \rangle dt' \right|^2$$

现在，我们将含时微扰的时谐形式 $H'(t) = H'e^{-i\omega t}$ ，则

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{\langle m|H'|k \rangle}{i\hbar} \int_0^t e^{-i(E_k - E_m)t'/\hbar} e^{-i\omega t'} dt' = \frac{\langle m|H'|k \rangle}{i\hbar} \frac{e^{i(E_k - E_m + \hbar\omega)t/\hbar} - 1}{(E_k - E_m + \hbar\omega)/\hbar}$$

从而得到

$$P_m(t) = \frac{|\langle m|H'|k \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2 [(E_k - E_m + \hbar\omega)t/2\hbar]}{(E_k - E_m + \hbar\omega)^2/\hbar^2}$$

考虑到一般在量子系统中的观测时间总是远远大于原子内部的时间尺度，因此我们考虑长时近似，则有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_m(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle m|H'|k \rangle|^2 \delta(E_k - E_m + \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|H'|k \rangle|^2 \cdot \delta((E_m - E_k) - \hbar\omega)$$

这个跃迁几率积累了相当长的时间，因此如果我们仅仅考虑跃迁速率的话，可以得到

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|H'|k \rangle|^2 \cdot \delta(E_m - E_k - \hbar\omega)$$

这里，矩阵元直接代表着从初态到末态的跃迁几率大小，而 delta 函数则意味着如果要从发生到指定能级的量子跃迁，那么时谐外场的频率必须要满足相应的共振频率条件。另一方面，即便满足了共振条件，能否发生量子态之间的跃迁也取决于跃迁矩阵元是否非零，而这是由系统的对称性所决定的。

例如，如果我们考察电偶极跃迁，则微扰 Hamiltonian 形式即为 $H' = -eEr \cos \theta \cos \omega t$ ，而跃迁能否发生，直接决定于跃迁矩阵元 $\langle n'l'm'|z|nlm \rangle$ 是否非零。我们在前面已经论证过，要使矩阵元非零，首先要保证 $l - l' \equiv 1$ 和 $m' = m$ ，更为完整的跃迁选择定则是

$$\begin{aligned} l' - l &= \pm 1 \\ j' - j &= 0, \pm 1 \\ m'_j - m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

即只有量子数满足这样的关系的两个量子态之间可以发生电偶极跃迁。

我们对部分跃迁选择定则加以证明。前面我们已经证明，在量子化轴方向上必须有 $\Delta m = 0$ ，接下来我们证明，在垂直于量子化轴平面上的两个正交方向上，对应的分量磁量子数必须有 $\Delta m = \pm 1$ 。我们需要用到的对易子是 $[l_z, x \pm iy] = \pm \hbar(x \pm iy)$ ，证明如下

证明.

$$[l_z, x \pm iy] = [l_z, x] \pm i[l_z, y] = [-yp_x, x] \pm i[xp_y, y] = i\hbar y \pm i(-i\hbar)x = \pm \hbar(x \pm iy)$$

□

于是，考察对易子作为两个氢原子本征态的矩阵元，可以得到的结果是

$$\langle n'l'm'|[l_z, x \pm iy]|nlm\rangle = (m' - m)\hbar \langle n'l'm'|x \pm iy|nlm\rangle \stackrel{!}{=} \pm\hbar \langle n'l'm'|x \pm iy|nlm\rangle$$

这意味着必须有

$$\Delta m = \pm 1$$

最后，如果我们希望考虑角量子数的选择定则关系，我们首先考虑这样的一个对易子 $[l^2, [l^2, \mathbf{r}]]$ 。对这个对易子的具体计算过程如下。首先我们指出

$$[l^2, r_i] = [l_j l_j, r_i] = l_j \epsilon_{jik} r_k + \epsilon_{jik} r_k l_j = i\hbar \epsilon_{jik} (l_j r_k + r_k l_j)$$

在此基础上我们直接展开对易子运算

$$\begin{aligned} [l^2, [l^2, \mathbf{r}]] &= i\hbar \mathbf{e}_i [l^2, [l^2, r_i]] = i\hbar \mathbf{e}_i [l^2, \epsilon_{jik} (l_j r_k + r_k l_j)] = i\hbar \mathbf{e}_i \epsilon_{jik} ([l^2, l_j r_k] + [l^2, r_k l_j]) \\ &= i\hbar \mathbf{e}_i \epsilon_{jik} (l_j [l^2, r_k] + [l^2, r_k] l_j) = -\hbar^2 \mathbf{e}_i \epsilon_{jik} (l_j \epsilon_{lkm} (l_l r_m + r_m l_l) + \epsilon_{lkm} (l_l r_m + r_m l_l) l_j) \\ &= -\hbar^2 \mathbf{e}_i \epsilon_{jik} \epsilon_{lkm} (l_j l_l r_m + l_j r_m l_l + l_l r_m l_j + r_m l_l l_j) \\ &= -\hbar^2 \mathbf{e}_i (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) (l_j l_l r_m + l_j r_m l_l + l_l r_m l_j + r_m l_l l_j) \\ &= -\hbar^2 \mathbf{e}_i [(l_j l_i r_j + l_j r_j l_i + l_i r_j l_j + r_j l_i l_j) - (l_j l_j r_i + l_j r_i l_j + l_j r_i l_j + r_i l_j l_j)] \\ &= -\hbar^2 [(2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})\mathbf{l} + \mathbf{e}_i l_j [l_i, r_j] + 2\mathbf{l}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}) + \mathbf{e}_i [r_j, l_i] l_j) - (2l^2 \mathbf{r} + \mathbf{e}_i [r_i, l_j] l_j + \mathbf{e}_i [l_j, r_i] l_j)] \end{aligned}$$

由于 $\mathbf{l} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{l} = 0$ ，因此最终将有

$$[l^2, [l^2, \mathbf{r}]] = 2\hbar^2 (l^2 \mathbf{r} + \mathbf{r} l^2)$$

将这个对易子作用在两个氢原子本征态的矩阵元上，并设 $l^2 |nlm\rangle = A\hbar^2 |nlm\rangle$, $l^2 |n'l'm'\rangle = A' |n'l'm'\rangle$ ，将有

$$\langle n'l'm'|[l^2, [l^2, \mathbf{r}]]|nlm\rangle = (A' - A)^2 \hbar^4 \langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle = 2\hbar^4 (A + A') \langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle$$

于是跃迁选择定则将要求

$$(A' - A)^2 = 2(A + A')$$

如果我们记 $\Delta A = A' - A$ ，将导出

$$(\Delta A)^2 - 2(\Delta A) + 4A = 0$$

这将解得

$$A' = 1 \pm \sqrt{1 + 4A}$$

代入 A, A' 的具体形式，可以得到

$$l'(l' + 1) = (l + 1)(l + 2) \text{ or } l(l - 1)$$

因此

$$\Delta l = \pm 1$$

光场的时间演化包含 $e^{i\omega t}$ 和 $e^{-i\omega t}$ 两种形式的波，分别对应氢原子系统在吸收了一个光子以后所发生的向上跃迁和向下跃迁两个过程，也就是所谓的受激吸收和受激辐射，跃迁几率为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2 E^2}{2\hbar} |\langle m|z|k \rangle|^2 \cdot \delta(E_m - E_k \mp \hbar\omega)$$

首先，这里所考虑的光场是只有在 z 方向偏振的单色光，如果我们认为光场是自然光，也就是说在所有方向上偏振都是等可能的，那么跃迁几率将有

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2 E^2 \langle \cos^2 \theta \rangle}{2\hbar} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2 \cdot \delta(E_m - E_k \mp \hbar\omega)$$

这里 $\langle \cos^2 \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3}$ ，因此跃迁几率为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2 E^2}{6\hbar} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2 \cdot \delta(E_m - E_k \mp \hbar\omega)$$

而同时，一般光场都不是单色光，而是具有一个频率分布 $\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} E^2(\omega)$ ，于是跃迁几率为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{\pi e^2}{6\hbar} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2 \cdot \int_0^\infty 8\pi \rho(\omega) \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2 \cdot \rho\left(\frac{E_m - E_k}{\hbar}\right)$$

一个问题是，如果仅仅有受激辐射和受激吸收，那么这二者总是具有相同的几率，但是统计物理学表示，平衡态粒子的分布几率总是满足 Boltzmann 分布，更高阶的量子电动力学指出，空腔中的电场也会发生自发涨落，最终的效果是即便在没有外电场的情况下，氢原子中体系也会发生自发辐射。而自发辐射的存在使得系统处在各个量子态的几率能够满足统计物理。我们下面唯象地给出自发辐射的跃迁几率。

我们假设有大量的氢原子系统，其中有 N_k 个粒子处在 k 态，有 N_m 个粒子处在 m 态 ($k < m$)，我们设自发辐射跃迁几率为 $A_{m \rightarrow k}$ ，则在平衡态将有

$$N_k B_{k \rightarrow m} \rho(\omega_{mk}) = N_m (B_{m \rightarrow k} \rho(\omega_{mk}) + A_{m \rightarrow k})$$

这里 $B_{k \rightarrow m} = B_{m \rightarrow k} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2$ ，因此，自发辐射系数为

$$A_{m \rightarrow k} = \frac{N_k}{N_m} B_{k \rightarrow m} \rho(\omega_{mk}) = (e^{\hbar\omega_{mk}/k_B T} - 1) B_{mk} \rho(\omega_{mk})$$

在高温极限下，能量密度将满足 Rayleigh-Jeans 公式，则 $\rho(\omega_{mk}) = \frac{\omega_{mk}^2}{\pi^2 c^2} k_B T$ ，于是在高温近似下可以得到

$$A_{mk} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot \frac{\omega_{mk}^2}{\pi^2 c^2} k_B T \cdot B_{mk} = \frac{4e^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar^2 c^3} |\langle m|\mathbf{r}|k \rangle|^2$$

第五章 氦原子专题

5.1 关联二体系统

与氢原子不同的是，氦原子体系变成了三体问题。在固定了中央原子核的自由度以后，两个电子仍然存在相互作用。和氢原子相比，由于电子全同性以及电子的关联作用的存在，使得氦原子的能级系统要远远地比氢原子复杂。本节将着重讨论以上由电子全同性原理带来的交换关联效应，以及电子之间库仑相互作用对能级结构造成的修正。

氦原子体系的 Hamiltonian 为

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \equiv H_1 + H_2 + H'$$

5.1.1 全同性原理与电子的交换统计规律

我们首先不考虑相互作用的部分，即先引入所谓的独立电子近似，假设电子与电子之间没有相互作用。在此时，双电子系统的量子态将由于全同性原理而变得相对复杂。

在经典物理中由于不存在非局域性和任何不确定关系，我们完全可以实时追踪构成多体系统的任何一个粒子的详细力学量信息，并因此对所有粒子加以区分。但对于一个同时具有非局域性和不确定关系的量子系统，这种对单个粒子的追踪是无法成立的，我们从波函数中所能提取的信息总是这两个粒子的信息总和，却无法将其中各个粒子的部分独立开来。这意味着，如果我们试图将系统中两个粒子的自由度完全调换，在经典物理中，这种调换操作直接将体系从一种状态改造成了另一种状态，但是在量子体系下却是完全没有差别的，因为两个粒子是完全等效的。

在三维空间中，交换操作不造成体系的可观测状态的改变，在波函数上的反应就是几率幅仍然保持不变，以二体系统为例，用波函数的语言表述即为

$$|\psi(q_1, q_2)| = |\psi(q_2, q_1)|$$

因此在交换前后，二体系统波函数仅仅相差一个相位的变化。如果我们考察的空间是三维空间，这个交换操作 \hat{P} 将会满足 $\hat{P}^2 = I$ ，其所导致的结果是一次交换操作对波函数的作用只有两种可能，用波函数的语言写为

$$\psi(q_2, q_1) = \pm \psi(q_1, q_2)$$

其中，交换后波函数是否变号，取决于所研究的全同粒子具有何种交换统计规律，在我们后面的讨论中，这是由各个粒子的自旋自由度所决定的。从结论上讲，一切半奇数自旋的粒子在交换操作后，波函数都会改变负号，称这种半奇数自旋的例子为所谓的 Fermion。而所有的整数的自旋粒子在交换操作前后，波函数负号不会改变，称之为所谓的 Boson。

对于我们所讨论的双电子系统，作为 $1/2$ 自旋的代表，电子服从 Fermion 交换统计规律。因此我们要求描述双电子系统的波函数，应当总是具有对两个电子自由度的交换反对称形式。只有当构成了交换反对称形式，才是一个符合物理的结果。一旦给出的波函数缺少这种对称性，我们就必须思考相应的物理过程，使得这样的波函数得以反对称化。

5.1.2 交换关联效应

由于自旋空间中的算符并没有进入此时的氦原子的 Hamiltonian $H = H_1 + H_2$ 中，因此我们可以认为此时双电子系统的坐标空间和自旋空间是分立的。即双电子系统的波函数可以被写为

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_{z1}, s_{z2})$$

A. 坐标空间上的交换关联效应

首先，我们只考虑坐标空间，此时我们认为在自旋空间上两个电子取到了相同的自旋。在独立电子近似成立的条件下，Hamiltonian 由两个电子各个部分的 Hamiltonian 无耦合地线性组合而成，因此我们总是可以先认定波函数可以被分离变量为 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ ，而两个分离变量部分则总是满足各自的定态 Schrodinger 方程。事实上，这意味着在独立电子近似成立的时候，二电子系统的波函数空间变成了两个单电子波函数空间的简单张量积，两个单电子波函数空间互不干涉。

在两个粒子的单粒子空间中，我们可以用定态 Schrodinger 方程 $H_i\psi_n^{(i)}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n^{(i)}\psi_n^{(i)}(\mathbf{r}_i)$ 来得到各自的系统。于是在二体空间中，能级结构就变成了 $E_{n_1+n_2} = \varepsilon_{n_1}^{(1)} + \varepsilon_{n_2}^{(2)}$ ，或者更清晰地，应当写为

$$E_N = \sum_{n_1+n_2=N} \varepsilon_{n_1}^{(1)} + \varepsilon_{n_2}^{(2)}$$

而对应的本征系统，在此时可以先被暂时写为 $\psi_{n_1+n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1}^{(1)}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}^{(2)}(\mathbf{r}_2)$ ，由于事实上可以通过自变量位矢的下角标来确定粒子，所以以后对于波函数的刻画我们省略上角标的粒子指标，即

$$\psi_{n_1+n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$$

这个本征态显然是一个不物理的结果，因为它并不能将粒子的全同性表现出来。同样的一个不物理的本征态是

$$\psi_{n_2+n_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)$$

它和前一个本征态的差别在于两个粒子所处着的单粒子本征态正好相反。但我们注意到一个事实，由于两个粒子具有全同性，因此两个粒子谁处在 n_1 能级，谁处在 n_2 能级，具体的分配细节是不起到任何物理效果的，即这两个本征态事实上所描述的应当完全是同一个量子态，这种关系要远远比两个量子态简并还要紧密。因此，为了将这两个量子态的等价性体现出来，我们将这两个量子态等权叠加为

$$\psi_{n_1, n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + P_{12}) \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$$

这里，正负号取正取负，分别对应着将其对称化和反对称化。如果不考虑自旋的情形下，对称化的结果就对应着 Boson 系统，反对称化的结果就对应着 Fermion 系统。

从这样的空间波函数，我们可以直接考察一些两个粒子在位置关系上的结果，例如，一旦我们试图使得两个粒子在空间上占据相同的位置，即 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ 时，我们会发现，对于反对称化波函数，这意味着

$$\psi^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r})\psi_{n_2}(\mathbf{r}) - \psi_{n_1}(\mathbf{r})\psi_{n_2}(\mathbf{r})) = 0$$

而对于对称化波函数，将有

$$\psi^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r})\psi_{n_2}(\mathbf{r}) + \psi_{n_1}(\mathbf{r})\psi_{n_2}(\mathbf{r})) = \sqrt{2}\psi_{n_1}(\mathbf{r})\psi_{n_2}(\mathbf{r})$$

可以发现，这意味着对于反对称化的空间波函数，两个粒子占据相同的空间位置的几率为零，即在需要对空间波函数进行反对称化时，两个粒子不可能占据相同的空间位置。而对称化空间波函数中，两个粒子占据相同的空间位置几率反而是经典图像（即不考虑全同性原理，也不需要空间波函数进行对称化操作）时的 2 倍。因此从物理直观上可以发现，对于交换对称情形，两个粒子趋向于相互靠近，而对于交换反对称情形，两个粒子则趋向于相互远离。

为了更定量地窥见这种互相远离和互相靠近的趋势，我们先不考虑氦原子中的电子，而只考虑两个自由粒子，则两个粒子的单态分别为

$$\psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}$$

因此双粒子的对称化结果为

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \pm P_{12}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2}$$

如果我们采用质心-相对坐标系，即令 $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$, $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ ，则有

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \pm P_{12}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

这里粒子间的相对分布几率为 $|e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}|$ 是一个常数，也就意味着两个电子之间此时没有相互作用的关联。下面我们继续简化上面的式子，当我们交换两个粒子的时候，也就相当于将空间坐标的角标进行了调换，因此有 $P_{12}\mathbf{r} = -\mathbf{r}$, $P_{12}\mathbf{R} = \mathbf{R}$ ，因此，对于反对称化情形，将有

$$\psi^A(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2i}{\sqrt{2}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

如果我们考察其径向分布几率，则

$$\begin{aligned} P^A(r) &= r^2 \int d\Omega \cdot |\phi^A(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 = r^2 \int d\Omega \cdot \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2i}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \right|^2 \\ &= \frac{4\pi r^2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\pi/2} \sin^2(kr \cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{4\pi r^2}{(2\pi\hbar)^3} \left(1 - \frac{\sin kr}{kr} \right) \end{aligned}$$

而如果是对称化情形，则对应的对称化波函数为

$$\psi^S(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{\sqrt{2}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

径向分布几率为

$$P^S(r) = \frac{4\pi r^2}{(2\pi\hbar)^3} \left(1 + \frac{\sin kr}{kr}\right)$$

当两个粒子相互靠近时，即有 $r \rightarrow 0$ ，此时 $P^S(0) = 2, P^A(r) = 0$ ，这也符合我们前面所讨论的结果。在 r 逐渐增大后，对称化波函数的径向分布几率迅速下降，而反对称化则迅速上升。一般我们称这种由于全同性关系导致的 Fermion 的分布几率在近距离时的下降称之为**交换空穴效应**。

B. 自旋空间的对称反称化，自旋单态与自旋三态

接下来我们考察自旋空间的行为。对于电子来说，作为自旋 1/2 的粒子，它在自旋空间中只有两种本征态的取值，分别是自旋向上 $|\uparrow\rangle$ 和自旋向下 $|\downarrow\rangle$ ，用波函数的写法可以写为 $\chi_{\uparrow}(i)$ 和 $\chi_{\downarrow}(i)$ ，这里 $i = 1, 2$ 代表选取的自旋旋量的第 i 分量。

在无关联的情况下，二电子的自旋空间也可以是为两个电子自旋空间的张量积空间，因此我们可以将他们组合成 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ 四种非对称化形式。和前面的讨论一样，由于全同性的要求，后面两种本征态事实上应当是同一种基矢，他们的对称反称化组合为 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle)$

因此，二电子自旋空间的对称化本征态有三种 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ ，反对称基矢有一种 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ 。由于二电子系统的总波函数反对称的要求，若电子处在自旋三态，那么他们的空间波函数应当是反对称的，此时正如我们前面所讨论的，两个电子在空间上将会趋向于远离，因此从物理图像上，他们的库仑相互作用能量会相应地减小。而若电子处在自旋单态，那么他们的空间波函数应当是对称地，此时两个电子在空间上会趋向于靠近，相应地库仑相互作用能量会被放大。如果不考虑这种库仑相互作用，自旋单态和自旋三态显然不会造成能级上的效果，这是因为自旋部分并不体现在体系的 Hamiltonian 上。但如果我们考虑相互作用，我们就会发现单态和三态的能量不再简并，自旋空间的部分影响到了能级的位置。我们在这一部分仅给出图像上的考虑，在后面的部分我们会更细致地讨论电子交换作用造成的能量修正。

对于一般的无关联二体系统，总的二体波函数将会是由坐标空间波函数和自旋空间波函数张量积得到。所处能级由坐标空间确定，在特定能级上的坐标空间波函数由所处能级之和为此能级的两个单态做对称化或者反对称化得到。自旋空间波函数不会影响能级的位置，但是会提供相应的能级简并。自旋空间的对称性与反对称性由坐标空间所确定的对称性与反对称性决定。对于二电子系统，两种空间内的对称反称性相反，以使得电子的总波函数具有交换反对称的统计规律。

5.1.3 相互作用弱关联效应

我们总结一下我们到目前为时的讨论结果。我们首先忽略了电子间的相互作用，做了独立电子近似。在这种情况下，无论是电子的坐标空间还是自旋空间，总会可以分解成每个单电子空间的张量积。因此这时候，无论是系统的空间波函数还是自旋波函数，总是可以先表示成两个电子的单体波函数的张量积。但是如果仅仅是这样，是不满足全同性原理的。为了达成全同性原理，我们注意到有些互为交换对称和交换反对称的本征态，他们事实上具有相同的物理。因此我们需要做的，就是将这些具有相同物理的本征态重新组合，组合成满足全同性原理所要求的交换对称和交换反对称的部分。这样经过对称反称化的空间波函数和自旋波函数，就可以再通过张量积，连接成无相互作用系统的总波函数。而通过张量积所连接的空间和自旋两部分，需要保证总体波函数具有

电子的交换反对称性质，即交换对称的空间波函数应当与交换反对称的自旋波函数做张量积，交换反对称的空间波函数则只能与交换对称部分的波函数做张量积。同时，我们也注意到各个总体本征波函数的能级只是由空间部分所决定，由于 Hamiltonian 与自旋无关，因此不同的自旋空间波函数选取仅仅是提供了在同一个能级上的简并。[这意味着在考虑了自旋以后总是将系统的简并度大大提升。](#)

下面，我们将要引入电子之间的相互作用关联。这种关联是二体的，它将打破两个单电子 Hilbert 空间的界限，我们不再能够只从单电子的 Hilbert 空间讨论其中的力学量。为此，我们必须首先重新考察自旋三态和单态，使得它们能够和一些自旋空间上的二体算符产生关联。

A. 自旋单态和自旋三态的总角动量

我们首先定义一个最基本的二体算符。定义二体系统的总角动量为 $\mathbf{S} = \mathbf{s}^{(1)} + \mathbf{s}^{(2)}$ ，显然它也是具有角动量的基本对易关系 $[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$ 。因此同样地有 $[S^2, S_i] = 0$ 成立。为了后面讨论方便，我们以 z 轴为量子化轴方向，并且尝试用 S^2 和 S_z 去作用到二电子的自旋量子态上。

首先，四个非对称的量子态显然都是 S_z 的本征态，因为 $S_z = s_z^{(1)} + s_z^{(2)}$ ，两个空间所作用的部分最终都是单电子态的本征态。更为细致的，我们有

$$S_z |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\uparrow\rangle \quad S_z |\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar |\downarrow\downarrow\rangle \quad S_z |\uparrow\downarrow\rangle = 0 \quad S_z |\downarrow\uparrow\rangle = 0$$

接下来，我们用总角动量模平方去作用。

$$\begin{aligned} S^2 |\uparrow\uparrow\rangle &= (\mathbf{s}^{(1)} + \mathbf{s}^{(2)})^2 |\uparrow\uparrow\rangle = ((s^{(1)})^2 + (s^{(2)})^2 + 2\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}) |\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\uparrow\rangle + 2(s_x^{(1)} \cdot s_x^{(2)} + s_y^{(1)} \cdot s_y^{(2)} + s_z^{(1)} \cdot s_z^{(2)}) |\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\uparrow\rangle + 2 \cdot \frac{\hbar^2}{4} \left[\left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 + \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 + \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 \right] \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar^2}{2} (|\downarrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle) = 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^2 |\downarrow\downarrow\rangle &= (\mathbf{s}^{(1)} + \mathbf{s}^{(2)})^2 |\downarrow\downarrow\rangle = ((s^{(1)})^2 + (s^{(2)})^2 + 2\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}) |\downarrow\downarrow\rangle \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\downarrow\downarrow\rangle + 2(s_x^{(1)} \cdot s_x^{(2)} + s_y^{(1)} \cdot s_y^{(2)} + s_z^{(1)} \cdot s_z^{(2)}) |\downarrow\downarrow\rangle \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\downarrow\downarrow\rangle + 2 \cdot \frac{\hbar^2}{4} \left[\left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 + \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 + \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right]_{\otimes}^2 \right] \\ &= \frac{3\hbar^2}{2} |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{\hbar^2}{2} (|\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) = 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S^2 |\uparrow\downarrow\rangle &= (\mathbf{s}^{(1)} + \mathbf{s}^{(2)})^2 |\uparrow\downarrow\rangle = ((s^{(1)})^2 + (s^{(2)})^2 + 2\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}) |\uparrow\downarrow\rangle \\
&= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle + 2(s_x^{(1)} \cdot s_x^{(2)} + s_y^{(1)} \cdot s_y^{(2)} + s_z^{(1)} \cdot s_z^{(2)}) |\uparrow\downarrow\rangle \\
&= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle \\
&\quad + 2 \cdot \frac{\hbar^2}{4} \left[\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \\
&= \frac{3\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle + \frac{\hbar^2}{2} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) = \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle \\
S^2 |\downarrow\uparrow\rangle &= \hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle
\end{aligned}$$

由此，我们可以得到对称化自旋态在 S^2 下作用的结果

$$\begin{aligned}
S^2 |\uparrow\uparrow\rangle &= 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \\
S^2 |\downarrow\downarrow\rangle &= 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \\
S^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &= 2\hbar^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\
S^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) &= 0
\end{aligned}$$

如果我们仍然认为作为总角动量的本征态，本征值应当具有 $S^2 = S(S+1)\hbar^2$ 的形式的话，那么对于三个对称化基矢，总角量子数为 $S = 1$ ，它们的磁量子数则分别为 $M = -1, 0, 1$ 。而自旋单态的总角量子数为 $S = 0$ ，总磁量子数为 $M = 0$ 。基于这个原因，我们以后将三个自旋三态记为 $|11\rangle, |1\bar{1}\rangle, |10\rangle$ ，自旋单态记为 $|00\rangle$ 。

这四个基矢是自旋空间中的客观测量 S^2, S_z 的共同本征态。我们注意到， $S^2 = \frac{3\hbar^2}{2} + 2\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}$ ，因此这四个基矢也同样是算符 $\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}$ 的本征态。这个算符在讨论电子自旋的交换作用时显得格外重要。

我们格外注意自旋单态的结果，因为它的行为和经典图像完全不同。如果我们假设自旋是一个矢量，那么在自旋单态下，两个粒子的自旋在任意方向上的分量都是相反的，这是和经典图像相同的。在 s_z 表象下我们可以给出自旋单态的形式为

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle)$$

事实上可以证明，在任意方向 \mathbf{e}_n 上，自旋单态都具有形式

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle)$$

因此在自旋单态下，如果我们考察某两个方向上自旋矢量的关联 $C = \langle 00 | (\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_{n_1}) (\mathbf{s}^{(2)} \cdot \mathbf{e}_{n_2}) | 00 \rangle$ ，将有

$$C = \langle 00 | (\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_{n_1}) [(\mathbf{s} - \mathbf{s}^{(1)}) \cdot \mathbf{e}_{n_2}] | 00 \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \langle 00 | \mathbf{e}_{n_1} \cdot \mathbf{e}_{n_2} + i\boldsymbol{\sigma} \times (\mathbf{e}_{n_1} \cdot \mathbf{e}_{n_2}) | 00 \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \mathbf{e}_{n_1} \cdot \mathbf{e}_{n_2}$$

这个式子给出在 $\mathbf{e}_{n_1}, \mathbf{e}_{n_2}$ 两个方向上自旋矢量的关联。如果我们在同一个方向上观测这两个自旋矢量，无论是在哪个方向，自旋的关联总是两个自旋值模长的乘积，也就是两个自旋在任何方向上

都总是会取到他们的模长。这是在经典矢量中无法想象的事情，因为对于经典的矢量，在某一方向上取到了其模长，那么在其他方向上只能是这个模长乘以夹角的余弦值。这因此也意味着，自旋单态不能视为是经典自旋的反平行在全部方向上的平均。事实上，用经典的方式考虑关联，则任意两个观测方向上的关联函数为

$$C = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cdot \langle n, -n | (\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_{n_1}) \cdot (\mathbf{s}^{(2)} \cdot \mathbf{e}_{n_2}) | n, -n \rangle = \frac{1}{4\pi} \left(-\frac{\hbar^2}{4} \right) \int d\Omega \cdot (\mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_{n_1}) (\mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_{n_2}) = -\frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{4} \mathbf{e}_{n_1} \cdot \mathbf{e}_{n_2}$$

B. Heisenberg 交换相互作用

下面我们正式考虑引入电子之间相互作用的结果。我们仍然需要假设相互作用 H' 非常弱，总是可以被视为微扰，此时本征态的零阶修正仍然具有非纠缠的张量积表示。设两个电子的单粒子态取到第 m, n 能级，因此其空间波函数的对称形式和反对称形式分别为

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle_1 \otimes |n\rangle_2 + |n\rangle_1 \otimes |m\rangle_2) \quad |A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle_1 \otimes |n\rangle_2 - |n\rangle_1 \otimes |m\rangle_2)$$

如果进行一阶微扰修正，则能量的一阶修正为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \begin{cases} \langle S | H' | S \rangle & (S = 0) \\ \langle A | H' | A \rangle & (S = 1) \end{cases} \\ &= \frac{1}{2} ((\langle m|_1 \otimes \langle n|_2 \pm \langle n|_1 \otimes \langle m|_2) H' (|m\rangle_1 \otimes |n\rangle_2 \pm |n\rangle_1 \otimes |m\rangle_2)) \end{aligned}$$

我们在坐标表象下写出，即有

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2} \left(\int \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) H' \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 + \int \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) H' \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \right) \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \left(\int \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) H' \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 + \int \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) H' \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \right) \end{aligned}$$

前两项，两个电子各自在跃迁矩阵元前后总是占据相同的能级，被称为库仑积分。后两项，两个电子各自在跃迁矩阵元前后占据了不同的能级，被称为交换积分。为了更好地表述这两个名词的含义，我们考虑氦原子体系。在氦原子体系下， $H' = \frac{e^2}{r_{12}}$ ，因此我们有

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2} \left(\int \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 + \int \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \right) \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \left(\int \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 + \int \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \right) \\ &= \int \rho_m(\mathbf{r}_1) \rho_n(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 \pm \int \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

第一项即为电荷密度之间的库仑相互作用，为库仑积分，记为 C 。第二项为两个电子交换密度 $\rho_{mn} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2)$ 之间的库仑相互作用，称之为交换积分。也因此我们发现，当自旋部分取为三态和单态时，能量的一阶修正值是不同的，因此此时虽然自旋没有进入到 Hamiltonian 中，但是由于电子间的相互作用关联，使得量子态的自旋部分干涉了空间部分的选择而，从而导致能级出现劈裂。总的能级为

$$E = E_0 + C \pm J$$

注意这里取正号为自旋单态，取负号为自旋三态。

既然是占据了不同的自旋量子态导致系统的能级有所不同，那么自然地我们可以将自旋交换作用写进系统的 Hamiltonian 中。我们将注意到，在自旋三态上， $\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)} = \frac{\hbar^2}{4}$ ，在自旋单态上， $\mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)} = -\frac{3\hbar^2}{4}$ ，因此 $\pm 1 = -\frac{1}{2} - \frac{2}{\hbar^2} \mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}$ 。从而我们有

$$E = E_0 + C - \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\hbar^2} \mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)} \right) J = E_0 + C - \frac{1}{2} J - 2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

因此，体系的总能量和自旋的依赖关系可以用下面这个只与自旋有关的 Hamiltonian 来表达

$$H = E_0 + C - \frac{1}{2} J - 2J \mathbf{s}^{(1)} \cdot \mathbf{s}^{(2)}$$

这个 Hamiltonian 只与自旋部分有关，可以代表两个粒子之间的交换作用带来的能级效应，称之为 Heisenburg 交换作用

在我们所讨论的体系中，由于交叠积分 $J > 0$ ，因此两个自旋将会倾向于同向排列，这种交换作用是铁磁性的。

对于弱关联体系，Heisenburg 交换作用总是铁磁性质的。但如果关联作用很强，使得库仑相互作用成为主导项，而动能项反而变成了微扰，那么体系可能出现反铁磁相互作用。

5.2 角动量一般理论

在对于氢原子体系的讨论中，我们注意到在电子之间具有弱关联的情形下，两个电子自旋空间之间的纠缠将起到有效的物理效应，直接影响了系统的能级，因此只有用二体算符描述时，才能获得更有效的物理信息。在二电子系统中，我们研究的二体算符是系统的总自旋算符 \mathbf{S} ，这个算符在二电子系统中是守恒的。我们已经提到，总自旋算符是一种角动量，具有角动量的代数关系。我们前面已经发现，在角动量代数关系下，系统的角动量本征态总是有一系列共同的特性，例如角动量模长和其分量的量子化关系无论是对于总自旋还是单粒子自旋都是一致的。本节我们将讨论作为一个最一般的角动量所具有的模长和分量之间的代数关系，以及如何用单粒子角动量本征态得到总角动量本征态。

5.2.1 一般角动量的代数理论与量子数

我们认为，作为最一般的角动量，只需要满足如下最基本的对易关系

$$[j_i, j_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} j_k$$

这个基本对易式意味着如下几个事实。角动量本身是一个矢量算符，它的三个分量算符彼此间都不互相对易，任意交换次序的两次对角动量两个方向上的测量，都会相差出一个第三个分量上的测量结果。

从这个最基本关系式，所能得到的另外一个重要结果是

$$[j^2, j_i] = 0$$

这意味着，角动量的各个分量之间虽然并不互相对易，但是总角动量的模平方却和各个分量之间对易。也就是说，角动量的模平方是一个标量算符，事实上它的定义是 $j^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2$ ，从经典物理的意义上也可以理解其标量属性。

为了讨论的方便，按照一般的标准，我们首先选取 z 方向作为量子化轴方向，即我们选取角动量的 z 表象作为以后的讨论表象，此时由于角动量模平方和 z 分量可以被同时测量，因此我们可以找到它们的共同本征态。设这样的本征态被标记为 $|\lambda m\rangle$ ，其中

$$j^2 |\lambda m\rangle = \lambda \hbar^2 |\lambda m\rangle \quad j_z |\lambda m\rangle = m \hbar |\lambda m\rangle$$

我们注意到这样的一个事实，在这个本征态下对角动量模平方和角动量 z 分量的模平方分别取平均，可以得到如下结果

$$\langle j^2 \rangle = \langle j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 \rangle \geq \langle j_z^2 \rangle$$

这便意味着在共同本征态下，对角动量模平方和角动量 z 分量的测量结果，总是应当满足

$$\boxed{\lambda \geq m^2} \quad (5.1)$$

考虑到我们一般总是先能确定角动量的模长，因此我们首先假设我们已知角动量的模长，即在确定了 λ 的情况下，总是有 $m^2 \leq \lambda$ 。

接下来，我们引入这样的两个算符 $j_{\pm} = j_x \pm i j_y$ ，这两个算符和我们目前所讨论的两个算符 j^2, j_z 之间，可以验证具有如下的对易关系

$$\begin{aligned} [j^2, j_{\pm}] &= 0 \\ [j_z, j_{\pm}] &= \pm \hbar j_{\pm} \end{aligned}$$

我们考察这组算符作用在角动量本征态上的效果。对于 $j_{\pm} |\lambda m\rangle$ ，分别用 j^2, j_z 作用，则有

$$\begin{aligned} j^2(j_{\pm} |\lambda m\rangle) &= j_{\pm} j^2 |\lambda m\rangle = \lambda \hbar^2 (j_{\pm} |\lambda m\rangle) \\ j_z(j_{\pm} |\lambda m\rangle) &= (j_{\pm} j_z \pm \hbar j_{\pm}) |\lambda m\rangle = (m \pm 1) \hbar (j_{\pm} |\lambda m\rangle) \end{aligned}$$

从以上两个式子可以得到的结论是：在经过 j_{\pm} 作用后的 $|\lambda m\rangle$ 仍然是角动量模平方和角动量 z 分量的共同本征态，即仍然可以用 $|\lambda m\rangle$ 来标记。此时，角动量模平方的测量结果保持不变，但是角动量的 z 分量随着两个算符的作用分别上升和下降了一个 \hbar 的数值。因此我们有

$$\boxed{j_{\pm} |\lambda m\rangle \propto |\lambda, m \pm 1\rangle} \quad (5.2)$$

我们称 j_{\pm} 为所谓的**升降算符**

联合升降算符的作用结果 (5.2) 和两个量子数之间的约束关系 (5.1)，我们不得不接受一个事实。当假设角量子数的最大取值为 $m_{max} = j$ 时，再作用一次升算符，必须有

$$j_+ |\lambda j\rangle = 0$$

进一步的结论是

$$\langle \lambda j | j_- j_+ | \lambda j \rangle = 0$$

现在我们关注 $j_- j_+$ 的算符表达

$$\langle \lambda j | j_- j_+ | \lambda j \rangle = \langle \lambda j | (j_x - i j_y)(j_x + i j_y) | \lambda j \rangle = \langle \lambda j | j_x^2 + j_y^2 + i[j_x, j_y] | \lambda j \rangle = \langle \lambda j | j^2 - j_z^2 - \hbar j_z | \lambda j \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

因此我们可以得到

$$\lambda\hbar^2 - j^2\hbar^2 - j\hbar^2 = 0$$

也就意味着

$$\lambda = j(j+1) \quad (5.3)$$

就目前而言，这个式子还不能给出任何有意义的结论，因为我们并没有限制 j 本身的取值特性。所以我们回过头来，考察另一端的限制条件。同样是联合升降算符的作用结果 (5.2) 和约束关系 (5.1)，我们不得不接受另外一个事实。当假设角量子数的最小取值为 $m_{min} = j'$ 时，将有

$$j_- |\lambda j'\rangle = 0$$

和升算符作用时类似的讨论，我们进行如下运算

$$\langle \lambda j' | j_+ j_- | \lambda j' \rangle = \langle \lambda j' | (j_x + i j_y)(j_x - i j_y) | \lambda j' \rangle = \langle \lambda j' | j_x^2 + j_y^2 - i[j_x, j_y] | \lambda j' \rangle = \langle \lambda j' | j^2 - j_z^2 + \hbar j_z | \lambda j' \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

于是这意味着

$$\lambda = j'(j' - 1) \quad (5.4)$$

联合在磁量子数上限和下限所导出的角量子数的限制条件，我们可以得知，角动量模平方的本征值和最大最小磁量子数之间，应当满足

$$j(j+1) = j'(j'-1)$$

这个方程所能告知我们的信息是

$$j = -j'$$

而我们知道磁量子数之间可以通过升降算符连接，但每次升降的结果会让磁量子数提升一个整数值，这意味着 $j - j' = 2j \in \mathbb{Z}$ 。这是一个很强的约束：首先，它告诉我们，角动量的模长从此不再能够任意取值，它的本征值必须能够写成一个整数或者半整数的 $j(j+1)\hbar^2$ 形式。而在取定了某个合规的模长以后，它的 z 分量对应的磁量子数被量子化限制为 $-j, -j+1, \dots, j-1, j+1$ 。为了方便起见，我们以磁量子数的最大取值作为角量子数 j ，于是角动量模平方和角动量 z 分量的共同本征态可以被写为

$$j^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle \quad j_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle$$

并且要求

$$j \in \frac{\mathbb{Z}}{2} \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

回过头来，我们再次强调，上面的角动量本征系统以及本征系统给出的量子数的取值范围，仅仅利用了角动量最基本的分量之间不对易的对易关系式。

最后，在 z 表象下，我们尝试给出 j_x, j_y 对本征态的作用结果。首先，根据前面的推导结果，我们可以得到

$$\begin{aligned} \langle jm | j_- j_+ | jm \rangle &= \langle jm | j^2 - j_z^2 - \hbar j_z | jm \rangle = [j(j+1) - m(m+1)]\hbar^2 \\ \langle jm | j_+ j_- | jm \rangle &= \langle jm | j^2 - j_z^2 + \hbar j_z | jm \rangle = [j(j+1) - m(m-1)]\hbar^2 \end{aligned}$$

我们应当注意到的事实是， j_{\pm} 是 Non-Hermitian 的，有 $j_{\pm}^{\dagger} = j_{\mp}$ ，因此

$$\langle jm | j_- j_+ | jm \rangle = |j_+ |jm\rangle|^2 = [j(j+1) - m(m+1)]\hbar^2$$

从而有

$$j_+ |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar |j, m+1\rangle$$

类似地, 对于降算符, 有

$$\langle jm|j_+j_-|jm\rangle = |j_-|jm\rangle|^2 \stackrel{!}{=} [j(j+1) - (m-1)m]\hbar^2$$

因此有 $j_-|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\hbar |j, m-1\rangle$ 。注意这里作用结果事实上可以相差一个平庸的相因子, 这里直接取了实函数的结果。基于此, 我们就可以给出 $j_x = \frac{1}{2}(j_+ + j_-)$, $j_y = \frac{1}{2i}(j_+ - j_-)$ 作用在 j^2, j_z 共同本征态上的结果。

$$\begin{aligned} j_x |jm\rangle &= \frac{\hbar}{2} \left(\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \right) \\ j_y |jm\rangle &= \frac{\hbar}{2i} \left(\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \right) \end{aligned}$$

5.2.2 角动量的耦合

A. 角动量耦合的一般理论与量子数的取值

设在两个 Hilbert 空间 $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$ 中分别定义各自的一种角动量算符 $\mathbf{j}^{(1)}, \mathbf{j}^{(2)}$ 。比如说这两个 Hilbert 空间可以取为某个粒子的坐标空间和自旋空间, 于是这两个角动量就是这个粒子的轨道角动量和自旋角动量。也可以将这两个 Hilbert 空间取为两个不同粒子所属空间, 于是这两个角动量可以是两个粒子各自的总角动量。由于两个算符定义在不同的 Hilbert 空间上, 因此我们要求对这两个角动量的测量是互不干涉的, 即有

$$[j_i^{(1)}, j_j^{(2)}] = 0$$

我们定义这两个角动量之和为 $\mathbf{j} = \mathbf{j}^{(1)} + \mathbf{j}^{(2)}$, 总角动量 \mathbf{j} 随之成为了一个二体算符, 它同时作用于两个角动量所处的 Hilbert 空间 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \otimes \mathcal{L}_2$ 。

不论是 $\mathbf{j}^{(1)}, \mathbf{j}^{(2)}$ 还是 \mathbf{j} , 既然是角动量, 那么它们的模平方都与自己的 z 分量是对易的, 因此在各自所定义的空间中, 都可以视为由它们的共同本征态张成的完备空间, 即有 $\mathcal{L}_1 = \text{Span}(|j_1, m_1\rangle), \mathcal{L}_2 = \text{Span}(|j_2, m_2\rangle), \mathcal{L} = \text{Span}(|j, m\rangle)$ 。然而由于 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \otimes \mathcal{L}_2$, 因此同时有 $\mathcal{L} = \text{Span}(|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle)$ 。因此, 对于 \mathcal{L} , 我们得到了两套表象, 分别是由两个空间的基矢张量积得到的表象, 和直接由总角动量本征态得到的表象, 我们分别称之为**非耦合表象**和**耦合表象**。这两种表象之间相差的表象变换系数, 即是我们将要讨论的 Clebsch-Gordan 系数, 简称 **CG 系数**。

下面我们考察耦合的总角动量的两个量子数的取值范围。首先可以肯定的一点, 作为角动量的量子数, 一定也要满足上一部分我们给出的结论, 即 $j \in \mathbb{Z}/2, m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ 。我们现在假定参与耦合的两个角动量的角量子数分别为 j_1, j_2 , 我们设想系统正处在 $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$ 中, 即 $j_z^{(1)} = j_1\hbar, j_z^{(2)} = j_2\hbar$, 那么在这个态下, 一定有

$$j_z |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle = (j_z^{(1)} + j_z^{(2)}) |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle = (j_1 + j_2)\hbar |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

因此, 总角动量的磁量子数最大取值为 $j_1 + j_2$, 所以这同时也应当是角量子数的允许取值之一。但由于在任何角量子数下, $j_1 + j_2$ 都应当是最大的磁量子数, 因此 $j_1 + j_2$ 同时也是最大的角量子数,

即 $j \leq j_1 + j_2$. 从直观上理解, 可以认为这个状态两个角动量正处于完全的正平行状态, 因此叠加的后果是分量态的直接相加。

但是总角动量角量子数的最小取值是一个不好确定的结果, 因为我们很难界定两个角动量反平行时系统所处的本征态。我们用另一个角度来确定, 我们知道 $\mathcal{L} = \text{Span}(|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle) = \text{Span}(|j, m\rangle)$, 两种表象张成同一个空间, 因此这两种表象所对应的基矢数目首先是相同的, 因为这才能保证张成的两个空间维数相同。在非耦合表象下, 给定了两个角动量的模长后, 子空间的维数为 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, 而耦合表象下, 张成的维数为 $\sum_j (2j + 1)$, 应当有

$$\sum_j (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

现在唯一的问题是, 求和的总角动量角量子数允许取到哪些数值。

为此, 我们再考虑总角动量为 $m = j_1 + j_2 - 1$ 的本征态, 在非耦合表象下, 这包括

$$|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle \quad |j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

使得他们线性组合, 可以组成的耦合表象中的本征态也只有两种, 即为

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$$

因此我们注意到, 允许的总角动量量子数彼此之间只能相差整数, 这是因为 $|j_1 + j_2 - 1/2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ 的存在是不被磁量子数最大取值和磁量子数的升降步长所允许的。

既然我们已经知道角量子数之间也只能相差整数, 那么我们就可以设总角量子数的最小值为 j_{min} , 它将使得下面的等式成立

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

也就是说

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = (j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{min}^2$$

可以最终解的

$$j_{min} = \pm |j_1 - j_2|$$

但是我们注意到 $\langle j^2 \rangle = j(j + 1)\hbar^2 \geq 0$, 因此 $j_{min} \geq 0$, 从而我们有 $j_{min} = |j_1 - j_2|$ 。

到此, 我们得到了耦合角动量的角量子数的允许取值。若角量子数为 j_1, j_2 的两个角动量 $j^{(1)}, j^{(2)}$ 耦合出总角动量 j , 那么它的角量子数的允许取值为

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$$

每个角量子数下的磁量子数的允许取值和一般角动量的规则一致。

B. 耦合与非耦合表象变换, CG 系数

下面我们考虑两个表象之间的表象变换。在确定了 j_1, j_2 的子空间中, 全部非耦合表象下的基底应当遍历所有的磁量子数, 因此我们可以将耦合表象下的基矢量在非耦合表象下做如下展开

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2 = -j_1, -j_2}^{j_1, j_2} C_{m_1, m_2}^{j, m} |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$$

中间的展开系数即为 CG 系数。在我们这里的记法中, j, m 共同构成了行指标, m_1, m_2 共同构成了列指标。作为一个么正变换, CG 系数一定满足行列的正交归一, 即有

$$\sum_{m_1, m_2} (C_{jm}^{m_1, m_2})^* C_{m_1 m_2}^{j', m'} = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

$$\sum_{j, m} (C_{m_1 m_2}^{jm})^* C_{j m}^{m'_1 m'_2} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

CG 系数的计算一般可以从最大的角量子数出发, 逐渐递推到角量子数减小的量子态。在 $j = j_1 + j_2$ 的量子态下, 我们首先有

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

我们自然可以依次作用下降算符, 得到在 $j = j_1 + j_2$ 子空间中所有的非耦合表象 $|j_1 + j_2, m\rangle$ 。

对于角量子数 $j = j_1 + j_2 - 1$ 的子空间, 我们同样首先考察磁量子数最大的分量态。我们注意到

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = C_{j_1, j_2 - 1}^{j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1} |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle + C_{j_1 - 1, j_2}^{j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1} |j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

而同时, 我们已经在 $j = j_1 + j_2$ 的子空间中求得了

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = C_{j_1, j_2 - 1}^{j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1} |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle + C_{j_1 - 1, j_2}^{j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1} |j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$$

因此, 根据两个表象下基矢的正交性, 我们就可以给出 $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ 的展开式。同样作用降算符就可以得到在 $j = j_1 + j_2 - 1$ 子空间中所有基矢 $|j_1 + j_2 - 1, m\rangle$ 的展开形式。这个过程可以往下不断即兴, 从而得到所有耦合基矢在非耦合表象下的展开式, 这样就得到了所有的 CG 系数。

事实上, 一个重要的结论是大多数 CG 系数为 0, 只有 $m_1 + m_2 = m$ 的 CG 系数是非零的。我们给出如下证明。

$$\begin{aligned} j_z |jm\rangle &= m\hbar |jm\rangle = m\hbar \sum_{m_1=-j_1, m_2=-j_2}^{j_1, j_2} C_{m_1 m_2}^{jm} |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \\ &\stackrel{!}{=} (j_z^{(1)} + j_z^{(2)}) \sum_{m_1=-j_1, m_2=-j_2}^{j_1, j_2} C_{m_1 m_2}^{jm} |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1=-j_1, m_2=-j_2}^{j_1, j_2} (m_1 + m_2) \hbar C_{m_1 m_2}^{jm} |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

对比系数即可发现

$$(m - m_1 - m_2) C_{m_1 m_2}^{jm} = 0$$

从而

$$C_{m_1 m_2}^{jm} \propto \delta_{m_1 + m_2, m}$$

在氢原子中, 利用变分原理对基态能量进行估计, 是一种更能体现物理图像且精确度可以更高的近似方法。从变分原理中可以导出很多有益的结果。本篇 Note 我们将给出变分原理的基本思想以及在变分形式下的 Schrodinger 方程, 再利用变分原理对氢原子的基态能级给出一个近似。最后我们尝试用变分方法导出另一种名为自洽场的近似方法。

5.3 变分原理与变分近似

5.3.1 变分原理的基本思想与 Schrodinger 方程的变分形式

从 Griffiths 的《Introduction to Quantum Mechanics》上来看，变分原理对于基态能量的近似，来自于对于“基态”一词的深刻洞见。所谓的基态，就是具有最低能量的量子态。所以对于任何给定的量子态，总是有

$$E_{gs} \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

当且仅当 $|\psi\rangle = |GS\rangle$ 时取等。因此，从原理上来讲，我们想要找到基态能量，只需要遍历 Hilbert 空间中所有的量子态，只要搜索到基态，那么它所对应的能量就是基态能量。

这个原理看上去没有用到所谓的变分，但实际上，变分的过程隐藏在对于 $|\psi\rangle$ 的搜索中。事实上，既然取等条件是量子态取到了基态，这也就意味着基态能量，事实上就是对于这样的变分能量的 $E[|\psi\rangle] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ 的最小值。而使得变分能量达到极小值的量子态 $|\psi\rangle$ 一定是能量定态，这是基态的候选。因此，系统的基态 $|GS\rangle$ 一定能够使得 $\delta E[|\psi\rangle] = 0$ 。我们来证明这件事

证明.

$$\begin{aligned} \delta E[|\psi\rangle] &= \delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \cdot \delta (\langle \psi | H | \psi \rangle) + \langle \psi | H | \psi \rangle \cdot \delta \left(\frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \cdot ([\delta \langle \psi |] H | \psi \rangle + \langle \psi | H [\delta | \psi \rangle]) - \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \cdot \frac{[\delta \langle \psi |] | \psi \rangle + \langle \psi | [\delta | \psi \rangle]}{\langle \psi | \psi \rangle} \end{aligned}$$

首先，若 $|\psi\rangle = |GS\rangle$ ，则 $H |GS\rangle = E_0 |GS\rangle$ ，于是我们有

$$\delta E[|\psi\rangle] \Big|_{|\psi\rangle=|GS\rangle} = ([\delta \langle GS |] E_0 |GS\rangle + \langle GS | E_0 [\delta |GS\rangle]) - E_0 \cdot [\delta \langle \psi |] | \psi \rangle + \langle \psi | [\delta | \psi \rangle] = 0$$

□

此外，如果量子态可以使得体系的能量变分为 0，那么这个量子态一定是系统的能量定态之一

证明. 若 $\delta E[|\psi\rangle] = 0$ ，则

$$\begin{aligned} \delta E[|\psi\rangle] &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \cdot ([\delta \langle \psi |] H | \psi \rangle + \langle \psi | H [\delta | \psi \rangle]) - \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \cdot \frac{[\delta \langle \psi |] | \psi \rangle + \langle \psi | [\delta | \psi \rangle]}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} ([\delta \langle \psi |] H | \psi \rangle + \langle \psi | H [\delta | \psi \rangle] - E[|\psi\rangle] ([\delta \langle \psi |] | \psi \rangle + \langle \psi | [\delta | \psi \rangle])) \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} ([\delta \langle \psi |] (H - E[|\psi\rangle]) | \psi \rangle + \langle \psi | (H - E[|\psi\rangle]) [\delta | \psi \rangle]) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

由于是对任意变分 $\delta | \psi \rangle$ 都成立，因此只有 $H | \psi \rangle = E | \psi \rangle$ 满足条件。

□

在变分处理中，我们一般会根据系统的物理情景，给出适当的依赖于某些参量的量子态模型 $|\psi(\lambda)\rangle$ 。这个量子态模型往往是根据实际的物理来选择的，具有一定的任意性，却也可以不断接近系统的真实物理。通过变分寻找能量极小值的过程，就是在寻找适当的参数取值，使得能量变分达到极小值。这个能量的变分极小值，就可以视为是系统基态能量的一个近似。

事实上，一般形式的定态 Schrodinger 方程总是可以从下列变分原理中得到

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\mathbf{q} = 0$$

这是因为我们如果对 ψ^* 变分，那么就有

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\mathbf{q} = \int \delta \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\mathbf{q} = 0$$

由于变分的任意性，会直接要求 $\hat{H}\psi = E\psi$

5.3.2 自洽场方法

自洽场方法可以由变分法推导得出，它的基本思想是将每个电子都视为在原子核以及其余电子气所构成的自洽场中运动，从而可以写出一个单体方程。自洽场方程的导出，需要假设变分波函数具有粒子间无关联的形式。在这里我们进一步假设忽略掉电子之间的交换关联¹。我们考虑一般的多电子体系，变分波函数取为单体波函数的张量积形式

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_Z(\mathbf{r}_Z)$$

系统的 Hamiltonian 包含单体部分和二体部分，写为

$$H = \sum_{i=1}^Z H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

我们假设构成变分波函数的各个单体波函数都是归一的，则变分能量将满足

$$E[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)] = \sum_{i=1}^Z \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dV_i dV_j$$

$$\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 dV_i = 1$$

下面我们需要对变分能量做变分，注意需要在归一约束下进行，因此我们必须引入 Lagrange 乘子来提供约束信息。波函数的变分将使得如下等式成立

$$\delta E[\psi] - \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \delta \left(\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 dV_i \right) = 0$$

我们可以仅仅对 ϕ_i^* 的部分做变分，于是有

$$\begin{aligned} \delta E[\psi] &= \sum_{i=1}^Z \int \delta [\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \delta [\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dV_i dV_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta [\phi_j^*(\mathbf{r}_j)] \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dV_i dV_j \\ &= \sum_{i=1}^Z \int \delta [\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i + \sum_{i \neq j} \iint \delta [\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dV_i dV_j \\ \delta \left(\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 dV_i \right) &= \int \delta [\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i \end{aligned}$$

¹考虑电子之间关联的方法参考 Landau 《Quantum Mechanics(Non-relativity)》第 69 节以及曾谨言《量子力学 Vol.II》4.5 节

因此变分等式变为

$$\sum_{i=1}^Z \int \delta[\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i + \sum_{i \neq j} \iint \delta[\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dV_i dV_j = \sum_{i=1} \varepsilon_i \int \delta[\phi_i^*(\mathbf{r}_i)] \phi_i(\mathbf{r}_i) dV_i$$

最后，由于变分 $\delta[\phi_i^*(\mathbf{r}_i)]$ 是以任意方式进行的，因此对任何 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ 都成立，对任意 \mathbf{r}_i 上的取值也都成立。因此脱去对 i 的求和以及对 \mathbf{r}_i 的积分，可以得到

$$\left(H_i + \sum_{j \neq i} \int \rho_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_j \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i)$$

这里 Lagrange 乘子变成了一个具有能量量纲的量。此方程被称为 Hartree 自洽场方程，可以通过迭代的方法逐步自洽，得到求解。

在氢原子系统中，Hartree 自洽场方程就变成了二体形式，即

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} - \frac{2e^2}{r_i^2} + \int \rho_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{12}} dV_j \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad i, j = 1, 2$$

另外，系统的总能量近似应当为

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \rho_i(\mathbf{r}_i) \rho_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}}$$

这里之所以不是各个单粒子能量的直接加和，是因为二体相互作用在每个粒子的自洽近似中都出现了，在加和时应当把多出现的扣除。

这个方法使用的是单粒子波函数的直接张量积进行的，相当于我们没有考虑到粒子之间的交换关联效应。一种更合理的近似方法是将变分波函数取为对称化后的无关联系统波函数，在那里可以导出更加精确的所谓的 Fock 自洽场方程，这里先暂时不表。

第六章 规范与相位

在量子力学中，在大量的地方都出现了相位不定性，这些相位往往被认为是不存在更深层次的物理而不被加以讨论。但事实上，我们注意到相位在不同规范下的选择，在某些运算下却和规范的选择无关，这将会体现出一些可观测的物理效应。本章中，我们主要对相位和规范选取在量子系统中的作用以及产生的效应做部分梳理。

6.1 几种规范不变的相关因子

6.1.1 绕数

我们已经知道，波函数相差一个相位因子，在局域不会影响任何可观测的物理效应。因为真正影响系统的物理的是波函数的模长。但是我们考察波函数的相位在一个闭合回路上的累积，由于波函数必须是单值的，因此一定有

$$\oint_L \nabla(\arg \psi(\mathbf{r})) d\mathbf{l} = 2\pi k$$

其中 $k \in \mathbb{Z}$ 被称为波函数相位的绕数。我们注意到，如果绕数非零且由回路 L 所围成的区域是单连通的，就意味着波函数相位在回路 L 围成的区域中有一个奇点，回到波函数上就意味着波函数在这个区域内有一个零点。波函数是否具有零点是具有可观测物理效应的。

另一方面，假设我们重新选取了一个规范，使得 $\psi'(\mathbf{r}) = e^{i\chi(\mathbf{r})}\psi(\mathbf{r})$ ，则

$$\oint \nabla(\arg \psi') d\mathbf{l} = \oint \nabla(\arg \psi) d\mathbf{l} + \oint \nabla\chi(\mathbf{r}) d\mathbf{l}$$

由于积分回路是定义的，并且规范变换相因子在空间中应当是定义良好的，因此 $\oint \nabla\chi d\mathbf{l} = 0$ ，从而在改变相位规范以后，波函数的绕数不发生变化。我们称相位的绕数是波函数规范不变的相关因子。

6.1.2 通量

在 Hilbert 空间中的一个具体表象中，设系统的本征态为 $|\lambda\rangle$ ，这里假设是连续谱。定义任意算符矩阵元的连乘积为

$$P_C = \oint_L \langle \lambda | A | \lambda + d\lambda \rangle$$

此时, 若改变规范, 则 $|\lambda'\rangle = e^{i\phi(\lambda)} |\lambda\rangle$, 在连乘积中, 由于每个基矢量都既是跃迁末态也是下一个跃迁的初态, 因此总体的相位保持不变, 因此 $\Phi = \arg P_c$ 在任意规范下保持不变, 被称为规范不变的通量。

通量的规范不变性在经典电磁理论中我们也可以窥见一隅。在那时我们知道, 同一个电场可以有不同规范所定义的标矢势。如果对已经选定的标矢势 ϕ, \mathbf{A} 做一个规范变换

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi$$

此时电磁通量 $\Phi = \oint dx_\mu \cdot A_\mu(x_\mu)$ 却是仍然保持不变的,

在描述一个经典电磁系统时, 我们既可以使用场来描述, 也可以使用势来描述, 两者是等价的。但是在量子系统中, 由于内在的非局域性, 使得我们无法再用局域的场来描述电磁系统, 而必须选用可以延展到非局域化的势来描述系统。

6.2 带电粒子在电磁场中的运动

6.2.1 最小耦合方案

带电粒子在电磁场中运动时, 其 Hamiltonian 可以被写为

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

在正则量子化方案下, 将正则动量 p 改用算符表示, 于是我们可以得到电磁场中的 Scrodinger 方程为

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) \psi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi$$

下面, 我们进行规范变换

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi$$

为了保证在新的规范下仍然满足 Schrodinger 方程, 在不引起可观测量物理后果的前提下, 波函数也同样进行了相应的规范变换, 引入了一个相因子, 即 $\psi' = e^{i\varphi} \psi$ 。我们期望在新的规范下, 有

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi' \right) \psi' = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}' \right)^2 \psi'$$

我们将规范变换的结果展开, 则

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi' \right) \psi' = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e \left(\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) \right) e^{i\varphi} \psi = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) e^{i\varphi} \psi - \left(\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{e}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) e^{i\varphi} \psi$$

如果我们取波函数的相位变化为 $\varphi = \frac{e\chi}{\hbar c}$, 那么

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi' \right) \psi' = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) e^{i\varphi} \psi$$

同时, 右侧空间部分也可以得到

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}' \right)^2 \psi' = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 e^{i\varphi} \psi$$

从而回到原始规范下的 Schrodinger 方程

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) \psi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi$$

在更为现代的物理学中，上面的论述一般是反过来进行的，也就是说如果先要求 Schrodinger 方程在相位规范变换 $\psi' = e^{e\chi/\hbar c} \psi$ 下保持不变，那么粒子必须要偶尔和一个规范场，将 Schrodinger 方程中的时空微分改为协变形式。这种耦合方案被称为**最小耦合方案**。

在这样的波函数形式下，我们同样考察其几率守恒性质。原始 Schrodinger 方程及其复共轭有

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) \psi &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi \\ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right) \psi^* &= \frac{1}{2m} \left(i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi^* \end{aligned}$$

于是我们可以得到

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[\psi^* \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi - \psi \left(i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi^* \right] = \frac{-i\hbar}{2m} \nabla \cdot \left(\psi^* \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi - \psi \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi^* \right)$$

由此可以看出，在有电磁场情形下的几率流密度为

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} \left[\psi^* \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi - \psi \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi^* \right] = \frac{1}{2m} (\psi^* \mathbf{p} \psi - \psi \mathbf{p} \psi^*) - \frac{e}{mc} \rho \mathbf{A}$$

第一项为顺磁流，第二项为抗磁流。

顺磁流部分，自然可以和往常一样写成是相位的梯度，于是

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} \rho \nabla \arg \psi - \frac{e}{mc} \rho \mathbf{A} = \frac{\hbar}{m} \rho \left(\nabla \arg \psi - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \right)$$

从而 $\nabla \arg \psi - \frac{e}{mc} \mathbf{A}$ 也被称为是规范不变的相位梯度。

6.2.2 AB 效应

从 AB 效应实验中可以看出，非局域的势将会产生可观测的物理效应。如果我们考察电子的双缝干涉实验，但是在双缝中央的很小的区域内添加一个局域的磁场，在区域外磁场为零，但是磁矢势不为零。经过两条缝的路径分别为 Γ_1, Γ_2 。我们可以选取一个规范，使得在路径 Γ_2 上总是有 $\mathbf{A}|_{\Gamma_2} = 0$ ，而在路径 Γ_1 上则应当有

$$\mathbf{A} \Big|_{\Gamma_1} = \nabla \chi$$

于是沿着 Γ_1 从缝到干涉场点对磁矢势积分，将有

$$\int_{\Gamma_1} \nabla \chi = \Phi$$

从而到达场点时， Γ_1 上的路径多出了一个 $\frac{e\Phi}{\hbar c}$ 的相位。这个多出来的相位将直接造成在观测屏上的条纹移动，成为一个可观测的物理后果。

6.3 无相互作用的二维电子气 Landau 能级

无相互作用的二维电子气模型中，在有外磁场的情形下，每个单电子的 Hamiltonian 具有形式

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

我们设电子气的区域为边长为 L_x, L_y 的矩形区域。

6.3.1 Landau 规范

在 Landau Gauge 下， $A_x = -By, A_y = A_z = 0$ ，于是

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{e}{c} By \right)^2 + p_y^2 \right]$$

注意到， $[p_x, H] = 0$ ，因此

$$\psi(x, y) = e^{ip_x x / \hbar} \phi(y) \quad p_x = \frac{2\pi}{L_x} \cdot n \hbar$$

将此本征函数形式代入，可以得到在 y 方向上满足的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi(y) + \frac{1}{2m} \left(p_x - \frac{e}{c} By \right)^2 \phi(y) = E \phi(y)$$

这是一个一维位移振子形式，势函数可以配方得到

$$V(y) = \frac{1}{2} m \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 \left(y - \frac{cp_x}{eB} \right)^2$$

等效于一个频率为 $\omega = \frac{eB}{mc}$ 的振子，因此本征系统为

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \psi_n(x, y) = e^{i2\pi n / L_x} e^{-\alpha^2 y^2 / 2} H_n(y)$$

物理图像上，在 Landau 规范下， x 方向是一个自由平面波， y 方向是一个谐振子形式的衰减。

接下来考察简并度。作为一个谐振子，自然要求其谐振中心要保持在考察的区域内，也就是 $\frac{cp_x}{eB} \leq L_y$ ，即 $p_x \leq \frac{eBL_y}{c}$ 。而由于每一个 p_x 的间隔为 $\frac{2\pi\hbar}{L_x}$ ，因此简并度为

$$f = \frac{eBL_y/c}{2\pi\hbar/L_x} = \frac{BL_x L_y}{2\pi\hbar c/e} = \frac{\Phi}{hc/e} = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

这里 $\Phi_0 = \frac{hc}{e}$ 为磁通量子。

6.3.2 对称规范

在对称规范下， $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$ ，此时代入 Hamiltonian 中，可以得到

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{l} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)$$

使磁场垂直于二维电子气平面，则电子轨道角动量 z 分量成为守恒量，系统的波函数将具有形式

$$\psi = R(\rho)e^{im\phi}$$

将这个波函数形式代入到 Hamiltonian 中，可以得到径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{m^2 \hbar^2}{2\mu \rho^2} + \frac{eB}{2\mu} m \hbar + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} \rho^2 = 0$$

从这里往后为了不混淆磁量子数和电子质量，将后者改用 μ 。定义电子的回旋频率为 $\omega_L = \frac{eB}{2\mu c}$ ，则求解此径向方程，截断条件为

$$E = (2n_\rho + |m| + m + 1)\hbar\omega_L = (2n + 1)\hbar\omega_L$$

这和 Landau 规范下的结果是一致的。

最低 Landau 能级 LLL 量子态要求 $n_\rho = 0, m \leq 0$ ，则

$$\psi_{LLL} \propto \rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\alpha^2 \rho^2 / 2}$$

我们可以给出其径向分布几率

$$|\psi_{LLL}|^2 \rho = \rho^{2|m|+1} e^{-\alpha^2 \rho^2}$$

其最可几半径取在径向分布概率微分为 0 的位置，得到

$$\rho_{max}^2 = (|m| + 1/2) \frac{\hbar}{\mu\omega_L}$$

可以发现若干简并的 LLL 量子态的最可几半径等间隔分布。并且我们可以进一步发现

$$\pi \Delta \rho_{max}^2 = \frac{\pi \hbar}{\mu\omega_L} = \hbar \Phi_0$$

即相邻的两个简并的 LLL 态中间恰好允许一个磁通量子穿过。

6.4 超导的唯象描述与宏观量子现象

描述超导体主要使用 London 方程

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{m}{n_s e^2} \frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= -c \nabla \times \left(\frac{m}{n_s e^2} \mathbf{j}_s \right) \end{aligned}$$

使用 London 规范 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ，则两个方程统一为

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}$$

如果这两个式子做环路积分，可以得到

$$\Phi = -\frac{mc}{n_s e^2} \oint \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{l}$$

也就是说超导电流环也感受到了局域化磁场所带来的非局域磁通。

另一方面，我们注意到如果是电磁场中带电粒子的几率流密度，则有

$$j = -\frac{e}{2m}(\psi^* p \psi - \psi p \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \rho \mathbf{A}$$

现在将几率密度改为超导电子密度，并且假设波函数具有量子刚性，顺磁电流的贡献与零场时一致，那么几率流密度立刻变成了超导电流密度，尺度从微观放大到宏观。

第七章 散射理论

本章将梳理散射理论的两种导出方式，以及相应的近似方法。我们着眼目标从本征系统转换到了散射截面的计算，我们将给出远场下的散射波形式，引出散射截面的定义，并从 Green 函数和分波法两种方式给出散射截面的不同计算路径，以及在这些路径下允许引入的近似方法

7.1 散射形式与散射问题的计算目标

一般的三维空间散射，总是从一个入射平面波 ψ_{in} 出发，经过了一个散射势场 $V(\mathbf{r})$ ，得到了一个散射波分量 ψ_{sc} 。当然，整体的空间波函数由于非局域性的原因，我们需要将这两部分整体考虑，即 $\psi(\mathbf{r}) = \psi_{in}(\mathbf{r}) + \psi_{sc}(\mathbf{r})$ 。这里所写的形式是不严格的，因为事实上我在假定入射波和出射波是互不纠缠的。在后面我会介绍这在远场非前向散射中是可以被接受的。

我们在这里只分析有心势场以及弹性散射情形。有心势场下，散射势总是可以写为 $V(r)$ ，在弹性散射下，入射粒子不会和散射体交换能量（遗留问题：弹性散射在本文的推导中起到了何种作用？）。此时，入射粒子我们用一个沿着 z 方向的平面波 e^{ikz} 所描写，而远场经过散射作用的粒子就可以用一个球面波来描写 $\frac{e^{ikr}}{r}$ 。因此在远场条件 $r \gg a$ 下（ a 为散射势的有效力程），经过散射的波函数总是具有渐进形式

$$\psi \sim e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

注意看，这种形式我们直接将波函数的渐进形式写成了入射波函数 $\psi_{in} = e^{ikz}$ 和出射波函数 $\psi_{sc} = \frac{e^{ikr}}{r}$ 的线性叠加，而没有两种波的干涉项。这是因为我们考虑的区域是远场位置，此时入射波和出射波在空间上，只要在有限角度 θ 上都能得以充分分离，因此我们无需考虑二者的干涉效应。那么显然这种效应在所谓的前向散射，也就是 $\theta = 0$ 的角度上是做不到的，因为在这个方向上两种波总是混合在一起。

下面我们考虑微分散射截面。微分散射截面从定义上是单位入射粒子流密度在单位时间内散射到立体角 Ω 为中心的单位立体角范围内的几率，这相当于计算在单位立体角 $d\Omega$ 出射的粒子在入射时所占据的束流面积，计算公式为

$$\sigma(\Omega) = \frac{1}{j_{in}} \frac{dn}{d\Omega}$$

这里 j_{in} 是入射粒子流密度， dn 是单位时间内通过单位立体角的粒子数。

此时，入射波和出射波的粒子数密度分别为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{in} &= -\mathbf{e}_z \frac{i\hbar}{2m} \left(e^{-ikz} \frac{\partial}{\partial z} e^{ikz} - e^{ikz} \frac{\partial}{\partial z} e^{-ikz} \right) = \frac{\hbar k}{m} \mathbf{e}_z \\ \mathbf{j}_{sc} &= \mathbf{e}_r \frac{-i\hbar}{2m} \left(f^*(\theta) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) - f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f^*(\theta) \frac{e^{-ikr}}{r} \right) \right) = \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(\theta)|^2}{r} \end{aligned}$$

因此可以得到

$$\sigma(\Omega) = \frac{1}{j_{in}} \frac{j_{sc} r^2 d\Omega}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

因此为了求得散射截面，我们只需要通过适当的方法，将散射波函数凑成球面波的形式，并找到对应的散射振幅。

7.2 分波法

在远场区域的解形式将作为我们的边界条件，我们首先考察中场区域，在这个区域里，已经超过了散射势的作用区域，但是球坐标所引发的离心势仍然不是可以忽略的。此时波函数的径向方程为

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = -k^2 u \quad u = rR(r)$$

此时径向方程的解为

$$R_l(r) \sim h_l^{(1)}(kr)$$

于是散射波函数应当具有形式

$$\begin{aligned} \psi_{sc} &= \sum_l C_{l0} h_l^{(1)}(kr) Y_l^0(\theta, \phi) = \sum_l C_{l0} h_l^{(1)}(kr) \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) = \sum_l k i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} a_l h_l^{(1)}(kr) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \\ &= k \sum_l i^l (2l+1) a_l h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta) \end{aligned}$$

入射波可以用球面波展开为

$$\psi_{in} = e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_l i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta)$$

因此最终波函数可写为

$$\psi = \sum_l i^l (2l+1) \left(j_l(kr) + i k a_l h_l^{(1)}(kr) \right) P_l(\cos \theta)$$

下面将此中场波函数和远场波函数做对比。在远场条件下，Bessel 函数有渐进形式

$$j_l(kr) = \frac{e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)}}{2ikr} \quad h_l^{(1)} = \frac{e^{i(kr-l\pi/2)}}{ikr}$$

将两个渐进形式代入波函数表达式中，可以最终化简得到

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \left[e^{ikr} \left(\frac{1}{2ikr} + \frac{a_l}{r} \right) - \frac{(-1)^l}{2ikr} e^{-ikr} \right]$$

如果我们要求波函数的空间几率分布保持不变，那么入射球面波和出射球面波的几率幅模长应当一致，也就是说应当有

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

我们引入一个相位因子 δ_l ，使得

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

最终可以解得

$$a_l = \frac{1}{2ik} e^{i \cdot 2\delta_l} = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l$$

将这个结果代回到原始波函数表达式中，进行一通平庸的化简，可以得到

$$\psi = \sum_l \frac{i^l (2l+1)}{kr} e^{i\delta_l} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)$$

这里的 δ_l 来自于散射造成的相移，而 $-l\pi/2$ 则是离心势的排斥效应，其效果是造成电子云的膨胀。

同样地，将 a_l 的结果代回到散射波 ψ_{sc} 的部分，则有

$$\begin{aligned} \psi_{sc} &= \sum_l i^{l+1} (2l+1) k a_l h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta) = \sum_l i^{l+1} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \frac{e^{kr-l\pi/2}}{ikr} P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \frac{e^{kr}}{kr} P_l(\cos \theta) = \sum_l \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned}$$

因此，散射振幅为

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

如果我们考察的是低能粒子入射，则入射的最大角动量为 $L = \hbar a$ ，因此求和不必对所有的角量子数求和，而只需要对 $l \leq ka$ 的部分进行即可。在有些情况下，我们只需要取 s 波，因而分波法可以对低能粒子入射做一个很好的近似处理。对于高能粒子入射，相应地则需要加入更多的求和项。

7.3 散射态的 Green 函数解 Born 近似

将定态 Schrodinger 方程可以改造成如下的 Poisson 方程形式

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V\psi(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

在散射态下， $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$ 成为一个无穷远处的边界条件。这时我们可以引入一个 Green 函数，满足

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

于是方程的解就可以写成是

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int V(\mathbf{r}_0) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \psi(\mathbf{r}_0) dV_0$$

从形式上,我们发现 Green 函数相当于是求解了算符 $(\nabla^2 + k^2)$ 的逆算符,然后将这一逆算符作用到(7.1),这样我们就能得到

$$\psi(\mathbf{r}) = (\nabla^2 + k^2)^{-1} \frac{2m}{\hbar^2} V\psi(\mathbf{r})$$

我们略去上面的 Green 函数的求解过程,在李涛老师的讲义中通过猜解法给出了解,在 Griffiths 书中通过 Fourier Transformation 和留数定理的方法也能够给出解,总之 Green 函数解具有一个推迟势的形式,为

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

于是最终我们得到了散射态波函数的自洽方程

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')dV' = e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')dV'$$

首先,我们进行远场近似,由于积分是对势场区域内各点进行的,而我们假设了势场是一个局域场,尺寸量级为 a ,于是当 $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'| \sim a$ 时,对于 $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ 可给出如下近似

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'} \sim r - \mathbf{r}' \cdot \mathbf{e}_r$$

在指数项上保留到一阶,在分母上保留到零阶,则

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')dV' \quad \mathbf{k}_f = k\mathbf{e}_r$$

接下来,引入 **Born 近似**。假设入射的粒子是高能粒子,即 $ka \gg 1$,此时可以近似认为进入散射区域的波函数仍然保持着入射状态,也就是说

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')dV' \quad \mathbf{k}_i = k\mathbf{e}_z$$

散射振幅为

$$f(\mathbf{k}_f) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')dV'$$

可以发现,散射振幅是散射势场的 Fourier 变换后的信息。

在中心势场情形下,在势场内的每个积分微元内,都以 \mathbf{r}' 为 z 轴,令 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$,则有 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}' = qr' \cos \theta'$,于是散射振幅的积分结果为

$$f(q) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{iqr' \cos \theta'} V(r')r'^2 \sin \theta' dr' d\theta' d\phi' = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty rV(r) \sin(qr)dr \quad q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$