

量子力学

(下册)

姚玉洁 主编

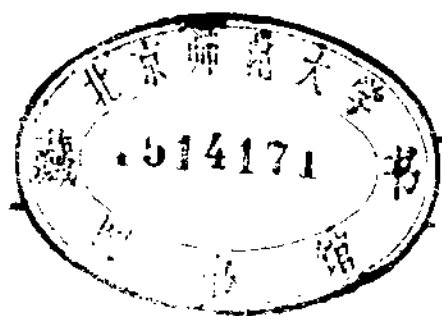
吉林大学出版社

量子力学

(下 册)

姚玉洁 主 编

54.62.107



吉林大学出版社

量子力学
(下册)

姚玉洁 主编

责任编辑: 张 廷

封面设计: 甘 莉

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路85号)

吉林省新华书店发行
吉林大学印刷厂印刷

开本: 850×1168毫米1/32

1989年6月第1版

印张: 10

1989年6月第1次印刷

字数: 247千字

印数1-1 500册

ISBN 7-5601-0251-4/O·42 定价: 2.55元

目 录

(下册)

第七章 自旋及角动量加法..... (1)

I

§ 1 存在自旋的实验依据.....	(1)
§ 2 自旋算符和自旋波函数.....	(5)
§ 3 升降算符.....	(17)
§ 4 轨道角动量 \hat{L} 和自旋 \hat{S} 的相加 总角动量.....	(22)
§ 5 自旋 $1/2$ 加自旋 $1/2$	(32)
§ 6 角动量加法的一般问题.....	(38)
§ 7 精细结构.....	(47)
§ 8 塞曼 (Zeeman) 效应.....	(52)
§ 9 外磁场中的自旋粒子.....	(58)
§ 10 两自旋粒子体系的相互作用.....	(64)
小结.....	(67)

II

§ 1 粒子在电磁场中的运动.....	(68)
§ 2 角动量的应用.....	(74)
习题.....	(94)

第八章 定态近似方法..... (102)

I

§ 1 非退化情况下的定态微扰理论.....	(102)
§ 2 退化情况下的定态微扰理论.....	(110)
§ 3 斯塔克 (Stark) 效应.....	(118)
§ 4 变分法.....	(122)
§ 5 氢原子基态 (变分法).....	(128)

§ 6 WKB 近似.....	(130)
小结.....	(140)
II	
§ 1 定态微扰论.....	(141)
§ 2 变分法.....	(152)
§ 3 WKB 方法.....	(156)
习题.....	(161)
第九章 跃迁理论初步	(170)
I	
§ 1 与时间相关的微扰理论.....	(170)
§ 2 跃迁几率.....	(173)
§ 3 简谐微扰与共振跃迁.....	(174)
§ 4 原子体系对于光的辐射和吸收.....	(177)
§ 5 常微扰及黄金规则.....	(183)
小结.....	(184)
II	
§ 1 与时间相关的微扰论.....	(185)
§ 2 光的吸收与辐射.....	(190)
习题.....	(193)
第十章 散射理论初步	(195)
I	
§ 1 碰撞过程和散射截面.....	(195)
§ 2 分波法.....	(201)
§ 3 方位势散射.....	(210)
§ 4 玻恩 (Born) 近似法.....	(213)
§ 5 质心坐标系和实验室坐标系.....	(219)
小结.....	(223)
II	
§ 1 分波法及举例.....	(224)
§ 2 玻恩近似法及举例.....	(229)
习题.....	(233)

第十一章 多体体系及多电子原子	(235)
I	
§ 1 全同性原理	(236)
§ 2 泡利不相容原理	(241)
§ 3 全同粒子的散射	(247)
§ 4 原子的电子壳层结构	(250)
§ 5 多电子原子的能级	(256)
小结	(262)
II	
§ 1 多粒子体系的波函数的求解	(263)
§ 2 全同粒子的散射举例	(275)
习题	(278)
附录	(283)
一、常用物理常数	(283)
二、能量、功、热单位换算	(284)
三、我国的法定计量单位	(285)
四、常用数学公式	(287)
五、向量运算公式	(289)
六、正交曲线坐标	(291)
七、 δ 函数的性质	(292)
八、特殊函数	(293)
九、克莱布许-高登系数	(305)
人名对照表	(309)

第七章 自旋及角动量加法

I

自旋是微观粒子独具的固有的基本属性。它具有角动量的性质。本章在引入了自旋物理量之后，将就角动量的一般性质做一些展开性的初步讨论。

§1 存在自旋的实验依据

一切微观粒子都具有一个经典粒子所没有的基本物理属性——本征角动量，或称自旋。

在非相对论量子力学范畴内，自旋的存在是在实验资料的基础上作为一种“假定”给出的（事实上，自旋是一种相对论效应）。

最直接地证实存在自旋的实验是史特恩-盖拉赫 (Stern-Gerlach) 实验，而光谱的精细结构则间接地证实了自旋的存在。

一、史特恩-盖拉赫实验

这个实验是“原子物理”中相当重要的实验，我们仅对这一实验作一简单回顾。实验装置示意图如图7.1所示。电炉 K 加热后放出原子蒸气（如氢原子、银原子等气体），用狭缝 S_1 ， S_2 选出 x 方向的水平原子束，让它通过不均匀磁场 NS 。通过这一磁场后，在它前进的方向上置一照像板 PP ，原子打在其上可观察原子集结的情况。整个装置放在真空之中。

这个实验的关键在于磁场的不均匀性，因为带磁矩的粒子

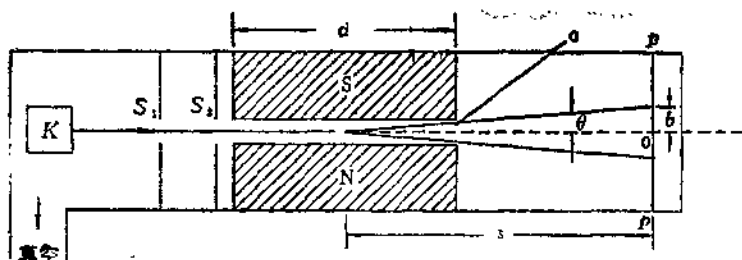


图7.1

只在非均匀磁场中才受力的作用，而“不均匀性”是相对而言的，实验的对象是原子束，因此这种不均匀性应该在 10^{-10}m 的线度内呈现出来（请读者考虑，如果用电子代替原子来作实验，将会怎样？目前实验证据表明，电子的线度远小于 10^{-10}m ）。还应该指出，在这个实验中原子束的原子处于基态。以氢原子束为例，在电炉 K 中加热样品，当达到热平衡时，原子的动能为 $3/2KT$ ，当 $T = 10^5\text{K}$ 时，动能大约为 $8-9\text{eV}$ 。这能量值小于氢原子的第一激发态能。通常加热的温度远小于 10^5K ，因此从源中出来的氢原子总是处于基态。

设非均匀磁场沿 z 轴方向，磁场长度为 d ，带磁矩为 μ_z 的中性原子进入磁场后在力

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

的作用下，原子在磁场区内做抛物线运动：

水平方向 $x = vt$ (v 为原子入射速度)

z 方向 $z = \frac{1}{2} F_z t^2 / m$ (由 $F_z = m \frac{d^2 z}{dt^2}$ 得出)

到磁场区的出口处，所用时间 $t = d/v$ ，因此在出口处，原子偏离 x 轴的距离为 a ，偏转角为 θ (见图7.1)：

$$a = \frac{1}{2} F_z \left(\frac{d}{v} \right)^2 / m$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{a}{d/2} = \frac{F_z d}{mv^2}$$

从而原子束离开磁场后沿直线方向打向 PP, 垂直距离为 b :

$$b = \operatorname{tg} \theta \cdot s = \frac{F_z ds}{mv^2}$$

将 F_z 的值代入得

$$b = \frac{ds}{mv^2} \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

入射原子的动能为 $T = \frac{1}{2}mv^2$, 设 $\eta \equiv -\frac{2T}{ds} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)^{-1}$,

则在 z 方向的磁矩 μ_z 为

$$\mu_z = \eta b$$

b 的取值可以由实验测出, 而 η 完全由实验装置和原子动能决定。因此通过史特恩-盖拉赫实验, 可以直接给出 μ_z 的取值情况。

在1921年和1927年分别用银原子和氢原子成功地做了实验, 二者给出了同样的分析结果: 原子在 PP 上的集结情况给出的 b 值取量子化值, 从而原子磁矩取量子化值。

△ 原子具有磁矩是很自然的, 因为它具有轨道角动量。但是前面我们特别强调指出原子束一般处于基态。如氢原子处于基态, 就是说电子的轨道角动量量子数 l 为零, 即为 s 态, 这时不存在轨道角动量引起的磁矩, 因此似乎原子不应受到磁场力的作用, 而应在 PP 的中心处集结 (即 $b=0$)。但实验结果并非如此。事实上, 原子束在 PP 上集结的痕迹刚好只有两个, 而且它们的位置十分对称, 强度也相同。这一情况清楚表明: 原子具有磁矩。既然它不存在轨道磁矩, 那么它只能还具有一个固有磁矩 (本征磁矩)。这本征磁矩在 z 方向上只取两个值, 大小相等, 方向相反。实验证实, 电子本征磁矩的值是一个玻尔磁子。

二、光谱线的精细结构

观察₁₁Na光谱的主线系($np \rightarrow 3s$)。由 $3p$ 到 $3s$ 发出一条谱线—— D (黄)线。如果用高分辨率的摄谱仪或分光镜观察 D 线会发现, D 线实际上不是一条谱线,而是靠得十分近的两条谱线,波长分别为 $\lambda_{D_1} = 5895.93 \text{ \AA}$, $\lambda_{D_2} = 5889.95 \text{ \AA}$,二者仅相差 6 \AA 。事实上,不仅是主线系,锐线系也是双线结构,漫线系、基线系的每条谱线已不只是两条而是三条了(复双重线)。这种现象表明光谱线具有精细结构。如果认为原子具有本征磁矩的话,这一现象就容易解释了。本征磁矩在由轨道磁矩引起的“内磁场”的作用下,将使价电子受到力的作用,从而引起了附加能量。由于本征磁矩的分量只有两个值 $M_{s_z} = \pm M_s$,因此由此引起的附加能量 U_{s_z} 也只有两个值,从而一条能级将分裂成两条。由于 s 能级 $l=0$,因此不存在内磁场,从而附加能量为零—— s 能级不分裂。但 p 能级将分裂成距离很近的两条 $3p_1$, $3p_2$,因此 $3p$ 向 $3s$ 跃迁时发出的谱线有两条。又因为 $3p_1$, $3p_2$ 相距很近,因此这两条谱线波长相差很小。精细结构是一切原子的特点,只不过碱金属原子的精细结构最为简单,最易于暴露本征角动量的本质特点而已。

三、电子自旋假设

1925年乌仑贝克(Uhlenbeck)和古兹米特(Goudsmit)提出,稍后由泡利(Pauli)加以完善的关于存在自旋的假设,在非相对论量子力学范畴内是行得通的。

这一假设的基本内容可以归纳如下:

(1) 一切微观粒子都存在本征角动量(即内禀角动量),又称自旋。它是微观粒子的固有属性之一。

在非相对论量子力学中,自旋物理量用线性厄米算符 \hat{S} 描述。它具有与轨道角动量 \hat{L} 相同的性质。

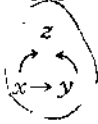
(2) 电子自旋在任意方向上的投影值仅有两个，且大小相等，方向相反。这样，一个电子的自由度应为4，即除了空间自由度 x, y, z 外，还有一个与自旋相联系的自由度 S_z 。

§2 自旋算符和自旋波函数

一、自旋算符

自旋作为微观粒子的固有属性之一，在非相对论量子力学的理论构架中，自然也应该用一线性厄米算符描述之，记为 \hat{S} 。它具有与轨道角动量算符 \hat{L} 同样的性质，即有：

$$\hat{S} = \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z$$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$$

(1)

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_\mu] = 0 \quad \mu = x, y, z$$
(2)

用 s 表示 \hat{S}^2 的量子数， m_s 表示 \hat{S}_z 的量子数（当然，也可以选 \hat{S}_x 或 \hat{S}_y ），按狄拉克符号， $|s\rangle$ 表示 \hat{S}^2 的本征矢， $|m_s\rangle$ 表示 \hat{S}_z 的本征矢。从而 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征方程为

$$\hat{S}^2 |s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s\rangle$$
(3)

$$\hat{S}_z |m_s\rangle = \hbar m_s |m_s\rangle$$
(4)

又由于(2)式， \hat{S}^2 与 \hat{S}_z 有共同本征函数系，本征函数为 $|sm_s\rangle$ ，即

$$\begin{matrix} \hat{S}^2 \\ \hat{S}_z \end{matrix} |sm_s\rangle = \begin{matrix} \hbar^2 s(s+1) \\ \hbar m_s \end{matrix} |sm_s\rangle$$
(5)

在轨道角动量的理论中已经知道， $(2l+1)$ 是 m_l 可取值的个数（下文均用 m_l 表示轨道角动量的磁量子数，以示与 m_s 的区别），相仿地， $(2s+1)$ 是 m_s 可取值的个数。实验表明，电子自旋在空间任意方向上的取值只有两个，因此 $2s+1=2$ ，

则 $s = 1/2$, 即电子自旋量子数 s 只能取 $1/2$ 这一个值。 S^2 的本征值只有一个, 即 $\frac{3}{4}\hbar^2$; 而 m_s 的取值应为 $(s, s-1, \dots, -s+1, -s)$, 因此对电子, $m_s = \pm 1/2$. 习惯上常把 $m_s = +1/2$ 时的本征函数 $|1/2\rangle$ 记为 $|+\rangle$, 描述自旋向上的态; $m_s = -1/2$ 时的本征函数 $|-1/2\rangle$ 记为 $|-\rangle$, 描述自旋向下的态。

到目前为止, 我们还没有把自旋算符及其有关的本征函数具体表达出来。由于自旋物理量与空间坐标自由度全然无关, 因此 \hat{S} 的具体形式的建立需借助于第六章的矩阵方法。

下面仅就自旋为 $1/2$ 的粒子 (如电子、质子、中子等) 的自旋算符及其本征问题讨论之。

二、泡利矩阵 σ

1. σ 的定义

定义 泡利矩阵 σ 为:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \sigma \quad (6)$$

σ 与 \hat{S} 仅相差一常数 $\hbar/2$, 说明欲研究 \hat{S} 的有关问题, 可以通过 σ 研究之。显然, σ 是无量纲的线性厄米算符。

2. σ 的性质

$$(1) \quad [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z \quad \begin{array}{c} z \\ \curvearrowright \\ x \rightarrow y \end{array} \quad (7)$$

利用(1)式及(6)式直接可得(7)式。(7)式也可写为

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

(2) 由于 \hat{S} 沿任何方向均只能取值 $\pm \frac{\hbar}{2}$, 因此 σ 沿任何方向也只能取两个值 (± 1), 从而 $\sigma_\mu^2 (\mu = x, y, z)$ 只能取一个值 ($+1$)。根据表象理论, σ_μ^2 在自身表象中是单位矩阵 I , 而单位

矩阵在任何表象中均为单位矩阵，即

$$\sigma_a^2 = I, \quad \mu = x, y, z \quad (8)$$

(3) $\hat{\sigma}$ 的任意两分量均反对易，即

$$\{\hat{\sigma}_\mu, \hat{\sigma}_\nu\} = \hat{\sigma}_\mu \hat{\sigma}_\nu + \hat{\sigma}_\nu \hat{\sigma}_\mu = 0 \quad (9)$$

$$\mu, \nu = x, y, z, \quad (\mu \neq \nu)$$

利用(7)式和(8)式可得(9)式。由于

$$\hat{\sigma}_y \cdot (\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y) = 2i \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x$$

$$\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = 2i \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x$$

$$(\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y) \cdot \hat{\sigma}_y = 2i \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y$$

$$\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_x = 2i \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y$$

得

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0$$

其它类推之。

$$(4) \quad \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i$$

由(7)式及(9)式得

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i \hat{\sigma}_z$$

(10)

两边右乘以 $\hat{\sigma}_z$ ，且利用 $\hat{\sigma}_z^2 = 1$ ，即得(10)式。

(5) 当 $[A, \hat{\sigma}] = [B, \hat{\sigma}] = 0$ 时

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

3. 泡利表象中的 $\hat{\sigma}$ 表达式

根据第六章§3之五的讨论，对比 $\hat{\sigma}$ 具有的性质，可知前者讨论的结果就是泡利矩阵在 $\{\hat{\sigma}^2, \hat{\sigma}_z\}$ 表象中的具体形式。这一表象通常称之为泡利表象。仅将结果复述如下：

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 I \quad (13)$$

三、 S^2, S_z 的共同本征函数系

泡利表象的基底为： $\hat{\sigma}_z$ 的本征函数 $|+1\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 。其中 $(+1)$ 和 (-1) 分别为 $\hat{\sigma}_z$ 的本征值。通常也习惯写为

$$|+1\rangle \equiv |+\rangle, \quad |-1\rangle \equiv |-\rangle \quad (14)$$

显然(14)式也是 S_z 的本征函数，因此泡利表象就是 S_z 表象。

$\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 构成正交、归一、完备基：

$$\begin{aligned} \langle + | - \rangle &= \langle - | + \rangle = 0 \\ \langle + | + \rangle &= \langle - | - \rangle = 1 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\langle + | \rangle \langle + | + \rangle + \langle - | \rangle \langle - | + \rangle = 1$$

1. S_z 本征函数的矩阵形式

本征方程

$$S_z |m_z\rangle = \hbar m_z |m_z\rangle$$

的矩阵形式为

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \hbar m_z \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

其中

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle + | m_z \rangle \\ \langle - | m_z \rangle \end{pmatrix}$$

由此得出：

$m_z = 1/2$ 时，本征函数为

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |+\rangle \equiv |1/2\rangle \quad (16)$$

$m_z = -1/2$ 时，本征函数为

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |-\rangle \equiv |-1/2\rangle \quad (17)$$

实际上， S_z 的本征函数矩阵形式就是基底在自身表象中的表达形式。

2. S^2 的本征函数系

由(6)式及(8)式可得

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 I = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) I \quad (18)$$

S^2 作为一常数矩阵，任何非零态矢均为其本征函数，对应唯一一本征值 $\frac{3}{4} \hbar^2$ ，量子数 s 为 $\frac{1}{2}$ 。

3. S^2 和 S_z 的共同本征函数系

由于任意非零态矢均为 S^2 的本征函数，因此 S^2 和 S_z 的共同本征函数系就是 S_z 的本征函数系，记为 $|sm_s\rangle$ 。

$|1/2 \ 1/2\rangle$ 表示 $s=1/2$ ， $m_s=1/2$ 的本征函数，其矩阵形式为(16)式； $|1/2 \ -1/2\rangle$ 表示 $s=1/2$ ， $m_s=-1/2$ 的本征函数，其矩阵形式为(17)式。

总之，对于

$$\hat{S}^2 |sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle$$

$$\hat{S}_z |sm_s\rangle = \hbar m_s |sm_s\rangle$$

有

$$s = 1/2, \quad m_s = \pm 1/2$$

在泡利表象中

$$|1/2 \ 1/2\rangle \equiv \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ 对应本征值为 } \frac{3}{4} \hbar^2 \text{ 及 } \frac{1}{2} \hbar$$

$$|1/2 \ -1/2\rangle \equiv \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \text{ 对应本征值为 } \frac{3}{4} \hbar^2 \text{ 及 } -\frac{1}{2} \hbar$$

正交归一化条件为

$$\chi_+^\dagger \chi_+ = \chi_-^\dagger \chi_- = 1$$

$$\chi_+^\dagger \chi_- = \chi_-^\dagger \chi_+ = 0$$

4. 旋量的矩阵形式

在自旋态空间中的任意态 $| \chi \rangle$ 为旋量。在泡利表象中，它的矩阵形式为二行列矩阵。

由基底 $\{ | + \rangle, | - \rangle \}$ 的完备性得

$$| \chi \rangle = | + \rangle \langle + | \chi \rangle + | - \rangle \langle - | \chi \rangle$$

$$\equiv | + \rangle c_+ + | - \rangle c_- \quad (19)$$

写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle + | \chi \rangle \\ \langle - | \chi \rangle \end{pmatrix} \quad (20)$$

由展开假定知, $|c_{\pm}|^2$ 分别代表粒子处于 $m_s = 1/2$ 和 $m_s = -1/2$ 的几率密度。

5. 旋量的函数形式

由于泡利表象中的基底是分立的, 因此把态矢写成矩阵形式是方便的。但由于基底个数只有两个, 故而将态矢写成通常函数的形式也是方便的, 只不过这时的自变量和函数值都间断而已。

由(19)式知, c_+ 和 c_- 确定了, $|\chi\rangle$ 就完全确定了。让我们引进函数 $\chi(s_z)$, 它的自变量 s_z 仅能取两个值 $s_z = \pm \hbar/2$, 即以 S_z 的本征值作为 χ 的自变量。对应的函数值分别为 c_+ 和 c_- 。总之, 自变量和函数之间的关系为:

$$\text{自变量 } s_z = \frac{\hbar}{2}, \quad s_z = -\frac{\hbar}{2}$$

$$\text{函数值 } \chi\left(\frac{\hbar}{2}\right) = c_+, \quad \chi\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = c_-$$

$$= \langle + | \chi \rangle \quad = \langle - | \chi \rangle$$

$\chi(s_z)$ 就是态矢在泡利表象中的函数表达式。特别地, 对本征函数 $|m_s\rangle$ 的函数形式为 $\chi_{m_s}(s_z)$, 其中 m_s 表示 χ 是对应哪个本征值的本征函数, s_z 是 χ 函数的自变量。

对应自旋向上 $\left(m_s = \frac{1}{2}\right)$ 的本征态的函数形式为:

$$\chi_{1/2}(s_z): \chi_{1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right), \chi_{1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

由于

$$\chi_{1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \langle + | 1/2 \rangle = 1, \quad \chi_{1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = \langle - | 1/2 \rangle = 0$$

从而得

$$\chi_{1/2}(s_z) = \delta_{\frac{1}{2}, s_z}$$

对应自旋向下 ($m_s = -\frac{1}{2}$) 的本征态的函数形式为:

$$\chi_{-1/2}(s_z): \chi_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right), \chi_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

由于

$$\chi_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \langle + | -1/2 \rangle = 0, \quad \chi_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = \langle - | -1/2 \rangle = 1$$

从而得

$$\chi_{-1/2}(s_z) = \delta_{-\frac{1}{2}, s_z}$$

总之, 本征态 $|m_s\rangle$ 在 s_z 表象中的函数形式为

$$\chi_{m_s}(s_z) = \delta_{m_s, s_z} \quad (21)$$

正交归一化条件为

$$\sum_{s_z} \chi_{m_s}^*(s_z) \chi_{m'_s}(s_z) = \delta_{m_s, m'_s} \quad (22)$$

四、波函数具有 4 个自由度

(1) 在引进了自旋量子数后, 波函数的自由度应为 4 个。除空间坐标 $r(x, y, z)$ 外, 还应该有 s_z , 即波函数可一般地写为 $\Psi(r, s_z, t)$, 自变量的定义域为 $-\infty < x, y, z < +\infty$ 及 $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ 。

在自旋态空间中 $\Psi(r, s_z, t)$ 的矩阵形式为

$$\Psi(r, s_z, t) = \begin{pmatrix} \langle + | \Psi \rangle \\ \langle - | \Psi \rangle \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Psi_+(r, t) \\ \Psi_-(r, t) \end{pmatrix}$$

亦即

$$\Psi = \Psi_+(r, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_-(r, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

归一化条件:

$$\sum_{s_z} \int \Psi^*(\mathbf{r}, s_z, t) \Psi(\mathbf{r}, s_z, t) d\tau = 1 \quad (24)$$

或者

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (25)$$

正交条件:

$$\sum_{s_z} \int \Psi_I^*(\mathbf{r}, s_z, t) \Psi_{II}(\mathbf{r}, s_z, t) d\tau = 0 \quad (26)$$

或者

$$\int \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau = 0 \quad (27)$$

(2) 几率密度

a) 在 t 时刻, 在 \mathbf{r} 附近的单位体积内, 发现电子自旋的 z 分量取 s_z 的几率密度为

$$W(\mathbf{r}, s_z, t) = |\Psi(\mathbf{r}, s_z, t)|^2 \quad (28)$$

b) 在 t 时刻, 在 \mathbf{r} 附近的单位体积中, 发现电子 (无论 s_z 取何值) 的几率密度为

$$W(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{s_z} |\Psi(\mathbf{r}, s_z, t)|^2 \quad (29)$$

(29)式是根据几率的可加性得到的。

c) 在 t 时刻, 具有 s_z 自旋值的电子在整个空间中被发现的几率为

$$W(s_z, t) = \int |\Psi(\mathbf{r}, s_z, t)|^2 d\tau \quad (30)$$

(3) 任意算符 \hat{F} 在任意态矢

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

上, 仅对自旋取平均值

$$\bar{F}_s = \langle \Psi_+^*(\mathbf{r}, t), \Psi_-^*(\mathbf{r}, t) \rangle \begin{pmatrix} F_{++} & F_{+-} \\ F_{-+} & F_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (31)$$

其中

$$F_{++} = \langle + | \hat{F} | + \rangle, F_{+-} = \langle + | \hat{F} | - \rangle$$

$$F_{-+} = \langle - | \hat{F} | + \rangle, F_{--} = \langle - | \hat{F} | - \rangle$$

对整个空间作平均

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau \\ &= \int (\Psi_+^*(r, t), \Psi_-^*(r, t)) \begin{pmatrix} F_{++} & F_{+-} \\ F_{-+} & F_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+(r, t) \\ \Psi_-(r, t) \end{pmatrix} d\tau \quad (32) \end{aligned}$$

五、其它

1. 关于 S_x

(1) 由

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

知

$$\langle + | S_x | + \rangle = \langle - | S_x | - \rangle = 0 \quad (33)$$

说明 S_x 在 S_z 的本征态矢上平均值为零。

$$(2) \quad \langle + | S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2}$$

两边作用 $| + \rangle$, 且利用基底的封闭关系得

$$| + \rangle \langle + | S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle$$

$$(1 - | - \rangle \langle - |) S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle$$

再用(33)式, 则有

$$S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle \\ S_x | + \rangle = \frac{\hbar}{2} | - \rangle \end{matrix}} \right\} \quad (34)$$

同理有

$$S_x | + \rangle = \frac{\hbar}{2} | - \rangle \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} S_x | - \rangle = \frac{\hbar}{2} | + \rangle \\ S_x | + \rangle = \frac{\hbar}{2} | - \rangle \end{matrix}} \right\} \quad (35)$$

(3) S_x 的平方

$$S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} I$$

(4) S_z^2 的差方平均值

$$\langle + | (\Delta S_z)^2 | + \rangle = \langle - | (\Delta S_z)^2 | - \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \quad (36)$$

(5) S_x 的本征问题

本征方程

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \hbar m_s \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

本征值为 $+\hbar/2$, 对应的本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle)$$

本征值为 $-\hbar/2$, 对应的本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle - |-\rangle)$$

2. 关于 S_y

完全仿 S_x 的讨论。仅给出结果如下：

$$(1) \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle + | S_y | + \rangle = \langle - | S_y | - \rangle = 0 \quad (37)$$

$$S_y | + \rangle = \frac{\hbar}{2} i | - \rangle \quad (38)$$

$$S_y | - \rangle = -\frac{\hbar}{2} i | + \rangle \quad (39)$$

$$(2) \quad S_y^2 = \frac{\hbar^2}{4} I$$

$$(3) \quad \langle + | (\Delta S_y)^2 | + \rangle = \langle - | (\Delta S_y)^2 | - \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

(4) S_y 的本征问题

本征值为 $\hbar/2$, 对应本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + i|-\rangle) \quad (40)$$

本征值为 $-\hbar/2$, 对应本征函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle - i|-\rangle) \quad (41)$$

3. 对任意旋量

$$\chi = \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$$

其中

$$c_+ = \langle + | \chi \rangle$$

$$c_- = \langle - | \chi \rangle$$

\hat{S} 在 χ 上的平均值为

$$\bar{S}_x = (c_+^*, c_-^*) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (c_+^* c_- + c_-^* c_+)$$

$$\bar{S}_y = (c_+^*, c_-^*) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{-i\hbar}{2} (c_+^* c_- - c_-^* c_+)$$

$$\bar{S}_z = (c_+^*, c_-^*) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (|c_+|^2 - |c_-|^2)$$

4. 旋量的性质

在空间转动下, 旋量的性质与标量、向量、张量完全不同。我们不作严格证明, 仅以一例说明之。

定义算符

$$\hat{A} = \cos\varphi \hat{S}_x + \sin\varphi \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

求解 \hat{A} 的本征值及本征函数。求解过程从略。结果如下:

本征值 λ

本征函数 χ_λ

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

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \\ e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$\lambda = -\frac{\hbar}{2} \quad \chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \\ -e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

若作一空间旋转 $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$, 则

$$\chi_+ \rightarrow \chi'_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cdot e^{-i\pi} \\ e^{i\varphi/2} \cdot e^{i\pi} \end{pmatrix} = -\chi_+$$

$$\chi_- \rightarrow \chi'_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cdot e^{-i\pi} \\ -e^{i\varphi/2} \cdot e^{i\pi} \end{pmatrix} = -\chi_-$$

说明, 在 $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$ 下, χ 改变了一个符号。这就意味着, 在 φ 和 $(\varphi + 2\pi)$ 对应的空间同一点上, χ 是双值的! 这一点并不违背量子力学的基本原理, 因为 (-1) 只不过是一相因子而已, 而量子力学中的波函数本来就存在着相因子的不确定性。这也正是把自旋态矢称为旋量的原因。

六、关于磁矩的公式

由于磁矩很重要, 因此在本段将把某些公式略作汇集。

1. 玻尔磁子

$$M_B = -\frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

M_B 也可写成

$$M_B = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left(e \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right) = \frac{1}{2} \alpha (ea)$$

其中

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$$

$$a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

分别为精细结构常数和玻尔第一半径。 (ea) 为原子电偶极矩的量度, 因此 M_B 是原子磁偶极矩的量度。两者相差约两个量级 ($\alpha/2 = 10^{-2}$)。

2. 轨道磁矩

$$\hat{M}_L = -\frac{M_B}{\hbar} \mathbf{L}$$

$$\hat{M}_{L_z} = -\frac{M_B}{\hbar} L_z$$

$$M_{L_z} = -\frac{e\hbar}{2m_e c} m_l = -M_B m_l$$

3. 自旋磁矩

$$\hat{M}_S = -\frac{2M_B}{\hbar} \mathbf{S}$$

$$\hat{M}_{S_z} = -\frac{2M_B}{\hbar} S_z$$

$$M_{S_z} = -2M_B m_s$$

4. 对应任意角动量 \hat{J} 的磁矩

$$\hat{M}_J = -g_J M_B \frac{\hat{J}}{\hbar}$$

$$\hat{M}_{J_z} = -g_J M_B \frac{J_z}{\hbar}$$

$$M_{J_z} = -g_J M_B m_j \quad (m_j \text{ 为 } \hat{J} \text{ 的磁量子数})$$

其中 g_J 称为朗德(Lande)因子,它是反映物质内部运动的一个重要物理量.当 $\hat{J} = \hat{L}$ 时, $g_J = 1$; 当 $\hat{J} = \hat{S}$ 时, $g_J = 2$.

§3 升降算符

在角动量理论中,升降算符起着重要的作用.尽管它本身并不直接描述任何可观测量,但是借助于它,却可以得到一系列重要的有关的物理信息.

一、定义

定义

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (1)$$

其中 J_x, J_y 为任意角动量算符 J 的 x, y 分量, J_{\pm} 分别称为升、降算符。由 (1) 式直接可得

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \\ J_y &= \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \end{aligned} \quad (2)$$

二、性质、对易关系及有关公式

(1) J_{\pm} 本身不是厄米算符, 但它们互为厄米共轭算符, 即

$$J_{\pm}^{\dagger} = J_{\mp} \quad (3)$$

利用 (1) 式, 且注意到 $J_x^{\dagger} = J_x, J_y^{\dagger} = J_y$, 即可得 (3) 式。


$$(2) \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z$$

将 (1) 式代入上式左端得

$$\begin{aligned} [J_+, J_-] &= [J_x + iJ_y, J_x - iJ_y] \\ &= -2i[J_x, J_y] = 2\hbar J_z \end{aligned}$$

这里应用了对易关系

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$



此式对于轨道角动量及自旋均分别成立。实际上, J 只要是角动量算符, 则此式必定成立。

$$(3) \quad [J_x, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm}$$

$$[J_x, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm} \quad (4)$$

$$[J_y, J_{\pm}] = -i\hbar J_{\pm}$$

利用 J_{\pm} 的定义及 J 的对易关系, 即可证明 (4) 式 (请读者自行证明)。

(4) 升降算符 J_{\pm} 与角动量平方算符 J^2 对易, 即

$$[J^2, J_{\pm}] = 0$$

由于 J_x, J_y 均与 J^2 对易, 故而此式成立。

(5) 由 J_{\pm} 定义及 J 的对易关系可推出以下常用公式 (请读者自行证明):

$$J_+ J_- = J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z \quad (5)$$

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z \quad (6)$$

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (7)$$

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \quad (8)$$

$$J_x^2 + J_y^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) \quad (9)$$

$$J^2 = J_+ J_- + J_z^2 + \hbar J_z \quad (10)$$

$$J^2 = J_- J_+ + J_z^2 - \hbar J_z \quad (11)$$

$$J^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2 \quad (12)$$

三、 J_{\pm} 的作用

用 J 表示任意角动量, 用 j 表示 J^2 的量子数, 用 m_j 表示 J_z 的量子数, 则 J^2, J_z 共同本征函数可表为 $|jm_j\rangle$ 。当 $\hat{J} = \hat{L}$ 时, $j=l, m_j=m_l$; 当 $\hat{J} = \hat{S}$ 时, $j=s, m_j=m_s$ 。

将算符 J_{\pm} 作用到 $|jm_j\rangle$ 上后, 将会得到一个新的本征态矢。此态矢的量子数 j 不变, 但磁量子数 m_j 将分别递增和递减 1, 变为 $(m_j \pm 1)$ 。这也是 J_{\pm} 称为升、降算符的原因。这种作用的定量表达式是

$$J_{\pm} |jm_j\rangle = \hbar [j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)]^{1/2} |jm_j \pm 1\rangle \quad (13)$$

这一公式在应用上相当重要。

为了证明(13)式, 让我们分两步讨论。

第一步: 证明公式

$$J_{\pm} |jm_j\rangle = N_{\pm} |jm_j \pm 1\rangle$$

成立。其中 N_{\pm} 为归一化因子。

以 \hat{J}_z 作用在 $\hat{J}_+|jm_i\rangle$ 上，并利用(4)式的第一式，得

$$\begin{aligned}\hat{J}_z\hat{J}_+|jm_i\rangle &= (\hat{J}_+\hat{J}_z + \hbar\hat{J}_-)|jm_i\rangle \\ &= \hbar(m_i+1)\hat{J}_+|jm_i\rangle\end{aligned}$$

(在这里，我们用到了本征方程 $\hat{J}_z|jm_i\rangle = \hbar m_i|jm_i\rangle$)。由上式可以看出， $\hat{J}_+|jm_i\rangle$ 仍然是 \hat{J}_z 的本征函数，但对应的磁量子数已不再是 m_i ，而是 (m_i+1) 了。因此 $\hat{J}_+|jm_i\rangle$ 与 $|jm_i+1\rangle$ 至多相差一常数因子，即

$$\hat{J}_+|jm_i\rangle = N_+|jm_i+1\rangle$$

类似地，有

$$\hat{J}_-|jm_i\rangle = N_-|jm_i-1\rangle$$

第二步：求归一化因子 N_{\pm} 。利用 $\hat{J}_+^{\dagger} = \hat{J}_-$ 及(8)式得

$$\begin{aligned}N_+^2 &= \langle jm_i|\hat{J}_+^{\dagger}\hat{J}_+|jm_i\rangle = \langle jm_i|\hat{J}_-\hat{J}_+|jm_i\rangle \\ &= \langle jm_i|\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z|jm_i\rangle\end{aligned}$$

再用

$$\hat{J}_z^2|jm_i\rangle = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{\hbar m_i}|jm_i\rangle$$

及 $|jm_i\rangle$ 的归一化条件，即得

$$N_+^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m_i(m_i+1)]$$

从而

$$N_+ = \hbar [j(j+1) - m_i(m_i+1)]^{1/2}$$

类似地可得

$$N_- = \hbar [j(j+1) - m_i(m_i-1)]^{1/2}$$

这里，取 N_{\pm} 为实数。从而(13)式得证。

四、应用举例

\hat{J}_{\pm} 的应用是很广泛的，在后文中将会陆续看到。在此仅举几个示例，以帮助读者熟悉前面的公式。

(1) 若 \hat{J}^2 的量子数为 j ，则 \hat{J}_z 的量子数 m_i 最大为 $(+j)$ ，

最小为 $(-j)$ 。

证明 设 m_i 最大者为 m_T , 最小者为 m_B 。由于

$$\begin{aligned}\mathcal{J}^2 |jm_T\rangle &= [\mathcal{J}_- \mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_z^2 + \hbar \mathcal{J}_z] |jm_T\rangle \\ &= \hbar^2 (m_T^2 + m_T) |jm_T\rangle \quad (\mathcal{J}_+ |jm_T\rangle = 0) \\ \mathcal{J}^2 |jm_B\rangle &= [\mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_z^2 - \hbar \mathcal{J}_z] |jm_B\rangle \\ &= \hbar^2 (m_B^2 - m_B) |jm_B\rangle \quad (\mathcal{J}_- |jm_B\rangle = 0)\end{aligned}$$

又

$$\mathcal{J}^2 |jm_i\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm_i\rangle, \quad m_B \leq m_i \leq m_T$$

从而

$$j(j+1) = m_T(m_T+1) = m_B(m_B-1)$$

由此得

$$m_T = j \quad \text{及} \quad m_B = \begin{cases} -m_B \\ m_B - 1 \end{cases}$$

因为 m_B 是 m_i 的最小值, 因此 $(m_B - 1)$ 不合理, 故而

$$m_T = -m_B = j$$

(2) $\mathcal{J}_x, \mathcal{J}_y$ 在 $|jm_i\rangle$ 上的平均值为零, 即

$$\langle jm_i | \mathcal{J}_x | jm_i \rangle = \langle jm_i | \mathcal{J}_y | jm_i \rangle = 0 \quad (14)$$

证明 利用(2)式、(13)式及本征函数的正交条件可得

$$\begin{aligned}\langle jm_i | \mathcal{J}_x | jm_i \rangle &= \frac{1}{2} \langle jm_i | \mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_- | jm_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} N_+ \langle jm_i | jm_i + 1 \rangle + \frac{1}{2} N_- \langle jm_i | jm_i - 1 \rangle = 0\end{aligned}$$

同理可证 \mathcal{J}_y 的平均值为零。

(3) $\mathcal{J}_x^2, \mathcal{J}_y^2$ 在 $|jm_i\rangle$ 上的平均值为

$$\begin{aligned}\langle jm_i | \mathcal{J}_x^2 | jm_i \rangle &= \langle jm_i | \mathcal{J}_y^2 | jm_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - m_i^2] \quad (15)\end{aligned}$$

证明 利用(2)式、(12)式及 \mathcal{J}_x^2 在 $|jm_i\rangle$ 上的平均值为零, 可得

$$\begin{aligned}
& \langle jm_i | J_z^2 | jm_i \rangle \\
&= \frac{1}{4} \langle jm_i | (J_+ + J_-)(J_+ + J_-) | jm_i \rangle \\
&= \frac{1}{4} \langle jm_i | J_- J_+ + J_+ J_- | jm_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle jm_i | J^2 - J_z^2 | jm_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - m^2]
\end{aligned}$$

对于 J_z^2 , 同理可证。

(4) 利用(14)式及(15)式, 直接可得

$$(\Delta J_x)^2 = (\Delta J_y)^2 = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - m^2] \quad (16)$$

由此式可知, 当 $m_j = \pm j$ 时, J_x 及 J_y 在 $|jm_i\rangle$ 态上的不确定性最小。

§4 轨道角动量 \hat{L} 和自旋 \hat{S} 的相加 总角动量

一、总角动量

一微观粒子, 一般来说, 总是既存在轨道角动量向量, 又存在本征角动量(自旋)向量。二者的合成仍然具有角动量向量的性质, 称为总角动量。

(1) 轨道角动量 \hat{L} 和自旋 \hat{S} 是两个相互独立的物理量, 即

$$[\hat{L}, \hat{S}] = 0 \quad (1)$$

在此前提下, 可将 \hat{L} 和 \hat{S} 相加成为新的向量算符

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (2)$$

\hat{J} 具有角动量性质, 就是说 \hat{J} 的分量具有以下关系:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$$


(3)

由于

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad \begin{array}{c} z \\ \swarrow \quad \searrow \\ x \rightarrow y \end{array}$$

利用(1)式及(2)式有

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \\ &= i\hbar \hat{L}_z + i\hbar \hat{S}_z = i\hbar \hat{J}_z \end{aligned}$$

此即为(3)式。

(2) 总角动量的平方

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= (\hat{L} + \hat{S}) \cdot (\hat{L} + \hat{S}) \\ &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_x\hat{S}_x + 2\hat{L}_y\hat{S}_y + 2\hat{L}_z\hat{S}_z \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} &2\hat{L}_x\hat{S}_x + 2\hat{L}_y\hat{S}_y \\ &= \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) - \frac{1}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \\ &= \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ \end{aligned}$$

从而

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ \quad (5)$$

容易证明

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\mu] = 0 \quad (\mu = x, y, z) \quad (6)$$

(3) 对易关系

至此, 我们得到了三类角动量及它们各自的对易关系。汇集如下:

轨道角动量 \hat{L} : $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$.

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$



$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\mu] = 0, \quad (\mu = x, y, z)$$

本征角动量 \hat{S} : $\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$.

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$$



$$[\hat{S}^2, \hat{S}_\mu] = 0 \quad (\mu = x, y, z)$$

总角动量 \hat{J} : $\hat{J}^2, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$.

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$$



$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\mu] = 0 \quad (\mu = x, y, z)$$

以上共计有12个量，它们之间的对易关系很易推导，请读者自行推之。仅将主要结果汇总如下：

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{L}^2] &= 0; & [\hat{J}^2, \hat{S}^2] &= 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{L}_\mu] &\neq 0; & [\hat{J}^2, \hat{S}_\mu] &\neq 0 \quad (\mu = x, y, z,) \\ [\hat{J}_x, \hat{L}^2] &= 0; & [\hat{J}_x, \hat{S}^2] &= 0 \\ [\hat{J}_x, \hat{L}_x] &= 0; & [\hat{J}_x, \hat{S}_x] &= 0 \\ [\hat{J}_x, \hat{L}_\mu] &\neq 0; & [\hat{J}_x, \hat{S}_\mu] &\neq 0 \quad (\mu = x, y, z) \end{aligned} \quad (7)$$

上面我们没有给出不等于零的对易子的具体表达式，无非是要强调不对易性的本身意义。

(4) 共同本征函数系

我们已经知道了 \hat{L}^2 与 \hat{L}_z 和 \hat{S}^2 与 \hat{S}_z 的共同本征函数系分别为

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |lm\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \\ \hat{L}_z |lm\rangle &= \hbar m_l |lm\rangle \\ \hat{S}^2 |sm\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |sm\rangle \\ \hat{S}_z |sm\rangle &= \hbar m_s |sm\rangle \end{aligned}$$

由于 $[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0$ ，因此 \hat{J}^2 与 \hat{J}_x 也存有共同本征函数系

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

本节的中心内容在于给出 $|jm\rangle$ 的具体表达式。为此，我们至少可以借助于两组“完整力学数量组”： $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z\}$ $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ (注意，在实际问题中，一般还应计及 \hat{r} 自由度，但这一点在原则上并不妨碍下面的讨论)。这两组算符，分别具有共同本征函数系。我们将通过已知的共同本征函数系

来寻求 $|jm\rangle$ 的具体形式。

二、非耦合表象: $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数系在坐标表象中, \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数系为 $\{Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\}$ 。

在 s_z 表象中, \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的共同本征函数系为 $\chi_{m_s}(s_z)$ 。

由于 (θ, φ) 与 s_z 无关, 因此 $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ 的共同本征函数系为

$$\psi_{lm_lsm_s}(\theta, \varphi, s_z) = Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{sm_s}(s_z) \quad (8)$$

将 $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$ 作用其上得

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \psi_{lm_lsm_s}(\theta, \varphi, s_z) &= \hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{sm_s}(s_z) + \hat{S}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{sm_s}(s_z) \\ &= \hbar(m_l + m_s) \psi_{lm_lsm_s}(\theta, \varphi, s_z) \\ &= \hbar m_j \psi_{lm_lsm_s}(\theta, \varphi, s_z) \end{aligned}$$

其中 $m_j = m_l + m_s$ 。上式说明, (8)式也是 \hat{J}_z 的本征函数, 对应的本征值为 $\hbar m_j$ 。这样, 标志共同本征波函数的量子数可以有:

$$l, s, m_l, m_s, m_j$$

由于 s 恒为常数, 且我们仅就 $s = 1/2$ 的情况讨论, 因此 s 常略而不写。 (m_l, m_s, m_j) 三者中仅有两者独立。总之, $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数系为

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 & \quad \hbar^2 l(l+1) \\ \hat{S}^2 & \quad \hbar^2 \frac{3}{4} \\ \hat{L}_z \quad \psi_{l, m_l - m_s, m_s, m_j} &= \hbar(m_l - m_s) \psi_{l, m_l - m_s, m_s, m_j} \quad (9) \\ \hat{S}_z & \quad \hbar m_s \\ \hat{J}_z & \quad \hbar m_j \end{aligned}$$

应该注意的是, (8)式并不是 \hat{J}^2 的本征函数。

在自旋空间中, ψ 的矩阵形式为

$$\psi = \begin{pmatrix} Y_{l m_j - 1/2} \\ Y_{l m_j + 1/2} \end{pmatrix}$$

归一化条件为

$$\int_{(\Omega)} d\Omega (Y_{l m_j - 1/2}^* Y_{l m_j + 1/2}^*) \begin{pmatrix} Y_{l m_j - 1/2} \\ Y_{l m_j + 1/2} \end{pmatrix} = 1$$

即

$$\int |Y_{l m_j - 1/2}|^2 d\Omega + \int |Y_{l m_j + 1/2}|^2 d\Omega = 1$$

三、耦合表象: $\{\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数系

在自旋空间中, 任意态矢 $|\alpha_1\rangle$ 的普遍表达式为

$$|\alpha_1\rangle = A\chi_{1/2}(s_z) + B\chi_{-1/2}(s_z) \quad (10)$$

其中 $\chi_{1/2}(s_z), \chi_{-1/2}(s_z)$ ($s=1/2, m=\pm 1/2$) 是自旋空间的基底; A, B 是态矢 $|\alpha_1\rangle$ 在基底上的投影, 取

$$A = A(\theta, \varphi), \quad B = B(\theta, \varphi)$$

由于我们需要的是 \hat{L}^2 的本征函数, 因此可进而取

$$\begin{aligned} A(\theta, \varphi) &= \alpha Y_{l m_l}(\theta, \varphi) \\ B(\theta, \varphi) &= \beta Y_{l m_l'}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (11)$$

在(11)式中, 我们取量子数 l 相同, 以保证这样选出的态矢 $|\alpha_2\rangle$ 是 \hat{L}^2 的本征函数, 磁量子数 m_l 不同, 是因为我们并不要求 $|\alpha_2\rangle$ 也是 \hat{L}_z 的本征函数; α 和 β 是任意复常数. 如此选出的态矢 $|\alpha_2\rangle$ 可表示为

$$|\alpha_2\rangle = \alpha Y_{l m_l}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) + \beta Y_{l m_l'}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z)$$

又由于我们需要的还应该是 \hat{J}_z 的本征函数, 因此应有

$$m_l = m_j - m_s$$

从而

$$|a_2\rangle = \alpha Y_{lm_j-1/2}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) + \beta Y_{lm_j+1/2}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z) \quad (12)$$

至此, (12)式就是 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z$ 的共同本征函数系的最一般的表达式。

最后, 我们应适当选择 α, β , 以使 $|a_2\rangle$ 同时还是 \hat{J}^2 的本征函数 $|jm\rangle$, 即选择 α, β 满足方程

$$\begin{aligned} & \hat{J}^2 [\alpha Y_{lm_j-1/2}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) \\ & \quad + \beta Y_{lm_j+1/2}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z)] \\ & = \hbar^2 j(j+1) [\alpha Y_{lm_j-1/2}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) \\ & \quad + \beta Y_{lm_j+1/2}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z)] \end{aligned} \quad (13)$$

利用

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+$$

由(1)式可得 α, β 满足的方程组

$$\begin{cases} [j(j+1) - l(l+1) - m_j - 1/4]\alpha - [l(l+1) \\ \quad - (m_j + 1/2)(m_j - 1/2)]^{1/2}\beta = 0 \\ -[l(l+1) - m_j + 1/2](m_j - 1/2)]^{1/2}\alpha \\ \quad + [j(j+1) - l(l+1) + m_j - 1/4]\beta = 0 \end{cases} \quad (14)$$

为得非零解, 要求系数行列式为零, 即

$$\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} = 0$$

其中 $A = j(j+1) - l(l+1) - m_j - 1/4$

$$B = -[l(l+1) - (m_j + 1/2)(m_j - 1/2)]^{1/2}$$

$$C = -[l(l+1) - (m_j + 1/2)(m_j + 1/2)]^{1/2}$$

$$D = j(j+1) - l(l+1) + m_j - 1/4$$

当 $l \neq 0$ 时, (15)式给出

$$j = l - 1/2, \quad j = l + 1/2 \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (16)$$

将(16)式代入(14)式, 且计及到归一化条件

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

则得

$$\begin{aligned}
|j=l+1/2, m_i\rangle &= \sqrt{\frac{j+m_i}{2j}} Y_{l, m_i-1/2}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) \\
&\quad + \sqrt{\frac{j-m_i}{2j}} Y_{l, m_i+1/2}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z) \\
|j=l-1/2, m_i\rangle &= -\sqrt{\frac{j-m_i+1}{2j+2}} Y_{l, m_i-1/2}(\theta, \varphi) \chi_{1/2}(s_z) \\
&\quad + \sqrt{\frac{j+m_i+1}{2j+2}} Y_{l, m_i+1/2}(\theta, \varphi) \chi_{-1/2}(s_z) \quad (17)
\end{aligned}$$

(17)式中各量子数的取值范围为

$$l=0, 1, 2, \dots, \quad s=1/2$$

$$j=l\pm 1/2 \quad (l\neq 0) \quad m_i = +j, j-1, \dots, -j+1, -j$$

当 $l=0$ 时, $m_i=0$, 从而 \hat{L}^2 的本征函数为 $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. \hat{L}^2

和 \hat{S}^2 的共同本征函数为 $Y_{00}\chi_{m_s}(s_z)$. 显然, 它也是 \hat{J}_z 的本征函数, 对应的本征值为 $\hbar m_i = \hbar m_s$. 通过简单验证可知, 它还是 \hat{J}^2 的本征函数, 对应的量子数 $j=1/2$, 即

$$\hat{J}^2 Y_{00}\chi_{m_s}(s_z) = (\hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}) Y_{00}\chi_{m_s}(s_z)$$

$$= \hbar^2 \frac{3}{4} Y_{00}\chi_{m_s}(s_z)$$

$$= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) Y_{00}\chi_{m_s}(s_z)$$

因此, $l=0$ 时, $\{\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数为

$$|j=1/2, m_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \chi_{m_i}(s_z), \quad m_i = \pm 1/2 \quad (18)$$

四、电子在中心力场中的运动

电子在中心力场 $V(r)$ 中的能量算符 \hat{H} 为

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

$$= -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (19)$$

按(19)式的形式,显然可以构成两类完整力学数量组。

1. $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z\}$ 构成完整力学数量组

由于 $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数系为(8)式,因此

$$\psi_{n, l, m_l, m_s, j}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_{n, l}(r) Y_{l, m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(s_z)$$

是 \hat{H} 与 $\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数。其中 $R_{n, l}(r)$ 为 \hat{H} 的径向波函数, $m_l = m_l + m_s$ 。总之

$$\begin{array}{ll} \hat{H} & E_{n, l} \\ \hat{L}^2 & \hbar^2 l(l+1) \\ \hat{S}^2 & \hbar^2 3/4 \\ \hat{L}_z & \hbar m_l \\ \hat{S}_z & \hbar m_s \\ \hat{J}_z & \hbar(m_l + m_s) \end{array} \quad \psi_{n, l, m_l, m_s}(r, \theta, \varphi, s_z) \quad (20)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots (n-1);$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l; \quad m_s = \pm 1/2; \quad m_l = m_l + m_s.$$

能量退化度

$$f = 2(2l+1)$$

2. $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{J}_z\}$ 构成完整力学数量组

由于 $\{\hat{J}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数为(17)式, (17)式可以统一记为 $\chi_{j, l, m_j}(\theta, \varphi, s_z)$, 因此

$$\psi_{n, l, m_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_{n, l}(r) \chi_{j, l, m_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

是 \hat{H} 和 $\{\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z\}$ 的共同本征函数。总之

$$\begin{array}{ll} \hat{H} & E_{n, l} \\ \hat{L}^2 & \hbar^2 l(l+1) \\ \hat{S}^2 & \hbar^2 3/4 \\ \hat{J}^2 & \hbar^2 j(j+1) \\ \hat{J}_z & \hbar m_j \end{array} \quad \psi_{n, l, m_j}(r, \theta, \varphi, s_z) \quad (21)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad s = 1/2;$$

$$j = l \pm 1/2 \quad (l \neq 0); \quad j = 1/2 \quad (l = 0);$$

$$m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$$

能量退化度 f 为:

$$l \neq 0 \text{ 时}$$

$$f = 2(l+1/2) + 1 + 2(l-1/2) + 1 = 2(2l+1)$$

$$l = 0 \text{ 时}$$

$$f = 2j + 1 = 2$$

可以统一写为

$$f = 2(2l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

五、朗德因子 g_l 的计算

在原子物理中, 用向量模型的方法可以计算 g_l 因子。在这里, 我们将作为上文内容的某些应用, 给出原子磁矩的 g 因子的计算。

1. $\langle jm_l | \hat{\sigma}_z | jm_l \rangle$ 的计算

利用(17)式及 $\hat{\sigma}_z \chi_{\pm 1/2} = \pm \chi_{\pm 1/2}$ 可得

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_z |j=l+1/2, m_l\rangle &= \sqrt{\frac{j+m_l}{2j}} Y_{lm_l, -1/2} \chi_{1/2} \\ &\quad - \sqrt{\frac{j-m_l}{2j}} Y_{lm_l, +1/2} \chi_{-1/2} \\ \hat{\sigma}_z |j=l-1/2, m_l\rangle &= -\sqrt{\frac{j-m_l+1}{2j+2}} Y_{lm_l, -1/2} \chi_{1/2} \\ &\quad - \sqrt{\frac{j+m_l+1}{2j+2}} Y_{lm_l, +1/2} \chi_{-1/2} \end{aligned}$$

再利用波函数的正交归一化条件, 即有

$$\langle jm_l | \hat{\sigma}_z | jm_l \rangle = \begin{cases} m_l/j, & j=l+1/2 \\ -m_l/j+1, & j=l-1/2 \end{cases} \quad (22)$$

特别地, 当 $m_l = j$ 时

$$\langle jj|\hat{\sigma}_z|jj\rangle = \begin{cases} 1, & j=l+1/2 \\ -j/j+1, & j=l-1/2 \end{cases} \quad (23)$$

2. 原子磁矩

原子磁矩一般定义为

$$M = \langle jj||\hat{M}_z|jj\rangle \quad (24)$$

原子磁矩算符为

$$\begin{aligned} \hat{M} &= \hat{M}_L + \hat{M}_S \\ &= -g_L M_B \frac{\hat{L}_z}{\hbar} - g_S M_B \frac{\hat{S}_z}{\hbar} \end{aligned}$$

从而

$$\begin{aligned} M_z &= -g_L M_B \frac{\hat{L}_z}{\hbar} - g_S M_B \frac{\hat{S}_z}{\hbar} \\ &= -g_L M_B \frac{\hat{J}_z}{\hbar} - (g_S - g_L) M_B \frac{\hat{S}_z}{\hbar} \\ &= -g_L M_B \frac{\hat{J}_z}{\hbar} - (g_S - g_L) M_B \frac{\hat{\sigma}_z}{2} \end{aligned}$$

代入(24)式, 且利用(23)式即得

$$\begin{aligned} M &= -g_L M_B j - (g_S - g_L) M_B \begin{cases} 1/2, & j=l+1/2 \\ -j/2(j+1), & j=l-1/2 \end{cases} \\ &= -M_B \begin{cases} jg_L + (g_S - g_L)/2, & j=l+1/2 \\ jg_L - (g_S - g_L)j/2(j+1), & j=l-1/2 \end{cases} \quad (25) \end{aligned}$$

另一方面, 总角动量 \hat{J} 对应的磁矩算符为

$$\hat{M}_J = -M_B g_J \frac{\hat{J}_z}{\hbar}$$

及

$$\hat{M}_{J_z} = -M_B g_J \frac{\hat{J}_z}{\hbar}$$

从而原子磁矩为

$$M = \langle jj|\hat{M}_{J_z}|jj\rangle = -M_B g_J j \quad (26)$$

比较(25)式与(26)式, 得

$$g_l = g_l + \begin{cases} -\frac{g_s - g_l}{2j}, & l = j - 1/2 \\ -\frac{g_s - g_l}{2(j+1)}, & l = j + 1/2 \end{cases}$$

对于电子, $g_l = 1$, $g_s = 2$, 则

$$g_j = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2j}, & j = l + 1/2 \\ 1 - \frac{1}{2j+2}, & j = l - 1/2 \end{cases} \quad (27)$$

§5 自旋1/2加自旋1/2

一、问题的提出

两个自旋均为1/2的粒子(如中子和质子)构成的体系的状态波函数以及物理量的取值情况自然是一个常见的重要的课题。但为了突出自旋角动量的相加, 我们在本节将仅讨论与自旋自由度相关的问题, 而暂不计及其它自由度。

设粒子1和粒子2的自旋量子数及磁量子数分别为 $s_1 = 1/2$, m_{s_1} 及 $s_2 = 1/2$, m_{s_2} , 它们各自的本征方程为

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^2 |s_i, m_{s_i}\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |s_i, m_{s_i}\rangle \\ \hat{S}_{i,z} |s_i, m_{s_i}\rangle &= \hbar m_{s_i} |s_i, m_{s_i}\rangle \end{aligned} \quad i = 1, 2$$

由于 $[\hat{S}_1, \hat{S}_2] = 0$, 因此 \hat{S}_1 与 \hat{S}_2 可以相加成总自旋角动量 \hat{S} , 即

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

总自旋的平方为

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

$$= \frac{3}{2} \hbar^2 I + 2 \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}$$

其中

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$$

$$\hat{S}_{i\pm} = \hat{S}_{ix} \pm i \hat{S}_{iy} \quad i = 1, 2$$

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_{1\pm} + \hat{S}_{2\pm}$$

设 \hat{S}^2 对应量子数为 S , \hat{S}_z 对应量子数为 M_S 。从而 \hat{S}^2 及 \hat{S}_z 的共同本征函数系为 $|SM_S\rangle$, 故

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |SM_S\rangle &= \hbar^2 S(S+1) |SM_S\rangle \\ \hat{S}_z |SM_S\rangle &= \hbar M_S |SM_S\rangle \end{aligned}$$

至此, 对于这个两粒子体系, 存在自旋角动量: $\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z}, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ (自然还有 x, y 方向的自旋分量)。

两粒子体系的总自旋空间是四维空间。

注意到上面三对自旋算符的对易关系, 我们可以找到两类“完整力学数量组”(在实际问题中, 当然还要考虑空间自由度才可能构成完整力学数量组, 但这一点并不妨碍以下的讨论)。这两类完整力学数量组将在下面分别讨论。

二、非耦合表象: $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}, \hat{S}_z\}$ 的共同本征函数系

我们已经知道, 粒子 1 的自旋空间的基底为 $|\frac{1}{2}m_1\rangle_1$:

$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle_1, |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle_1$ 。粒子 2 的自旋空间的基底为 $|\frac{1}{2}m_2\rangle_2$: $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle_2 = |+\rangle_2, |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle_2 = |-\rangle_2$ 。显然, 两粒子体系的总自旋空间的基底可以是

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |+\rangle_1 |+\rangle_2, \quad |+-\rangle = |+\rangle_1 |-\rangle_2 \\ |-+\rangle &= |-\rangle_1 |+\rangle_2, \quad |--\rangle = |-\rangle_1 |-\rangle_2 \end{aligned} \quad (1)$$

在此基底上, 两粒子体系的任意自旋波函数 $|12\rangle$ 的一般表达式为

$$|12\rangle = C_{++}|++\rangle + C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle + C_{--}|--\rangle \quad (2)$$

其中 $C_{++}, C_{+-}, C_{-+}, C_{--}$ 为态矢 $|12\rangle$ 在自旋空间中的分量, 是复常数。我们希望挑选适当的系数, 以使(2)式是 \hat{S}_z 的本征函数。为此, 做

$$\hat{S}_z |12\rangle = \hbar M_s |12\rangle$$

将(2)式代入得

$$\begin{aligned} & \hbar C_{+-}|++\rangle - \hbar C_{--}|--\rangle \\ &= \hbar M_s [C_{++}|++\rangle + C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle + C_{--}|--\rangle] \end{aligned}$$

比较系数得

$$(1 - M_s)C_{++} = 0 \quad (3)$$

$$(1 + M_s)C_{--} = 0 \quad (4)$$

$$M_s C_{+-} = 0 \quad (5)$$

$$M_s C_{-+} = 0 \quad (6)$$

为得非零解, 由(3)知

$$M_s = 1, C_{++} \neq 0, C_{+-} = C_{-+} = C_{--} = 0$$

由(4)知

$$M_s = -1, C_{--} \neq 0, C_{+-} = C_{-+} = C_{++} = 0$$

由(5)和(6)知

$$M_s = 0, C_{+-} \neq 0, C_{-+} \neq 0, C_{++} = C_{--} = 0$$

再考虑到归一化条件, 得

$$| \langle 12 | M_s = 1 \rangle = C_{++} | ++ \rangle = | ++ \rangle, C_{++} = 1$$

$$| \langle 12 | M_s = -1 \rangle = C_{--} | -- \rangle = | -- \rangle, C_{--} = 1$$

$$| \langle 12 | M_s = 0 \rangle = C_{+-} | +- \rangle + C_{-+} | - + \rangle, |C_{+-}|^2 + |C_{-+}|^2 = 1$$

$| \langle 12 | M_s = 1 \rangle = | ++ \rangle$ 的物理图象是: 两个粒子的自旋取向均向上, 即为 (\uparrow, \uparrow) 。

$| \langle 12 | M_s = -1 \rangle = | -- \rangle$ 的物理图象是: 两个粒子的自旋取向均向下, 即为 (\downarrow, \downarrow) 。

$| \langle 12 | M_s = 0 \rangle = C_{+-} | +- \rangle + C_{-+} | - + \rangle$ 的物理图象是:

一粒子自旋取向向上, 另一粒子自旋取向向下。

总之, \hat{S}_z 的本征方程为:

$$\hat{S}_z |++\rangle = \hbar |++\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_z [C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle] \\ = 0\hbar [C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\hat{S}_z |--\rangle = -\hbar |--\rangle$$

(1)式即为非耦合表象中的基底, (7)式即为算符 \hat{S}_z 在该表象中的本征函数及相应的本征值。

三、耦合表象 $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$ 的共同本征函数系

我们已经知道, (7)式中的本征函数已是 $\{\hat{S}_z, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$ 的共同本征函数系, 但它们并不一定也是 \hat{S}^2 的本征函数系。下面我们将逐个讨论之。

1. 将 \hat{S}^2 作用到 $|++\rangle$ 态上

利用(2)式有

$$\hat{S}^2 |++\rangle = 2\hbar^2 |++\rangle = \hbar^2 1 \cdot (1+1) |++\rangle$$

说明 $|++\rangle$ 是 \hat{S}^2 的对应本征值为 $2\hbar^2$ 、量子数为 1 的本征函数, 即

$$|++\rangle = |S=1, M_s=1\rangle \quad (8)$$

2. 将 \hat{S}^2 作用到 $|--\rangle$ 态上

利用(2)式有

$$\hat{S}^2 |--\rangle = 2\hbar^2 |--\rangle = \hbar^2 1 \cdot (1+1) |--\rangle$$

说明 $|--\rangle$ 是 \hat{S}^2 的对应本征值为 $2\hbar^2$ 、量子数为 1 的本征函数, 即

$$|--\rangle = |S=1, M_s=-1\rangle \quad (9)$$

3. 将 \hat{S}^2 作用到 $[C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle]$ 态上

一般来说, 当 C_{+-} 及 C_{-+} 是任意复常数时, $[C_{+-}|+-\rangle + C_{-+}| - + \rangle]$ 态是 \hat{S}_z 的本征函数, 但却不一定是 \hat{S}^2 的本征函数, 需要选择适当的 C_{+-} 和 C_{-+} , 才有可能得到 \hat{S}^2 的本征函数。

数。

为此，要求 C_{+-}, C_{-+} 满足 \hat{S}^2 的本征方程

$$\begin{aligned} & \hat{S}^2 [C_{+-} | + - \rangle + C_{-+} | - + \rangle] \\ & = \hbar^2 S(S+1) [C_{+-} | + - \rangle + C_{-+} | - + \rangle] \end{aligned} \quad (10)$$

由于

$$\begin{aligned} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} | + - \rangle &= 0 \\ \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} | - + \rangle &= \hbar^2 | + - \rangle \\ \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+} | + - \rangle &= \hbar^2 | - + \rangle \\ \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+} | - + \rangle &= 0 \end{aligned}$$

则(10)式的左端为

$$\begin{aligned} & \hat{S}^2 [C_{+-} | + - \rangle + C_{-+} | - + \rangle] \\ & = \hbar^2 [C_{+-} + C_{-+}] | + - \rangle + \hbar^2 [C_{+-} + C_{-+}] | - + \rangle \end{aligned}$$

代回(10)式，且令 $\lambda \equiv S(S+1)$ 得

$$\begin{aligned} & \hbar^2 [C_{+-} + C_{-+}] | + - \rangle + \hbar^2 [C_{+-} + C_{-+}] | - + \rangle \\ & = \lambda \hbar^2 C_{+-} | + - \rangle + \lambda \hbar^2 C_{-+} | - + \rangle \end{aligned}$$

比较系数有

$$\begin{aligned} (1-\lambda)C_{+-} + C_{-+} &= 0 \\ C_{+-} + (1-\lambda)C_{-+} &= 0 \end{aligned}$$

由系数行列式为零，得

$$\lambda = 0, \text{ 从而 } S = 0$$

及

$$\lambda = 2, \text{ 从而 } S = 1$$

当 $S = 0$ 时，有

$$C_{+-} = -C_{-+}$$

利用归一化条件，且取相因子为零，则

$$C_{+-} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

当 $S = 1$ 时，有

$$C_{+-} = C_{-+}$$

利用归一化条件, 且取相因子为零, 则

$$C_{+-} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

从而有

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle + |-+ \rangle] \\ = 1 \cdot (1+1) \hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle + |-+ \rangle] \\ \hat{S}_z \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle - |-+ \rangle] = 0 \cdot \hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle - |-+ \rangle]\end{aligned}$$

即

$$|S=1 \quad M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle + |-+ \rangle] \quad (11)$$

$$|S=0 \quad M_s=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+- \rangle - |-+ \rangle] \quad (12)$$

至此, 我们得到了 \hat{S}^2, \hat{S}_z 的共同本征函数系

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 |SM_s\rangle &= \hbar^2 S(S+1) |SM_s\rangle \\ \hat{S}_z |SM_s\rangle &= \hbar M_s |SM_s\rangle\end{aligned} \quad (13)$$

其中量子数 $S=1, 0$,

$$M_s = \begin{cases} 0, \pm 1 & \text{当 } S=1 \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } S=0 \text{ 时} \end{cases}$$

$S=1$ 的自旋态称为三重态 $|1M_s\rangle$,

$$\begin{aligned}|11\rangle &= |++\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+- \rangle + |-+ \rangle) \\ |1-1\rangle &= |--\rangle\end{aligned} \quad (14)$$

$S=0$ 的自旋态称为单态 $|00\rangle$,

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+- \rangle - |-+ \rangle) \quad (15)$$

当交换两个粒子时, 三重态为对称波函数, 即

$$P_{12}|1M_S\rangle = |1M_S\rangle$$

其中 P_{12} 表示粒子 1 和 2 的交换。

$$\begin{aligned}\text{证明 } P_{12}|11\rangle &= P_{12}|+\rangle_1|+\rangle_2 = P_{12}|+\rangle_2|+\rangle_1 \\ &= |+\rangle_1|+\rangle_2 = |11\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P_{12}|10\rangle &= P_{12}\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2 + |-\rangle_1|+\rangle_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_2|-\rangle_1 + |-\rangle_2|+\rangle_1) \\ &= |10\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P_{12}|1-1\rangle &= P_{12}|-\rangle_1|-\rangle_2 \\ &= |-\rangle_2|-\rangle_1 = |1-1\rangle\end{aligned}$$

证毕。

当交换两个粒子时，单态为反对称波函数，即

$$P_{12}|00\rangle = -|00\rangle \quad (16)$$

$$\begin{aligned}\text{证明 } P_{12}|00\rangle &= P_{12}\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2 - |-\rangle_1|+\rangle_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}P_{12}(|+\rangle_2|-\rangle_1 - |-\rangle_2|+\rangle_1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_2|-\rangle_1 - |-\rangle_2|+\rangle_1) \\ &= -|00\rangle\end{aligned}$$

证毕。

§6 角动量加法的一般问题

角动量理论是量子理论中重要的组成部分。关于它的严格的系统的理论论述属于高等量子力学的范畴。但由于角动量在应用上十分重要，因此在本节将舍去严格的数学论述而仅给出某些结论性的简明论述。应特别指出的是，这些论述并不严格

和完整，也没有给出系列化的理论结果。

一、角动量算符的定义及性质

(1) 一般地说，若一向量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 的分量满足

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad \begin{array}{c} z \\ \swarrow \quad \searrow \\ x \rightarrow y \end{array} \quad (1)$$

则称 $\hat{\mathbf{J}}$ 是角动量算符。

(2) 角动量算符的平方

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \\ &= \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z \\ &= \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \end{aligned} \quad (2)$$

其中

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

(3) $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{J}}$ 的每个分量均对易，即

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_\mu] = 0 \quad \mu = x, y, z \quad (3)$$

(4) 令 J 是 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 的量子数， M_z 是 \hat{J}_z 的量子数，则 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 \hat{J}_z 的共同本征函数系为 $|JM_z\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 |JM_z\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |JM_z\rangle \\ \hat{J}_z |JM_z\rangle &= \hbar M_z |JM_z\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

且

$$\hat{J}_{\pm} |JM_z\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M_z(M_z \pm 1)} |JM_z \pm 1\rangle \quad (5)$$

二、角动量加法

(1) 若 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$ 是两个无关的角动量算符，即

$$[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2] = 0 \quad (6)$$

则这两个角动量算符可以相加成

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \quad (7)$$

按(7)式定义的 $\hat{\mathbf{J}}$ 仍是角动量算符，称为总角动量。它的分量

满足(1)式。这一点容易证明,只要利用(6)式及对于 \hat{J}_1, \hat{J}_2 分别用(1)式,则可得

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \\ &= i\hbar \hat{J}_z \end{aligned} \quad \begin{array}{c} z \\ \swarrow \quad \searrow \\ x \rightarrow y \end{array} \quad (8)$$

总角动量的平方

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) \cdot (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) \\ &= \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} \quad (9) \end{aligned}$$

在此,利用了

$$2\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + 2\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} = \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}$$

总角动量算符的升降算符为

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$$

(2) 至此我们已有了以下角动量算符:

$$\hat{J}_1, \hat{J}_1^2, \hat{J}_{1\mu}; \hat{J}_2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2\mu}; \hat{J}, \hat{J}^2, \hat{J}_{\mu}, \quad \mu = x, y, z$$

它们之间的对易关系有:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_i^2] &= [\hat{J}_i^2, \hat{J}_j^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_{\mu}] = 0, \quad \mu = x, y, z \\ [\hat{J}_x, \hat{J}_i^2] &= [\hat{J}_x, \hat{J}_j^2] = [\hat{J}_x, \hat{J}_{1z}] = [\hat{J}_x, \hat{J}_{2z}] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

应该特别注意到

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] \neq 0; [\hat{J}^2, \hat{J}_{2z}] \neq 0$$

(以上对易关系请读者自行证明)。

(3) 我们的中心问题是求出 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征函数系 $|JM\rangle$ 。

我们已知

$$\hat{J}_i^2 |j_i m_i\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_i m_i\rangle \quad (i=1,2) \quad (11)$$

欲求 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的本征解

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |JM\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |JM\rangle \\ \hat{J}_z |JM\rangle &= \hbar M |JM\rangle \end{aligned} \quad (12)$$

量子数 J 的取值应满足三角关系 $\Delta(j_1 j_2 J)$, 即

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (13)$$

J 既可以是整数, 也可以是半整数. 磁量子数 M_J 的取值为

$$M_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (14)$$

共计 $(2J+1)$ 个.

J_1 角动量空间的维数为 $(2j_1+1)$, 基底为 $|j_1 m_1\rangle_1$; J_2 角动量空间的维数为 $(2j_2+1)$, 基底为 $|j_2 m_2\rangle_2$; 总角动量 J 的空间维数为 $(2j_1+1) \times (2j_2+1)$. 该空间的基底是

$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle_1 |j_2 m_2\rangle_2$
 $\{|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\}$ 是 $\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}, \hat{J}_z$ 的共同本征函数系, 即

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 & \quad \hbar^2 j_1(j_1+1) \\ \hat{J}_{1z} & \quad \hbar m_1 \\ \hat{J}_2^2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2+1) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} & \quad \hbar m_2 \\ \hat{J}_z & \quad \hbar M_J \end{aligned} \quad (15)$$

其中

$$M_J = m_1 + m_2$$

注意, $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 虽然是 \hat{J}_z 的本征函数, 但却并非 \hat{J}^2 的本征函数.

总角动量平方 \hat{J}^2 和 z 分量 \hat{J}_z 的共同本征函数 $|JM_J\rangle$ 在该空间中的一般表达式为

$$|JM_J\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM_J} |j_1 m_1\rangle_1 |j_2 m_2\rangle_2 \quad (16)$$

其中展开系数

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM_J} \equiv \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM_J \rangle$$

称为克萊布許-高登 (Clebsch-Gordan) 系数, 简称 C-G 系数. C-G 系数中各量子数必须满足 $\Delta(j_1 j_2 J)$ 关系及 $M_J = m_1 + m_2$, 否则 C-G 系数为零. 而且 C-G 系数自然应该满足归一化条件

$$\sum_{m_1 m_2} |C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM}|^2 = 1 \quad (17)$$

关于 C-G 系数的性质在此不加论述, 仅给出某些对称性质:

$$(1) \quad C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3} = (-1)^{j_1 + j_2 - j_3} C_{j_1 -m_1 j_2 -m_2}^{j_3 -m_3}$$

$$(2) \quad C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3} = (-1)^{j_1 + j_2 - j_3} C_{j_2 m_2 j_1 m_1}^{j_3 m_3}$$

$$(3) \quad C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3} = (-1)^{j_1 - m_1} \sqrt{\frac{2j_3 + 1}{2j_2 + 1}} C_{j_1 m_1 j_3 m_3}^{j_2 -m_2}$$

C-G 系数的求法在此也将不给出一般性的论述, 仅举例说明之。

例1 已知两粒子的角动量量子数分别为 $j_1 = 1, j_2 = 2$, 按三角关系, 总角动量量子数 J 可以取值为 $J = 1, 2, 3$, 从而可以构成

$$\begin{aligned} |JM\rangle &= |1M\rangle, & M_J = 0, \pm 1 \\ &|2M_J\rangle, & M_J = 0, \pm 1, \pm 2 \\ &|3M_J\rangle, & M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \end{aligned}$$

下面仅以求出 $|11\rangle$ 为例加以讨论。

角动量空间的基底为

$$\begin{aligned} &|1m_1\rangle_1 |2m_2\rangle_2 \\ &m_1 = 0, \pm 1; \quad m_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned}$$

共计15个, $|11\rangle$ 可在该基底中写出

$$|11\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{11} |1m_1\rangle_1 |2m_2\rangle_2$$

由于 $m_1 + m_2 = 1$ (否则 C-G 系数为零), 因此

$$\begin{aligned} |11\rangle &= C_{1120}^{11} |11\rangle_1 |20\rangle_2 + C_{1021}^{11} |10\rangle_1 |21\rangle_2 \\ &\quad + C_{1-122}^{11} |1-1\rangle_1 |22\rangle_2 \end{aligned}$$

本征方程为

$$\hat{J}^2 |11\rangle = \hbar^2 1 \cdot (1+1) |11\rangle \quad (18)$$

即

$$(\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}) |11\rangle = 2\hbar^2 |11\rangle$$

利用(5)式及(11)式, 分别求出上式左方各项, 得

$$\begin{aligned} & \hat{J}^2 |11\rangle \\ &= [8\hbar^2 C_{11}^{11}{}_{20} + \sqrt{12}\hbar^2 C_{10}^{11}{}_{21}] |11\rangle_1 |20\rangle_2 \\ &+ [\sqrt{12}\hbar^2 C_{11}^{11}{}_{20} + 8\hbar^2 C_{10}^{11}{}_{21} \\ &+ \sqrt{8}\hbar^2 C_{11}^{11}{}_{22}] |10\rangle_1 |21\rangle_2 \\ &+ [\sqrt{8}\hbar^2 C_{10}^{11}{}_{21} + 4\hbar^2 C_{11}^{11}{}_{22}] |1-1\rangle_1 |22\rangle_2 \quad (19) \end{aligned}$$

将(19)式代入(18)式, 且令

$$C_{11}^{11}{}_{20} = x_1, \quad C_{10}^{11}{}_{21} = x_2, \quad C_{11}^{11}{}_{22} = x_3$$

得

$$\begin{aligned} & 2x_1 |11\rangle_1 |20\rangle_2 + 2x_2 |10\rangle_1 |21\rangle_2 + 2x_3 |1-1\rangle_1 |22\rangle_2 \\ &= (8x_1 + \sqrt{12}x_2) |11\rangle_1 |20\rangle_2 + (\sqrt{12}x_1 + 8x_2 \\ &+ \sqrt{8}x_3) |10\rangle_1 |21\rangle_2 \\ &+ (\sqrt{8}x_2 + 4x_3) |1-1\rangle_1 |22\rangle_2 \end{aligned}$$

比较系数得

$$\begin{aligned} 2x_1 &= 8x_1 + \sqrt{12}x_2 \\ 2x_2 &= \sqrt{12}x_1 + 8x_2 + \sqrt{8}x_3 \\ 2x_3 &= \sqrt{8}x_2 + 4x_3 \end{aligned}$$

利用(17)式有

$$|x_1|^2 + |x_2|^2 + |x_3|^2 = 1$$

取相因子为零, 经简单计算得

$$x_1 = -\frac{1}{\sqrt{10}}, \quad x_2 = \sqrt{\frac{3}{10}}, \quad x_3 = -\sqrt{\frac{3}{5}}$$

从而 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征函数 $|11\rangle$ 为

$$\begin{aligned} |11\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{10}} |11\rangle_1 |20\rangle_2 + \sqrt{\frac{3}{10}} |10\rangle_1 |21\rangle_2 \\ &- \sqrt{\frac{3}{5}} |1-1\rangle_1 |22\rangle_2 \end{aligned}$$

例2 利用角动量加法的一般公式, 求出两个自旋1/2的相

加。

由题知 $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$ 。按 $\Delta(S, s_1, s_2)$ 的关系, 可得总自旋量子数 S 取值为

$$S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$$

总自旋平方及 z 分量的共同本征态 $|SM_s\rangle$ 可以有

$$|SM_s\rangle = \begin{cases} |1M_s\rangle & M_s = 0, \pm 1 \\ |00\rangle \end{cases}$$

下面仅以单态为例求之。

按(16)式

$$\begin{aligned} |00\rangle &= \sum_{m_1 m_2} C_{1/2, 1/2, m_1, 1/2, m_2}^{0, 0} |1/2 m_1\rangle_1 |1/2 m_2\rangle_2 \\ &= C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{0, 0} |1/2, 1/2\rangle_1 |1/2 - 1/2\rangle_2 \\ &\quad + C_{1/2, 1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{0, 0} |1/2 - 1/2\rangle_1 |1/2 + 1/2\rangle_2 \end{aligned}$$

其它C-G系数均为零, 即

$$C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2}^{0, 0} = C_{1/2, -1/2, 1/2, -1/2}^{0, 0} = 0$$

本征方程为

$$\hat{S}^2 |00\rangle = \hbar^2 \cdot 0 |00\rangle$$

利用

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}$$

及 $\hat{S}_{1\pm}, \hat{S}_{2\pm}$ 的作用, 得出

$$C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{0, 0} + C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{0, 0} = 0$$

再利用归一化条件得:

$$C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{0, 0} = -C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{0, 0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

从而

$$\begin{aligned} |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2, 1/2\rangle_1 |1/2 - 1/2\rangle_2 \\ &\quad - |1/2 - 1/2\rangle_1 |1/2, 1/2\rangle_2) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)$$

与§5的(12)式一致。

三、交换粒子时的对称性

若体系由两粒子构成，且它们的角动量相等，即 $j_1 = j_2 = j$ ，这时构成的总角动量本征函数 $|JM\rangle$ 为

$$|JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j, m_1, m_2}^{JM} |jm_1\rangle_1 |jm_2\rangle_2 \equiv |(12)JM\rangle$$

交换粒子1和2，即以 P_{12} 作用其上

$$\begin{aligned} P_{12} |(12)JM\rangle &= \sum_{m_1 m_2} C_{j, m_1, m_2}^{JM} P_{12} |jm_1\rangle_1 |jm_2\rangle_2 \\ &= \sum_{m_1 m_2} C_{j, m_2, m_1}^{JM} |jm_1\rangle_2 |jm_2\rangle_1 \end{aligned}$$

由于 m_1, m_2 是求和指标，因此可以将 m_1 称为 m_2 ，将 m_2 称为 m_1 ，求和结果不变。故

$$P_{12} |(12)JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j, m_2, m_1}^{JM} |jm_2\rangle_2 |jm_1\rangle_1$$

又由

$$C_{j, m_2, m_1}^{JM} = (-1)^{j+m_1-j} C_{j, m_1, m_2}^{JM}$$

得

$$\begin{aligned} P_{12} |(12)JM\rangle &= (-1)^{2j-j} \sum_{m_1 m_2} C_{j, m_1, m_2}^{JM} |jm_1\rangle_1 |jm_2\rangle_2 \\ &= (-1)^{2j-j} |(12)JM\rangle \end{aligned}$$

亦即

$$P_{12} |JM\rangle = (-1)^{2j-j} |JM\rangle \quad (20)$$

说明 $|JM\rangle$ 的奇偶性取决于 $(-1)^{J-1/2}$ 因子。特别地，对于两个自旋为 $1/2$ 的粒子 $J=S, j=1/2$ 。此时有

$$(-1)^{2j-1} = (-1)^{2s-s} = (-1)^{1-s} = \begin{cases} +1 & \text{当 } S=1 \text{ 时} \\ -1 & \text{当 } S=0 \text{ 时} \end{cases}$$

说明自旋三重态是对称波函数，自旋单态是反对称波函数。与 §5 结论相同

例3 一个真实的 He 原子的基态是不退化的。我们设想一“He 原子”，其内两个电子用两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的带相同负电、相同质量的粒子代替之。略去与自旋相关的作用力，对于这一假想的原子，计算其基态退化度。

由于自旋为整数，且它们的各种固有属性（电荷、质量、自旋）均相同，实验表明这样的原子的总波函数应该是对称的。由于不存在与自旋相关的力，因此总波函数可以写为空间部分与自旋部分的乘积。在基态时，空间部分的波函数总是对称的，故而自旋部分的波函数也应该是对称的。自旋波函数对称与否取决于因子

$$(-1)^{s_1+s_2-S} = (-1)^{2-S}$$

总自旋量子数的取值，按 $\Delta(s_1, s_2, S)$ 应为

$$S = 0, 1, 2$$

为使自旋部分波函数对称， S 取为

$$S = 0, 2$$

由于场力与 S 无关，故能量相对于自旋量子数 (S, M_S) 退化度为

$$f = \sum_{S=0, 2} (2S+1) = 6$$

因此假想的“He原子”基态退化度为6。

§7 精细结构

一、碱金属原子和价电子模型

我们已经讨论了如何用量子力学方法来处理氢原子和类氢离子的问题，但对更复杂的原子，作为多体体系，却还没有讨论过。然而碱金属元素（尽管它们包含多个电子）由于其特殊性质使得我们可以采用一个近似方法——价电子模型把它们做为单体问题加以处理。以钠原子为例，它的核外有11个电子，由于钠原子具有明显的类氢光谱特性，因此可以预测在这11个电子中，只有1个电子起主要作用。这个电子的运动规律主要地决定了光谱的类氢特征，而其它10个电子的运动仅仅给出了钠光谱中不同于氢的地方。这10个电子和原子核在一起，可以看成是一个较稳定的体系——“原子实”。只有对最外面的价电子，原子核束缚的最松弛，价电子在带正1价电荷的原子实场中运动，这就是“价电子模型”。

一般来说，碱金属原子的原子实是由原子核（带 Z 个正电荷）和 $(Z-1)$ 个电子构成的。因此原子实净带电 $(+e)$ 。显然，这个价电子模型与氢原子的内部结构十分相似。碱金属原子的低激发态就是由价电子激发而来的。

价电子在原子实场中的能量算符为

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e\tau}{r^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r)\end{aligned}\quad (1)$$

其中

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

$U(r)$ 的第二项是价电子在原子实产生的偶极子场中的位， r 是

一个与具体原子性质有关的常数。 $U(r)$ 相当于一屏蔽场。

二、 \hat{H}_0 的本征方程 $\hat{H}_0\psi = E^{(0)}\psi$

由(1)式知,能量表象的基底可以有二类,即有二类完整力学数量组。

$$1. \{ \hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z \}$$

它们的共同本征函数系为

$$\psi_{n,l,m_s}^{(0)}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_n^{(0)}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(s_z) \quad (2)$$

其中 $R_n^{(0)}(r)$ 是 \hat{H}_0 的径向波函数,自然,它与氢原子的径向波函数不同,因为位能算符形式不同。

相应的本征值为

$$E_n^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{[n - \alpha(l)]^2} \quad (3)$$

$$\alpha(l) = \frac{2m\tau}{\hbar^2(2l+1)}$$

显然(2)式也是 \hat{J}_z 的本征函数,对应本征值为 $\hbar(m_l + m_s)$ 。

$$2. \{ \hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z \}$$

它们的共同本征函数系为

$$\psi_{n,l,m}^{(0)}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_n^{(0)}(r) \chi_{j,m_j}(\theta, \varphi, s_z) \quad (4)$$

对应的本征值自然仍是(3)式。

三、自旋轨道相互作用

事实上,原子内部存在着由轨道角动量引起的内磁场。一般来说,这内磁场是很强的。本征磁矩在内磁场中发生作用,以致在能量算符中还应存在一项“自旋轨道相互作用项” \hat{H}_1 ,

(称托马斯项)。事实上,电子的自旋作为一种相对论效应,在它的相对论波动方程(在中心力场 $U(r)$ 中)向非相对论极

限过渡时会自动地出现托马斯项 \hat{H}_{ts} 的表达式为

$$\hat{H}_{ts} = \eta(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

其中

$$\eta(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} - \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

m 为电子质量, c 为光速. 注意到

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

则能量算符可写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \eta(r) (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (5)$$

显然, $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_z, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2\}$ 构成完整力学量组. 它们的共同本征函数系是

$$\psi_{n,l,m_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = R_{n,l}(r) \chi_{l,m_j}(\theta, \varphi, s_z) \quad (6)$$

其中 $R_{n,l}(r)$ 是 \hat{H} 的径向波函数, 它与 \hat{H}_0 的 $R_n^{(0)}(r)$ 不同. $R_{n,l}(r)$ 与 $R_n^{(0)}(r)$ 之所以不同, 是由于存在托马斯项 \hat{H}_{ts} , 但 \hat{H}_{ts} 的作用与 \hat{H}_0 中屏蔽库仑场 $U(r)$ 的作用相比毕竟是小量, 因此作为初级近似, 可以取 $R_{n,l}(r) \simeq R_n^{(0)}(r)$. 利用(5)式及(6)式, 可得本征值为

$$\begin{aligned} E &= \sum_{s_z} \int \psi_{n,l,m_j}^*(r, \theta, \varphi, s_z) \hat{H} \psi_{n,l,m_j}(r, \theta, \varphi, s_z) d\tau \\ &\simeq \sum_{s_z} \int \psi_{n,l,m_j}^{(0)*}(r, \theta, \varphi, s_z) \left[\hat{H}_0 + \frac{1}{2} \eta(r) (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \right] \\ &\quad \cdot \psi_{n,l,m_j}^{(0)}(r, \theta, \varphi, s_z) d\tau \\ &= E_n^{(0)} + \frac{1}{2} \left(\int R_n^{(0)*}(r) \eta(r) R_n^{(0)}(r) r^2 dr \right) \\ &\quad \cdot \hbar^2 \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

令

$$\langle \eta \rangle_{n,l} = \int R_n^{(0)*}(r) \eta(r) R_n^{(0)}(r) r^2 dr$$

从而得本征值

$$E_{n,l,j} = E_{n,l}^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2} \langle \eta \rangle_{n,l} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (7)$$

(7)式即为精细结构公式。

四、讨论

1. 间距公式

由(7)式知

$l=0$ 时, $j=1/2$, 从而

$$E_{n,1/2} = E_{n,0}^{(0)}$$

亦即 $E_{n,0}^{(0)}$ 能级不劈裂。

$l \neq 0$ 时, $j=l \pm 1/2$, 从而

$$E_{n,l,j} = E_{n,l}^{(0)} + \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} \langle \eta \rangle_{n,l} & j=l+1/2 \\ -\frac{\hbar^2}{2} \langle \eta \rangle_{n,l} (l+1) & j=l-1/2 \end{cases}$$

亦即 $E_{n,l}^{(0)}$ ($l \neq 0$) 能级将发生劈裂, 且劈裂成两条。这两条劈裂能级之间的间距为

$$\begin{aligned} \Delta E_{n,l} &\equiv E_{n,l,j=l+1/2} - E_{n,l,j=l-1/2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \langle \eta \rangle_{n,l} (2l+1) \end{aligned} \quad (8)$$

对于同一类原子, 随着 (nl) 的增加, $\langle \eta \rangle_{n,l}$ 将减少, 从而能级间距将增加。对不同的原子, 随 z 的增加, $\langle \eta \rangle_{n,l}$ 将增大, 从而能级间距将增加, 亦即重原子的能级劈裂较大。

2. 能级示意图 (以钠原子为例)

图7.2中使用了符号

$$n^{2s+1}L_j$$

其中 L 表示 l 值, $l=0(s), 1(p), 2(d), 3(f), \dots$; n 表示主量子数; j 表示 J^2 的量子数。由于 $s=1/2$, 故 $2s+1=2$, 在此略去。

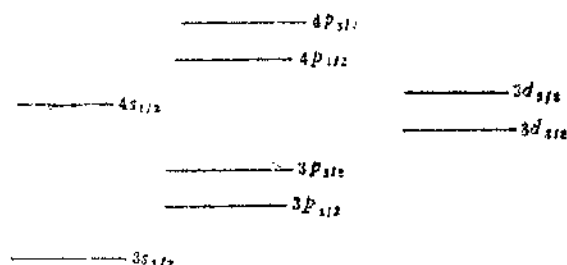


图7.2

能级退化度为

$$f = 2j + 1$$

3. 谱线 (以钠原子为例)

(1) D 黄线的精细结构

由于 $3p$ 能级分为两条, $3s$ 能级不劈裂, 因此 $3p \rightarrow 3s$ 的一条谱线将分成两条。又由于 $3p$ 能级的劈裂毕竟很小, 因此这两条谱线的波长很靠近 (见图7.3(a))。

(2) 漫线系 $3d \rightarrow 3p$

$3d, 3p$ 分别劈裂成两条 (见图7.3(b))。由于选择规则的限制:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta s = 0; \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

图中虚线的跃迁是禁戒的。

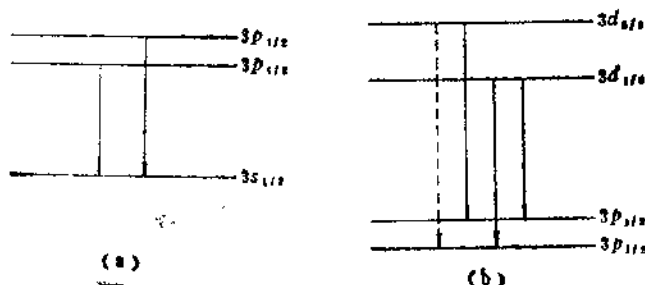


图7.3

§8 塞曼 (Zeeman) 效应

体系处于外磁场时将会出现谱线的分裂, 这种现象称之为塞曼效应。

若一条谱线分为 3 条, 且相互位置对称, 则称正常塞曼效应。这种现象在强磁场下可以观察到。

在弱磁场下, 谱线分裂不只是 3 条, 称为反常塞曼效应。

一、塞曼效应的一般公式

设体系处于沿 z 方向的均匀外磁场 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ 中。体系的角动量 $\hat{\mathbf{J}}$ (可以是 $\hat{\mathbf{L}}$, 也可以是 $\hat{\mathbf{S}}$, 或者是总角动量 $\hat{\mathbf{J}}$) 对应磁矩为 $\hat{\mathbf{M}}_J = -M_B g_J \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar}$ 。

体系在外磁场中的相互作用算符为

$$\hat{H}_B = -\hat{\mathbf{M}}_J \cdot \mathbf{B} = M_B B_0 g_J \frac{\hat{J}_z}{\hbar} \quad (1)$$

从而体系的能量算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_B \quad (2)$$

设 $E_n^{(0)}$ 为 \hat{H}_0 的本征值, 且对应的本征函数 $|n\rangle$ 也是 \hat{J}_z 的本征函数, 则 (2) 的本征值为

$$E = E_n^{(0)} + M_B B_0 g_J M_J \quad (3)$$

M_J 是 \hat{J}_z 的量子数。

一般来说, $E_n^{(0)}$ 相对 M_J 退化, (3) 式表明退化已消除, E_n 将劈裂成 $(2J+1)$ 条能级。

当 $J = J_1, J_2$ 时, E 分别为 E^1, E^2 。若它们在之间发生跃迁时, 则有

$$\begin{aligned} h\nu &= E^2 - E^1 \\ &= (E_{n_2} - E_{n_1}) + M_B B_0 (g_{J_2} M_{J_2} - g_{J_1} M_{J_1}) \end{aligned} \quad (4)$$

且应遵守跃迁规则

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

由(4)式可以确定在外磁场中谱线发生的变化,下面将就正常塞曼效应和反常塞曼效应分别讨论之。

二、正常塞曼效应

(1)当外磁场强到使轨道角动量 \hat{L} 与自旋 \hat{S} 无法耦合成总角动量 \hat{J} 时,(1)式应是

$$\begin{aligned}\hat{H}_B &= -(\hat{M}_L + \hat{M}_S) \cdot \mathbf{B} \\ &= M_B B_0 g_L \frac{\hat{L}_z}{\hbar} + M_B B_0 g_S \frac{\hat{S}_z}{\hbar}\end{aligned}\quad (5)$$

以钠原子为例,此时有

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e\tau}{r^2}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_B$$

由于 \hat{H}_B 与 \hat{H}_0 对易,故而 $\{\hat{H}, \hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z\}$ 有共同本征函数 $\psi_{n l m_l m_s}(r, \theta, \varphi, s_z)$ 。对应的 \hat{H} 的本征值为

$$\begin{aligned}E_{n l m_l m_s} &= \sum_{s_z} \int \psi_{n l m_l m_s}^*(r, \theta, \varphi, s_z) \hat{H} \psi_{n l m_l m_s}(r, \theta, \varphi, s_z) d\tau \\ &= E_{n l}^{(0)} + M_B B_0 (g_l m_l + g_s m_s)\end{aligned}$$

注意到

$$g_l = 1, \quad g_s = 2$$

则钠原子在外磁场中的能谱值为

$$E_{n l m_l m_s} = E_{n l}^{(0)} + M_B B_0 (m_l + 2m_s)$$

以钠的D黄线为例。在3p态上

$$E_{3 p m_l m_s} = E_{3 p}^{(0)} + M_B B_0 (m_l + 2m_s)$$

其中

$$m_l = 0, \pm 1, \quad m_s = \pm 1/2$$

$E_{3p}^{(0)}$ 能级在外磁场作用下发生劈裂而成为6条。在3s态上

$$E_{3s, 0, m_s} = E_{3s}^{(0)} + 2M_B B_0 m_s$$

其中

$$m_s = \pm 1/2$$

$E_{3s}^{(0)}$ 能级在外磁场作用下也发生劈裂而成为两条。

按光辐射跃迁的选择规则 $\Delta m_l = 0$, 当 E_{3p} 向 E_{3s} 跃迁时, 分别在 $m_l = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -1/2$ 两组能谱的内部进行。因此有

$$\begin{aligned} h\nu &= E_{3p, m_l, m_s} - E_{3s, 0, m_s} = (E_{3p}^{(0)} - E_{3s}^{(0)}) + M_B B_0 m_l \\ &= h\nu^{(0)} + M_B B_0 m_l \end{aligned} \quad (6)$$

其中

$$\nu^{(0)} = \frac{E_{3p}^{(0)} - E_{3s}^{(0)}}{h}$$

引入

$$\mathcal{L} = \frac{M_B B_0}{h} = -\frac{eB_0}{4\pi m_e c}$$

称为洛伦兹 (Lorentz) 单位 (或拉摩频率), 则

$$\nu = \nu^{(0)} + \mathcal{L} m_l, \quad m_l = 0, \pm 1 \quad (7)$$

按(7)式, 1条谱线 $\nu^{(0)}$ 将分成3条, 且位置对称, 如图7.4所示。跃迁时, 对 m_l 的选择规则是

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

$m_s = +\frac{1}{2}$ 组的跃迁谱线为

$$\begin{aligned} \nu_{-1} &= \nu^{(0)} - \mathcal{L}, & m_l &= -1 \\ \nu_0 &= \nu^{(0)}, & m_l &= 0 \\ \nu_{+1} &= \nu^{(0)} + \mathcal{L}, & m_l &= 1 \end{aligned}$$

$m_s = -1/2$ 组的跃迁谱线与 $m_s = +1/2$ 组的跃迁谱线相同, 因此实际上只观察到3条谱线。这种现象就是正常塞曼效应。

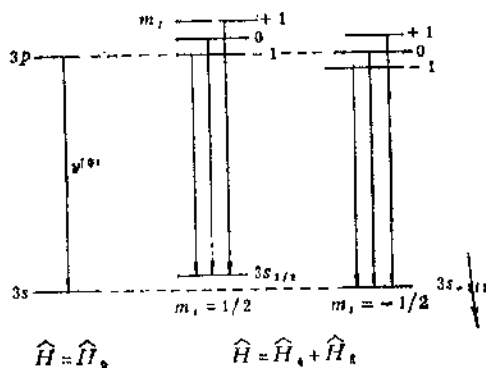


图7.4

(2) 即使体系存在总角动量 J ，在某些情况下，也会出现正常的塞曼效应。以镉 $_{48}\text{Cd}$ 为例，它的价电子有2个，可以构成 $^1D(L=2, S=0)$ 和 $^1P(L=1, S=0)$ 的激发态。这时 L 和 S 耦合成总角动量 J ，其量子数分别为2,1。

体系处于外磁场时， $^1D_2, ^1P_1$ 将分别附加有能量 $M_B B_0 M_2$ 和 $M_B B_0 M_1$ （注意 $g_2 = g_1 = 1$ ）。在由 1D_2 向 1P_1 跃迁时，原来的一条谱线将发生劈裂：

$$h\nu = h\nu^{(0)} + M_B B_0 (M_2 - M_1)$$

其中

$$M_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \quad M_1 = 0, \pm 1$$

利用选择规则， $\Delta M_J = 0, \pm 1$ ，则有

$$h\nu = h\nu^{(0)} + M_B B_0 \times \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

从而

$$\nu = \nu^{(0)} + \mathcal{L} \times \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

如图7.5所示。实验上也确实观察到了正常塞曼效应。事实

上, 当具有偶数个价电子且耦合成自旋单态($S=0$)时的原子, 才有可能出现正常塞曼效应。

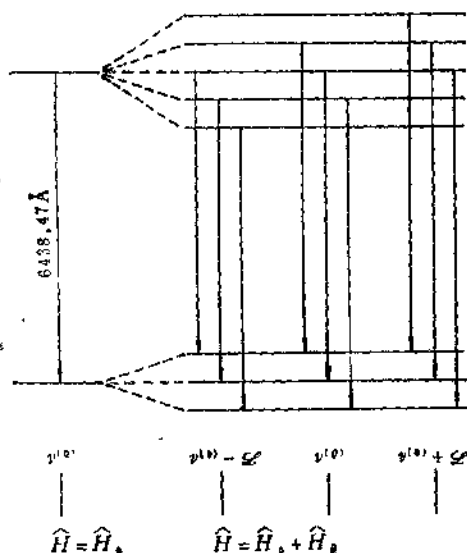


图7.5

三、反常塞曼效应

当体系处于弱磁场时, 不仅应该考虑 \hat{H}_B 的作用, 也应该考虑自旋-轨道耦合相互作用项的影响, 因为后者并不比前者的贡献小。这时体系的能量算符应为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_B \\ &= \hat{H}_0 + \frac{1}{2}\eta(r)[\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2] + M_B B_0 g_I \frac{\hat{J}_z}{\hbar}\end{aligned}\quad (8)$$

显然 $\{\hat{H}_0, \hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2\}$ 构成完整力学数量组, \hat{H} 的本征值近似为

$$E_{n l m_l} = E_{n l} + M_B B_0 g_l m_l \quad (9)$$

其中 $E_{n l}$ 为 $(\hat{H}_0 + \hat{H}_{11})$ 的本征值 (其值参见 §7 的 (7) 式)。仍以钠原子的 D 黄线为例。在 $3s_{1/2}$ 态上, $J = 1/2$, $g_l = g_s = 2$, 因此

$$E_{3s_{1/2} M_{1/2}} = E_{3s_{1/2}} + M_B B_0 2 M_{1/2} \quad (M_{1/2} = \pm 1/2)$$

在 $3p_{3/2}$ 态上, $J = 3/2$, $g_{3/2} = 4/3$ (参见 §4 的 (27) 式), 因此

$$E_{3p_{3/2} M_{3/2}} = E_{3p_{3/2}} + \frac{4}{3} M_B B_0 M_{3/2} \quad (M_{3/2} = \pm 3/2, \pm 1/2)$$

在 $3p_{1/2}$ 态上, $J = 1/2$, $g_{1/2} = 2/3$ (参见 §4 (27) 式), 因此

$$E_{3p_{1/2} M_{1/2}} = E_{3p_{1/2}} + \frac{2}{3} M_B B_0 M_{1/2} \quad (M_{1/2} = \pm 1/2)$$

即: 由于自旋-轨道相互作用, $3p$ 能级劈裂成 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 两条; 而 $3s$ 能级不劈裂, 仍为 $3s_{1/2}$ 。又由于外磁场作用, $3p_{3/2}$ 进一步劈裂成 4 条, $3p_{1/2}$ 和 $3s_{1/2}$ 进一步劈裂成 2 条。再注意到跃迁的选择规则: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M_J = 0, \pm 1$, 就可以给出谱线的分裂情况了, 如图 7.6 所示。

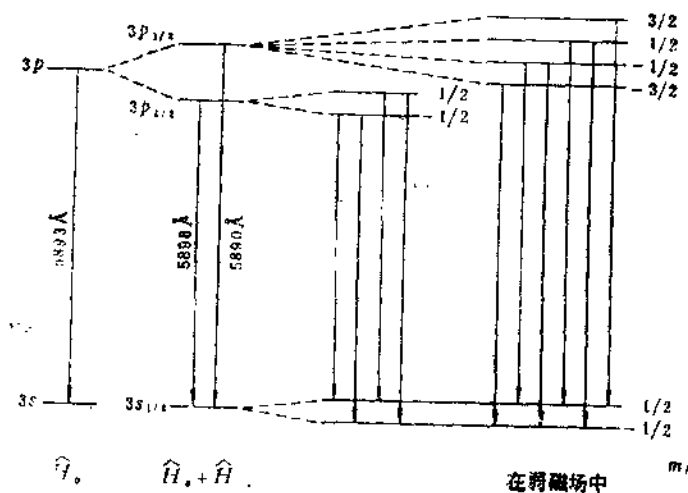


图 7.6

对于 5896 \AA 的谱线，将分裂成 4 条。对应的劈裂频率为

$$\nu_1 = \nu^{(0)} - \frac{4}{3} \mathcal{L}$$

$$\nu_2 = \nu^{(0)} + \frac{2}{3} \mathcal{L}$$

$$\nu_3 = \nu^{(0)} - \frac{2}{3} \mathcal{L}$$

$$\nu_4 = \nu^{(0)} + \frac{4}{3} \mathcal{L}$$

ν_1 与 ν_3 的频率差为 $2/3$ ， ν_2 与 ν_4 的频率差也为 $2/3$ ，而中间两条的频率差为 $4/3$ 。对于 5890 \AA 的谱线，将分裂成 6 条。每条谱线的频率及相邻谱线的频率差请读者自己计算。

§9 外磁场中的自旋粒子

一、一般描述

具有自旋为 \hat{S} 的粒子，如电子，其相应的磁矩 \hat{M}_s 已在 § 2 中给出：

$$\hat{M}_s = -\frac{2M_B}{\hbar} \hat{S}$$

人们还常引用旋磁比 γ 给出 M_s ，即

$$\hat{M}_s = \gamma \hat{S}$$

显然， $\gamma = -\frac{2M_B}{\hbar}$

当粒子处于外磁场 B 中时，相应的哈密顿算符为

$$\hat{H}_s = -\hat{M}_s \cdot B = -\gamma \hat{S} \cdot B \quad (1)$$

本节仅在自旋空间中讨论粒子的状态。薛定格方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = \hat{H}_s \chi(t) \quad (2)$$

其中 $\chi(t)$ 为自旋空间中的波函数。(2) 式在泡利表象中写成矩

阵形式为

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = -\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_x & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} \quad (3)$$

其中

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} C_+(t) \\ C_-(t) \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\mathbf{B} = B_x \mathbf{e}_x + B_y \mathbf{e}_y + B_z \mathbf{e}_z$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\gamma\hbar}{2} \hat{\sigma} \cdot \mathbf{B} \\ &= -\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_x & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_x \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

下面将就 \mathbf{B} 的不同情况分别讨论之。

二、定态本征问题

问题的中心在于求解本征方程

$$-\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_x & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} \quad (6)$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} -\frac{\gamma\hbar}{2} B_x - E & -\frac{\gamma\hbar}{2} (B_x - iB_y) \\ -\frac{\gamma\hbar}{2} (B_x + iB_y) & \frac{\gamma\hbar}{2} B_x - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

由(7)式解出

$$E = \pm \frac{\gamma\hbar}{2} B_0 = \mp M_N B_0 \quad (8)$$

其中

$$B_0 = (B_x^2 + B_y^2 + B_z^2)^{1/2} = |\mathbf{B}|$$

若 \mathbf{B} 的方向由极角 θ , φ 表示, 即

$$\mathbf{B} = B_0 \sin\theta \cos\varphi \mathbf{e}_x + B_0 \sin\theta \sin\varphi \mathbf{e}_y + B_0 \cos\theta \mathbf{e}_z$$

由(6)式及归一化条件 $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$, 可得

$$E = -M_B B_0 \text{ 时}$$

$$\begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2)e^{-i\varphi/2} \\ \cos(\theta/2)e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$E = +M_B B_0 \text{ 时}$$

$$\begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\theta/2)e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \quad (10)$$

特别地, 当 \mathbf{B} 取特殊方向—— z 方向时

$$\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$$

则

$$\hat{H}_s = -\gamma B_0 \hat{S}_z = \frac{eB_0}{2m_e c} (2\hat{S}_z) = \omega_L (2\hat{S}_z) \quad (11)$$

其中 $\omega_L \equiv \frac{eB_0}{2m_e c}$. 显然, $\omega_L = 2\pi\omega$, 称为圆频率.

(11)式的本征函数与 \hat{S}_z 的本征函数相同, 本征值为

$$E = \pm \omega_L \hbar$$

相应于 $E_+ = +\omega_L \hbar$ 的本征函数为

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

相应于 $E_- = -\omega_L \hbar$ 的本征函数为

$$|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

与时间有关的定态波函数为

$$\chi_+(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left(i - \frac{i}{\hbar} E_+ t\right)$$

$$\chi_-(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_- t\right)$$

任意自旋波函数可表为

$$\begin{aligned}\xi(t) &= \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_+ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_+ t\right) \\ c_- \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_- t\right) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_+ e^{-i\omega_L t} \\ c_- e^{i\omega_L t} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (12)$$

三、非定态问题

1. $B = B_0 e_z$ 的情况

按(5)式有

$$H_1 = -\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_0 & 0 \\ 0 & -B_0 \end{pmatrix}$$

薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} = -\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_0 & 0 \\ 0 & -B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} \quad (13)$$

由(12)式知, 方程的解为

$$\xi(t) = \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_+(0)e^{-i\omega_L t} \\ c_-(0)e^{i\omega_L t} \end{pmatrix} \quad (14)$$

继而可利用初始条件定出 $c_{\pm}(0)$ 的值。

设电子初始时刻处于 S_z 向上的态, 即

$$\xi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

与当 $t=0$ 时的(14)式相比较, 立即可得

$$C_+(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_-(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

从而(14)式为

$$\xi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_L t} \\ e^{i\omega_L t} \end{pmatrix}$$

在此态上, 自旋算符

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y \\ \mathbf{e}_y + i\mathbf{e}_x & -\mathbf{e}_z \end{pmatrix}$$

平均值为

$$\langle S \rangle = \frac{\hbar}{2} (\mathbf{e}_x \cos 2\omega_0 t + \mathbf{e}_y \sin 2\omega_0 t)$$

说明 $\langle S \rangle$ 与 t 相关。

总之, B 与时间无关时的非定态问题, 只需要利用初始条件及(12)式就可以解决。

2. B 与时间有关的情况

B 的较通常形式是

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

B_0 是个与 \mathbf{e}_z 垂直的调频场。由(5)式得

$$\hat{H}_1 = -\frac{\gamma \hbar}{2} \begin{pmatrix} B_0 & B_0 e^{i\omega t} \\ B_0 e^{-i\omega t} & -B_0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

由于 $\frac{\partial \hat{H}_1}{\partial t} \neq 0$, 因此不存在定态问题。薛定格方程为

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} = -\frac{\gamma \hbar}{2} \begin{pmatrix} B_0 & B_0 e^{i\omega t} \\ B_0 e^{-i\omega t} & -B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+(t) \\ c_-(t) \end{pmatrix} \quad (16)$$

可以用试探法求解(16)式。解的形式为

$$c_{\pm}(t) = c_{\pm}(0) e^{i\omega_{\pm} t} \quad (17)$$

其中

$$\omega_- = -\frac{1}{2}\omega \pm \eta$$

$$\omega_+ = +\frac{1}{2}\omega \pm \eta = \omega + \omega_-$$

$$\eta = \frac{1}{2} [(\omega - \omega_0)^2 + \omega_0^2]^{1/2}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

$$\omega_r = \gamma B_r$$

(17)式给出了(16)式的特解形式。利用相应的通解形式, 根据

初始条件及归一化条件,即可最后定出解来。

若 $t=0$ 时,设体系处于 \hat{S}_z 向上的本征态 $|+\rangle$, 则

$$\begin{pmatrix} c_+(0) \\ c_-(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

从而

$$\begin{aligned} c_-(t) &= A \sin \eta t e^{-i\omega_0 t/2} \\ c_+(t) &= \frac{A}{\omega_1} [(\omega_0 - \omega) \sin \eta t - 2i\eta \cos \eta t] e^{i\omega_0 t/2} \end{aligned} \quad (18)$$

其中

$$A = i\omega_1/2\eta$$

当 $t>0$ 时,体系从 \hat{S}_z 向上的本征态跃迁到 \hat{S}_z 向下的本征态的几率为

$$|c_-(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{4\eta^2} \sin^2 \eta t = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \eta t \quad (19)$$

当调频场的 $\omega = \omega_0$ 时

$$|c_-(t)|^2 = \sin^2 \eta t$$

当

$$t = \frac{\pi}{2\eta} (2n+1) \quad (n=0,1,2,\dots)$$

时

$$|c_-(t)|^2 = 1$$

即此时自旋方向完全翻转。

显然,当

$$t = \frac{\pi}{\eta} n \quad (n=0,1,2,\dots)$$

时

$$|c_-(t)|^2 = 0$$

即此时体系的自旋方向与初始时刻是相同的。

通常,当 $\omega = \omega_0$ 时,称为共振频率。只有当调频场处于共

振频率时,体系的自旋方向才有可能周期性地发生完全翻转。

§10 两自旋粒子体系的相互作用

为了便于论述,我们仅就两个自旋均取 $1/2$ 的粒子构成的体系加以讨论。对于这样的体系,其自旋角动量有:粒子1的自旋 $\hat{S}_1(\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z})$;粒子2的自旋 $\hat{S}_2(\hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z})$ 。我们还假定该体系存有总自旋 $\hat{S}(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$ 。体系的行为取决于能量算符 \hat{H} 的具体形式。

一、能量算符与自旋无关的情形

由于 \hat{H} 与自旋全然无关,因此 \hat{H} 与所有的自旋量对易。这时可以构成两类完整力学数量组。

1. 完整力学数量组 $\{\hat{H}, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$

若 \hat{H} 为中心场,则与空间相对运动有关的定态波函数为 $|NLM_L\rangle$,其中 N 为主量子数, L 为总轨道角动量的量子数, M_L 为其磁量子数。我们已经知道, $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 的共同本征函数系为 $|m_{s_1}, m_{s_2}\rangle$,其中 $m_{s_1} = \pm 1/2$, $m_{s_2} = \pm 1/2$, 故而 $\{\hat{H}, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 的共同本征函数系为 $|NLM_L m_{s_1} m_{s_2}\rangle$, 即有

$$\begin{array}{ll} \hat{H} & E_{N,L} \\ \hat{S}_1^2 & \frac{3}{4} \hbar^2 \\ \hat{S}_2^2 & |NLM_L m_{s_1} m_{s_2}\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |NLM_L m_{s_1} m_{s_2}\rangle \quad (1) \\ \hat{S}_{1z} & \hbar m_{s_1} \\ \hat{S}_{2z} & \hbar m_{s_2} \end{array}$$

显然, $|NLM_L m_{s_1} m_{s_2}\rangle$ 也是 \hat{S}_z 的本征函数,对应的本征值为

$$M_s = m_{s_1} + m_{s_2}$$

能量的退化度

$$f = (2s_1 + 1) \times (2s_2 + 1) = 4 \quad (2)$$

2. 完整力学数量组 $\{\hat{H}, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$

我们已经知道, $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$ 的共同本征函数系为 $|SM_s\rangle$, 故而 $\{\hat{H}, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$ 的共同本征函数系为 $|NLM_L SM_s\rangle$, 即有

$$\begin{aligned} \hat{H} & E_{N,L} \\ \hat{S}^2 & \hbar^2 S(S+1) \\ \hat{S}_z |NLM_L SM_s\rangle & = \hbar M_s |NLM_L SM_s\rangle \\ \hat{S}_1^2 & \frac{3}{4} \hbar^2 \\ \hat{S}_2^2 & \frac{3}{4} \hbar^2 \end{aligned} \quad (3)$$

由于总自旋量子数 S 可以取 0 和 1, 因此能量的退化度

$$f = \sum_S (2S+1) = 4 \quad (4)$$

与(2)式结果相同。

二、能量算符与自旋相关的情形

与自旋相关的能量算符的形式是多种多样的, 且与研究的课题紧密相关。我们仅就一具体形式加以讨论, 以期基本掌握在这种情况下时的某些最基本的处理程式。

设能量算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + V_1(r) + \frac{1}{\hbar} V_2(r) \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (5)$$

其中 $\hat{T}, V_i(r)$ ($i=1, 2$) 分别为两粒子相对运动的动能算符及位能算符。此时, 完整力学数量组可为 $\{\hat{H}, \hat{S}^2, \hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2\}$, 共同本征函数系为 $|NLM_L SM_s\rangle$ 。 \hat{H} 的本征方程为

$$\hat{H}|NLM_LSM_S\rangle = E|NLM_LSM_S\rangle \quad (6)$$

由于

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2)$$

从而

$$\begin{aligned} & \hat{H}|NLM_LSM_S\rangle \\ &= \left[\hat{T} + V_1(r) + \frac{1}{2}(S(S+1) - \frac{3}{2})V_2(r) \right] |NLM_LSM_S\rangle \\ &= \begin{cases} \left(\hat{T} + V_1(r) + \frac{1}{4}V_2(r) \right) |NLM_LSM_S\rangle & S=1 \\ \left(\hat{T} + V_1(r) - \frac{3}{4}V_2(r) \right) |NLM_LSM_S\rangle & S=0 \end{cases} \quad (7) \end{aligned}$$

及

$$E = \begin{cases} \bar{T} + V_1 + \frac{1}{4}V_2 & S=1 \\ \bar{T} + V_1 - \frac{3}{4}V_2 & S=0 \end{cases} \quad (8)$$

若进而假设

$$V_1(r) = aV_0(r)$$

$$V_2(r) = bV_0(r)$$

且

$$V_0(r) < 0$$

a, b 为二实常数。此时，能量在 $|NLM_LSM_S\rangle$ 上取值为

$$E = \begin{cases} \bar{T} + V_0 \left(a + \frac{1}{4}b \right) & S=1 \\ \bar{T} + V_0 \left(a - \frac{3}{4}b \right) & S=0 \end{cases} \quad (9)$$

当 $a = \frac{b}{2} = 1$ 时，则(9)式为

$$E = \begin{cases} \bar{T} + \frac{3}{2}V_0 & S=1 \\ \bar{T} - \frac{1}{2}V_0 & S=0 \end{cases}$$

注意到, $V_0 < 0$, 说明 $S = 1$ 时, 体系可处于束缚态; $S = 0$ 时, 体系处于非束缚态。

当 $a = \frac{b}{2} = -1$ 时, 则(9)式为

$$E = \begin{cases} \bar{T} - \frac{3}{2}V_0 & S = 1 \\ \bar{T} + \frac{3}{2}V_0 & S = 0 \end{cases}$$

说明 $S = 1$ 时, 体系处于非束缚态; $S = 0$ 时, 体系可处于束缚态。

小 结

一、论述了自旋及其定态问题。

二、角动量加法:

$$1. \quad \hat{L} + \hat{S} = \hat{J}$$

$$2. \quad \hat{S}_1 + \hat{S}_2 = \hat{S}$$

$$\text{三、} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \text{——动能算符}$$

$$+ V(r) \quad \text{——中心位能}$$

$$+ \hat{H}_{L_s} (= -\hat{\mathbf{M}}_L \cdot \mathbf{B}) \quad \text{——自旋-轨道相互作用项 (托马斯项)}$$

$$+ \hat{H}_B (= -\hat{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{B}) \quad \text{——在外磁场 } \mathbf{B} \text{ 中}$$

$$+ \hat{H}_S (= -\hat{\mathbf{M}}_S \cdot \mathbf{B}) \quad \text{——在外磁场 } \mathbf{B} \text{ 中}$$

$$+ \hat{H}' \quad \text{——其它相互作用}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \equiv \hat{H}_0 \quad \text{——中心力场}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{L_s} \quad \text{——精细结构}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_B(\text{强}) \quad \text{——正常塞曼效应}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{L_s} + \hat{H}_B(\text{弱}) \quad \text{——反常塞曼效应}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s \quad \text{——本征问题及非定态问题}$$

应注意各类 \hat{H} 的量级比较。

II

§1 粒子在电磁场中的运动

一、电磁场中带电粒子的哈密顿量

在电动力学中已经讲过电磁场中带电粒子的哈密顿量，在非相对论情况下为

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

其中 \mathbf{A}, ϕ 分别为电磁场的矢势与标势， \mathbf{p} 为粒子的正则动量， q 为电荷。

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

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

$$\mathbf{p} = \mu \mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A}$$

这里粒子的正则动量 \mathbf{p} 不等于粒子的机械动量 $\mu \mathbf{v}$ 。

在量子力学中，带电粒子在电磁场中运动，其哈密顿算符只要将正则动量 \mathbf{p} 换成算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ 即可。于是在电磁场中带电粒子的哈密顿算符为

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

因而，薛定格方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi + V \right] \Psi$$

其中 V 表示除外电磁场的作用以外的其它力场的作用。

\mathbf{A}, ϕ 是坐标的函数，因此， \mathbf{A} 与 $\hat{\mathbf{p}}$ 一般来说是不对易的，

但若利用库仑规范条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, 则 $[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

即 \mathbf{A} 与 $\hat{\mathbf{p}}$ 对易, 于是薛定格方程化简为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[\frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2\mu c^2} \mathbf{A}^2 + q\phi + V \right] \Psi$$

二、体系处于均匀外磁场中

若体系(以碱金属原子为例)处于均匀外磁场 $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$ 中, 容易证明相应的矢势 \mathbf{A} 可表为

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

即

$$A_x = -\frac{B}{2} y$$

$$A_y = \frac{B}{2} x$$

$$A_z = 0$$

碱金属原子的 1 个价电子, 可近似看成在原子核及内层满壳电子产生的屏蔽库仑场 $V(r)$ 中运动, 其哈密顿算符可写为

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

在原子中, $x^2 + y^2 \approx a^2 \approx (10^{-10} \text{ m})^2$. 通常实验室中所用磁场 $B < 10^{-5} \text{ T}$, 此时上述哈密顿算符中 B^2 项与 B 项之比约为

10^{-4} ，即 E^2 项 $\ll B$ 项，因此可略去 B^2 项，于是

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

后一项为电子轨道磁矩 $\mathbf{M}_L = -\frac{e}{2\mu c} \hat{L}_z$ 与外磁场 \mathbf{B} （沿 z 方向）的相互作用。

如果考虑粒子自旋，则由于粒子具有自旋磁矩 $\mathbf{M}_s = -\frac{e}{\mu c} \hat{\mathbf{S}}$ ，在外磁场中引起的附加能量为 $-\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{B}$ ，于是哈密顿算符可写为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) - (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_s) \cdot \mathbf{B} \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) \\ \hat{H}_1 &= -(\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_s) \cdot \mathbf{B}\end{aligned}$$

考虑粒子自旋后，自旋磁矩在轨道运动所产生的内磁场作用下将获得一项附加能量，哈密顿算符中将出现自旋轨道耦合项（托马斯项）

$$\hat{H}_2 = \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

其中

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

于是

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) - (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_s) \cdot \mathbf{B} + \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2\end{aligned}$$

\hat{H}_2 的作用量级比 \hat{H}_0 小 10^4 倍， \hat{H}_2 与 \hat{H}_1 作用的大小视外场

强弱而定。

三、体系处于均匀电磁场中

倘若还存在均匀外磁场，则带电粒子在外电场作用下哈密顿算符将出现 $\hat{H} = -e\phi$ 项，于是

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) - (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{B} + \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$$

由于 \hat{H} 的本征方程难于严格求解，其近似解将根据所加外电场情况而定。下面给出几种重要情况。

1. 正常塞曼效应

当碱金属原子处于强的均匀外磁场中，价电子与外磁场的相互作用远大于自旋轨道耦合作用时， \hat{H}_2 可以略去，于是

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) - (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{B} \\ &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \end{aligned}$$

这里取磁场方向沿着 z 方向，求解 \hat{H} 的本征方程就可以解释正常塞曼效应。

2. 碱金属原子的光谱精细结构

当无外场时，就需要考虑自旋轨道耦合作用，原子实对价电子的作用可用一个屏蔽库仑场 $V(r)$ 代表，碱金属原子的低激发能级是由价电子激发而来，价电子的哈密顿算符可表为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \\ \xi(r) &= \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \end{aligned}$$

求解 \hat{H} 的本征方程就可解释碱金属原子光谱的精细结构。

3. 反常塞曼效应

当所加外磁场很弱，自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用

小，则需一并加以考虑，即哈密顿算符应取为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \xi(r) \hat{S} \cdot \hat{L} \\ &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_z + \xi(r) \hat{S} \cdot \hat{L} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_z\end{aligned}$$

由于外磁场很弱，可以把最后一项作为微扰来处理，从而解释了反常塞曼效应。

4. 斯塔克效应

当原子体系处在均匀外电场中，如果略去自旋轨道耦合作用，体系哈密顿算符为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(r) + eEr \cos \theta\end{aligned}$$

这里选电场为 z 方向，因为通常的外场强度比起原子内部的场来说是很小的，所以可以把外电场视为微扰。用定态微扰理论求解，从而可解释斯塔克效应。

例 一电子在均匀磁场 \mathbf{B} 作用下在自由空间运动，试求其能级。如果轨道很大，证明穿过电子轨道的磁通是量子化的。

解 以磁场 \mathbf{B} 的方向为 z 轴，并取

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

哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\left(\hat{p}_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \hat{p}_z^2 \right]$$

令

$$\hat{Q} = \left(\frac{c}{eB} \right)^{1/2} \left(\hat{p}_y + \frac{e}{c} A_y \right)$$

$$\hat{P} = \left(\frac{c}{eB} \right)^{1/2} \left(\hat{p}_x + \frac{e}{c} A_x \right)$$

可得到

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$$

即 \hat{P} 和 \hat{Q} 是正则共轭变量, 则哈密顿算符化为

$$\hat{H} = \frac{eB\hbar}{2\mu c} (\hat{P}^2 + \hat{Q}^2) + \frac{\hat{P}_z^2}{2\mu}$$

第一项表示 QP -空间的简谐振子, 沿 z 方向运动并不量子化, 因此能级为

$$E = \frac{eB\hbar}{\mu c} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2\mu}$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, -\infty < p_z < \infty$$

如果轨道很大, 我们可以应用半经典近似, 选取一封闭轨道。玻尔-索末菲量子化规则给出 (n = 整数)

$$nh = \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \oint \left(\mu \mathbf{v} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot d\mathbf{r}$$

积分

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi$$

Φ 为轨道包围的磁通量, 所以

$$- \frac{e}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = - \frac{e}{c} \Phi$$

$$\oint \mu \mathbf{v} \cdot d\mathbf{r} = \oint \mu v^2 dt = - \oint \mu \mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} dt$$

由运动方程

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

得

$$\begin{aligned} \oint \mu \mathbf{v} \cdot d\mathbf{r} &= \oint \mathbf{r} \cdot \left(\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) dt \\ &= \frac{e}{c} \oint (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$= \frac{e}{c} \int \nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S}$$

对于恒定磁场 \mathbf{B} 有 $\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = 2\mathbf{B}$, 于是

$$\oint \mu \mathbf{v} \cdot d\mathbf{r} = \frac{e}{c} \int 2\mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 2\frac{e}{c} \Phi$$

最后得到

$$n\hbar = \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \frac{e}{c} \Phi$$

$$\Phi = \frac{ch}{e} n$$

说明磁通量 Φ 是以 $\frac{ch}{e}$ 为单位量子化的。

§2 角动量的应用

在经典力学中, 孤立体系对任意一点的角动量, 因无外力矩而成为守恒量; 即使不是孤立体系, 在中心力场中由于对力心的矩为零, 角动量仍为守恒量。在量子力学中, 也是如此。对于多粒子体系, 当粒子间无相互作用时, 单粒子的角动量都是守恒量; 当粒子间存在相互作用时, 单粒子的角动量不再是守恒量, 然而总角动量依然是守恒量。体系的这种性质, 反映了体系在空间转动下的不变性。

量子力学中, 在研究体系定态性质时, 总要寻求守恒量的完全集, 因而总离不开角动量。所以, 角动量的计算方法是量子力学的基本技巧之一。

角动量问题大体可分为五个方面:

- 对易关系的计算;
- 求角动量的本征值与本征函数;
- 在给定态上求角动量的取值几率;

d) 角动量耦合, 表象变换;

e) 角动量状态随时间的演变。

求解这些问题, 按采用的表象不同, 可分为两种形式: 矩阵解法与算符解法。其中所用基本工具是升降算符 (J_{\pm})。

例 1 设体系由两个无自旋粒子组成, 并处在外部中心力场 $V(r_i)$ 中, 证明:

(1) 当粒子间无相互作用时, 每个单粒子的角动量都是守恒量。

(2) 当粒子间存在相互作用时 ($V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$), 单粒子的角动量不再是守恒量, 总角动量才是体系的一个守恒量。

证明 由守恒量定义可知, 若力学量 \hat{A} 不显含时间 ($\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$) 且与体系哈密顿量对易 $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, 则 \hat{A} 为守恒量。

(1) 粒子间无相互作用时

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

其中

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

由于 $[\hat{L}_i, \hat{L}_i] = 0$, 且 \hat{L}_i 只与 (θ_i, φ_i) 有关, 所以 $[\hat{L}_i, V(r_i)] = 0$, 故

$$[\hat{L}_i, \hat{H}_i] = 0, \quad (i=1, 2)$$

注意到算符只对同样下标的波函数空间有作用, 不同粒子的算符作用于不同波函数空间, 所以它们彼此对易, 即

$$[\hat{L}_1, \hat{H}_2] = [\hat{L}_2, \hat{H}_1] = 0$$

因此

$$[\hat{L}_i, \hat{H}_0] = 0 \quad (i=1, 2)$$

即 $\hat{L}_i (i=1, 2)$ 均为体系的守恒量。

(2) 粒子间存在相互作用时

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

其中

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \equiv r_{12} \\ = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}$$

因为

$$[\hat{l}_i, \hat{H}_0] = 0$$

所以

$$[\hat{l}_1, \hat{H}] = [\hat{l}_1, V(r_{12})]$$

以 z 分量为例, 有

$$\begin{aligned} & [\hat{l}_{1z}, V(r_{12})] \\ &= x_1 [\hat{p}_{y1}, V(r_{12})] - y_1 [\hat{p}_{x1}, V(r_{12})] \\ &= -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial V}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial V}{\partial x_1} \right) \\ &= -i\hbar \left[x_1 \frac{(y_1 - y_2)}{r_{12}} - y_1 \frac{(x_1 - x_2)}{r_{12}} \right] \frac{\partial V}{\partial r_{12}} \\ &\neq 0 \end{aligned}$$

同理

$$[\hat{l}_{2z}, \hat{H}] \neq 0$$

即单粒子角动量 \hat{l}_i 不再是守恒量。

体系总角动量

$$\hat{L}_z = \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z}$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{H}] &= -i\hbar [x_1(y_1 - y_2) - y_1(x_1 - x_2) \\ &\quad + x_2(y_2 - y_1) - y_2(x_2 - x_1)] \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial V}{\partial r_{12}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

同理可证

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

因此

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

即总角动量 \hat{L} 为守恒量。

例 2 证明两自旋为 $1/2$ 粒子的泡利算符 σ_1 与 σ_2 有下述关系:

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^n = a_n + b_n (\sigma_1 \cdot \sigma_2)$$

其中

$$a_n = \frac{1}{4} [3 + (-3)^n]$$

$$b_n = \frac{1}{4} [1 - (-3)^n] \quad (n \text{ 为正整数})$$

证明 两个自旋 $1/2$ 粒子体系的总自旋

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

$\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 的共同本征函数以 χ 表示。对于 $s=1$ 的三重态标以 χ_s , 即

$$\hat{S}^2 \chi_s = 2\hbar^2 \chi_s$$

对于 $s=0$ 的单态标以 χ_a , 即

$$\hat{S}^2 \chi_a = 0$$

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \sigma^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1 \cdot \sigma_2)$$

$$= \frac{\hbar^2}{4} (6 + 2\sigma_1 \cdot \sigma_2) \quad \hat{S}^2 \chi_s = \frac{\hbar^2}{4} (6 + 2\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s$$

所以

$$2\hbar^2 \chi_s = \frac{\hbar^2}{2} \chi_s + \frac{\hbar^2}{2} (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s$$

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2) \chi_s = -3 \chi_s$$

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2) \chi_a = -3 \chi_a \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2} \chi_s = \frac{\hbar^2}{2} (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s$$

进而有

用 $(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)$ 作用于上式, 进行递推: $\begin{cases} (\sigma_1 \cdot \sigma_2)^n \chi_s = \chi_s \\ (\sigma_1 \cdot \sigma_2)^n \chi_a = (-3)^n \chi_a \end{cases} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2} \chi_s = \frac{\hbar^2}{2} (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s \Rightarrow (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s = \chi_s$

$$(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s = (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 \chi_s = (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_s$$

$$(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)^2 \chi_a = (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) (-3) \chi_a = -3 (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \chi_a = (-3)^2 \chi_a$$

设

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^n = a_n + b_n (\sigma_1 \cdot \sigma_2)$$

代入(1), (2)得

$$a_n + b_n = 1$$

$$a_n - 3b_n = (-3)^n$$

于是有

$$a_n = \frac{1}{4} [3 + (-3)^n]$$

$$b_n = \frac{1}{4} [1 - (-3)^n]$$

上述表明, $(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^n$ 可用 $(\sigma_1 \cdot \sigma_2)$ 线性地表达出来. 例如

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^2 = 3 - 2(\sigma_1 \cdot \sigma_2)$$

$$(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^3 = -6 + 7(\sigma_1 \cdot \sigma_2)$$

例 3.2 设 λ 为常数, 证明

$$(1) e^{i\lambda\sigma_z} = \cos \lambda + i\sigma_z \sin \lambda$$

$$(2) e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_x e^{-i\lambda\sigma_z} = \sigma_x \cos 2\lambda - \sigma_y \sin 2\lambda$$

证明 (1) 将 $e^{i\lambda\sigma_z}$ 展开成 σ_z 的级数

$$\begin{aligned} e^{i\lambda\sigma_z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\lambda\sigma_z)^n \\ &= \sum_{n=0,2,4,\dots} \frac{1}{n!} (i\lambda)^n \sigma_z^n + \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n!} (i\lambda)^n \sigma_z^n \end{aligned}$$

由于 $\sigma_z^2 = 1$, 所以

$$\sigma_z^n = \begin{cases} 1 & n = \text{偶} \\ \sigma_z & n = \text{奇} \end{cases}$$

代入上式即得

$$e^{i\lambda\sigma_z} = \sum_{n=0,2,4,\dots} \frac{(i\lambda)^n}{n!} + \sigma_z \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{(i\lambda)^n}{n!}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\lambda^{2k}}{(2k)!} + i \sigma_z \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\lambda^{2k+1}}{(2k+1)!}$$

$$= \cos \lambda + i \sigma_z \sin \lambda$$

(2) 利用上面结果

$$e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_x e^{-i\lambda\sigma_z} = (\cos \lambda + i \sigma_z \sin \lambda) \sigma_x (\cos \lambda - i \sigma_z \sin \lambda)$$

由于 $\sigma_z^2 = 1$, $\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = i \sigma_y$, 从而得到

$$e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_x e^{-i\lambda\sigma_z} = \sigma_x \cos 2\lambda - \sigma_y \sin 2\lambda$$

同理可证

$$e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_y e^{-i\lambda\sigma_z} = \sigma_y \sin 2\lambda + \sigma_x \cos 2\lambda$$

例 4 证明

$$(1) \operatorname{Tr}(\sigma \cdot A) = 0$$

$$(2) \operatorname{Tr}[(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B)] = 2 A \cdot B$$

$$(3) \operatorname{Tr}[(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B)(\sigma \cdot C)] = 2 i A \cdot (B \times C)$$

其中 σ 为泡利矩阵, A, B, C 为与 σ 对易的算符或常矢量.

证明 (1) $\sigma \cdot A = \sigma_x A_x + \sigma_y A_y + \sigma_z A_z$

由泡利矩阵的具体形式知

$$\operatorname{Tr} \sigma_x = \operatorname{Tr} \sigma_y = \operatorname{Tr} \sigma_z = 0$$

于是有

$$\operatorname{Tr}(\sigma \cdot A) = 0$$

(2) 由于

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

且 $\operatorname{Tr} I = 2$, 于是

$$\operatorname{Tr}[(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B)] = 2 A \cdot B$$

$$(3) (\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B)(\sigma \cdot C) = (A \cdot B)(\sigma \cdot C)$$

$$+ i[\sigma \cdot (A \times B)](\sigma \cdot C)$$

对上式求迹, 第一项是 σ 的线性项, 迹为零. 因此

$$\operatorname{Tr}[(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B)(\sigma \cdot C)] = i \operatorname{Tr}\{[\sigma \cdot (A \times B)](\sigma \cdot C)\}$$

$$= 2 i (A \times B) \cdot C$$

$$= 2 i A \cdot (B \times C)$$

例 5 设体系处在 J^2 与 J_x ($j=1, 0$) 的共同本征矢 $|jm\rangle$ 所张成的四维子空间中。

(1) 试用 $|jm\rangle$ 表出 J^2 与 J_x 的共同本征态 $|\phi\rangle_x$ 。

(2) 若体系处在归一化的态矢

$$|\phi\rangle = \alpha|11\rangle + \beta|10\rangle + \gamma|1-1\rangle + \delta|00\rangle$$

描述的状态上, 求

(i) 同时测量 J^2 与 J_x 的可能取值与相应几率;

(ii) 在 $|\phi\rangle$ 态上测 J_x 得 \hbar 的几率, 接着测量 J_x 的可测值与相应的几率;

(iii) J^2 , J_x 与 J_y 在 $|\phi\rangle$ 态上的平均值。

解 首先对四维子空间的基矢 $|jm\rangle$ 编号:

$$|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4)$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{j=1 \text{ 的子空间} \quad j=0 \text{ 的子空间} \\ J^2=2\hbar^2 \quad J^2=0}}$$

(1) 在上述四维子空间中, 求 J^2 与 J_x 的共同本征矢。由于 $j=1$ 与 $j=0$ 两个子空间已是 J^2 的不变子空间, 所以只需在这两个子空间中将 J_x 对角线化即可。

首先, 在 $|00\rangle$ 态上尽管 J_x 与 J_y 不对易, 但在该态上它们同时取确定值 $0\hbar$, 所以, $|00\rangle_x = |00\rangle$ 为 J^2 与 J_x 的共同本征矢, 对应的本征值均为 0。

其次, 在 $j=1$ 的子空间将 J_x 对角线化。为此, 应先求出 J_x 在这个子空间中的矩阵形式。由 $J_x = \frac{1}{2}(\mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_-)$ 有

$$\begin{aligned} \langle j'm' | J_x | jm \rangle &= \frac{\hbar}{2} \delta_{j',j} [\sqrt{j(j+1)-m(m+1)} \delta_{m',m+1} \\ &\quad + \sqrt{j(j+1)-m(m-1)} \delta_{m',m-1}] \end{aligned}$$

它是实对称矩阵, 且对角元为 0, 故只需求对角线以上的非零

阵元

$$(J_x)_{12} = \langle 11 | J_x | 10 \rangle = \hbar / \sqrt{2}$$

$$(J_x)_{23} = \langle 10 | J_x | 1-1 \rangle = \hbar / \sqrt{2}$$

所以

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

本征方程为

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \lambda \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

解久期方程

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

即

$$\lambda(\lambda^2 - 2) = 0$$

得

$$\lambda_1 = \sqrt{2}, \quad \lambda_2 = 0, \quad \lambda_3 = -\sqrt{2}$$

于是当 $\lambda_1 = \sqrt{2}$ ($J_x = \hbar$) 时

$$|11\rangle_x = \frac{1}{2}(|11\rangle + \sqrt{2}|10\rangle + |1-1\rangle)$$

当 $\lambda_2 = 0$ ($J_x = 0$) 时

$$|10\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle - |1-1\rangle)$$

当 $\lambda_3 = -\sqrt{2}$ ($J_x = -\hbar$) 时

$$|1-1\rangle_x = \frac{1}{2}(|11\rangle - \sqrt{2}|10\rangle + |1-1\rangle)$$

(2) (i) 体系处在归一化的态矢

$$|\phi\rangle = \alpha|11\rangle + \beta|10\rangle + \gamma|1-1\rangle + \delta|00\rangle$$

所描述的状态上，同时测量 J^2 与 J_x 的可测值与相应几率，就是向 J^2 和 J_x 的共同本征态 $|jm_x\rangle_x$ 作展开，取值几率由展开式中相应系数的模方给出。

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \sum_{m_x} c_{jm_x} |jm_x\rangle_x \\ &= c_{11} |11\rangle_x + c_{10} |10\rangle_x + c_{1-1} |1-1\rangle_x + c_{00} |00\rangle_x \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{2} (\langle 11| + \sqrt{2} \langle 10| + \langle 1-1|) (\alpha|11\rangle \\ &\quad + \beta|10\rangle + \gamma|1-1\rangle + \delta|00\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\alpha + \sqrt{2}\beta + \gamma) \end{aligned}$$

$$c_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha - \gamma)$$

$$c_{1-1} = \frac{1}{2} (\alpha - \sqrt{2}\beta + \gamma)$$

$$c_{00} = \delta$$

所以

$$W(J^2 = 2\hbar^2, J_x = \hbar) = |c_{11}|^2 = \frac{1}{4} |\alpha + \sqrt{2}\beta + \gamma|^2$$

$$\begin{aligned} W(J^2 = 2\hbar^2, J_x = -\hbar) &= |c_{1-1}|^2 \\ &= \frac{1}{4} |\alpha - \sqrt{2}\beta + \gamma|^2 \end{aligned}$$

$$W(J^2 = 2\hbar^2, J_x = 0) = |c_{10}|^2 = \frac{1}{2} |\alpha - \gamma|^2$$

$$W(J^2 = 0, J_x = 0) = |c_{00}|^2 = |\delta|^2$$

因此，测量 J^2 取 $2\hbar^2$ 的总几率为

$$W(J^2 = 2\hbar^2) = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2$$

$$W(J^2=0) = |\delta|^2$$

测量 $J_x=0$ 的几率为

$$W(J_x=0) = \frac{1}{2} (|\alpha-\gamma|^2 + |\delta|^2)$$

(ii) 在 $|\phi\rangle$ 态上测量 \hat{J}_x 得 \hbar 的几率为 $|\alpha|^2$, 同时体系的状态变为: $|\phi\rangle \xrightarrow{J_x=\hbar} \alpha|11\rangle$. 因此, 接着测量 \hat{J}_x 是在 $|\phi'\rangle = |11\rangle$ 态上进行的.

$$|\phi'\rangle = |11\rangle = \sum_{m_x} b_{1m_x} |1m_x\rangle,$$

所以

$$b_{11} = \frac{1}{2}, \quad b_{1-1} = -\frac{1}{2}, \quad b_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

因此, 实际的几率为

$$W(J_x=\hbar) = \frac{|\alpha|^2}{4}$$

$$W(J_x=-\hbar) = \frac{|\alpha|^2}{4}$$

$$W(J_x=0) = \frac{|\alpha|^2}{2}$$

(iii) 在 $|\phi\rangle$ 态上 \hat{J}^2, \hat{J}_x 与 \hat{J}_y 的平均值为:

$$\overline{J^2} = \sum_{J^2} J^2 W(J^2) = 2\hbar^2 (|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2)$$

$$\overline{J_x} = \sum_{J_x} J_x W(J_x) = \hbar (|\alpha|^2 - |\gamma|^2)$$

$$\begin{aligned} \overline{J_y} &= \langle \phi | \hat{J}_y | \phi \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | \phi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} [(\alpha\beta^* + \alpha^*\beta) + (\beta\gamma^* + \beta^*\gamma)] \end{aligned}$$

例 6 自旋 $1/2$ 的粒子处在线谐振子位 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 中. $t=0$ 时, 粒子处在

$$\begin{aligned}\Psi(x, s_z, 0) = & \frac{1}{3} \varphi_0(x) \chi_{1/2}(s_z) \\ & - \frac{2}{3} \varphi_1(x) \chi_{-1/2}(s_z) \\ & + \frac{\sqrt{2}}{3} \varphi_1(x) \chi_{1/2}(s_z)\end{aligned}$$

态上, 其中 $\varphi_0(x), \varphi_1(x)$ 为线谐振子的基态与第一激发态波函数, 求

- (1) $t>0$ 时粒子状态波函数 $\Psi(x, s_z, t) = ?$
- (2) 能量的取值几率与平均值.

解 (1) 求 t 时刻波函数的方法已经讲过, 这里只要加入自旋自由度即可.

薛定格方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, s_z, t) = \hat{H} \Psi(x, s_z, t)$$

其中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

不显含时间, 因此, 薛定格方程有分离变量解

$$\Psi(x, s_z, t) = \phi(x, s_z) f(t)$$

又因为 \hat{H} 与自旋无关, 所以, 能量的本征函数 $\phi(x, s_z)$ 可分离变量

$$\phi(x, s_z) = \varphi(x) \chi_{m_s}(s_z)$$

$\varphi(x)$ 满足线谐振子的能量本征方程

$$\hat{H} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x)$$

其中本征值与本征函数为

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$$

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{1}{\pi^{1/2} 2^n n!} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2 \right) H_n(\alpha x) \\ \left(\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

所以

$$\phi_{n m_s}(x, s_z) = \varphi_n(x) \chi_{m_s}(s_z), \quad m_s = \pm 1/2$$

由此可见, 在计及自旋自由度时, 对 \hat{H} 不依赖自旋的情况下, 粒子的能量 E_n 对自旋(m_s)是退化的, 且对任意 n 退化度均为 2.

下面把初态波函数写成 \hat{H} 本征态组合形式. 为此, 先求出归一化的初态波函数.

$$\Psi(x, s_z, 0) \\ = N \left[\frac{1}{3} \varphi_0(x) \chi_{1/2}(s_z) \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \varphi_1(x) \chi_{-1/2}(s_z) + \frac{\sqrt{2}}{3} \varphi_1(x) \chi_{1/2}(s_z) \right]$$

利用归一化条件

$$1 = \sum_{s_z} \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, s_z, 0)|^2 \\ = |N|^2 \sum_{s_z} \left[\frac{1}{9} \chi_{1/2}^2(s_z) + \frac{4}{9} \chi_{-1/2}^2(s_z) \right. \\ \left. + \frac{2}{9} \chi_{1/2}^2(s_z) \right] \\ = |N|^2 \cdot \frac{7}{9}$$

所以

$$N = \frac{3}{\sqrt{7}}$$

于是

$$\begin{aligned}\Psi(x, s_z, 0) = & \sqrt{\frac{1}{7}} \varphi_0(x) \chi_{1/2}(s_z) \\ & - \sqrt{\frac{4}{7}} \varphi_1(x) \chi_{-1/2}(s_z) \\ & + \sqrt{\frac{2}{7}} \varphi_2(x) \chi_{1/2}(s_z)\end{aligned}$$

$t > 0$ 时的波函数为

$$\Psi(x, s_z, t) = \sum_{n, m} c_{n, m}(0) \exp(-i E_n t / \hbar) \varphi_n(x) \chi_m(s_z)$$

其中

$$\begin{aligned}c_{n, m}(0) = & \sum_{s_z} \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n^*(x) \chi_m^*(s_z) \Psi(x, s_z, 0) \\ = & \sqrt{\frac{1}{7}} \delta_{n, 0} \delta_{m, 1/2} - \sqrt{\frac{4}{7}} \delta_{n, 1} \delta_{m, -1/2} \\ & + \sqrt{\frac{2}{7}} \delta_{n, 1} \delta_{m, 1/2}\end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}c_{0, 1/2}(0) = & \sqrt{\frac{1}{7}}, \quad c_{1, -1/2}(0) = -\sqrt{\frac{4}{7}}, \\ c_{1, 1/2}(0) = & \sqrt{\frac{2}{7}}, \quad \text{其余为 } 0.\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}\Psi(x, s_z, t) = & \frac{1}{\sqrt{7}} \varphi_0(x) \chi_{1/2}(s_z) e^{-i E_0 t / \hbar} \\ & + \left[\sqrt{\frac{2}{7}} \chi_{1/2}(s_z) - \sqrt{\frac{4}{7}} \chi_{-1/2}(s_z) \right] \\ & \cdot \varphi_1(x) e^{-i E_1 t / \hbar}\end{aligned}$$

(2) 由于 $\Psi(x, s_z, 0)$ 是非定态, 所以粒子能量的可能取值

与相应的几率分布为

$$W\left(E = \frac{1}{2} \hbar \omega\right) = \frac{1}{7}$$

$$W\left(E = \frac{3}{2} \hbar \omega\right) = \sum_{n_s} |c_{1n_s}(0)|^2 = \frac{6}{7}$$

因为 $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, \hat{H} 为守恒量, 故此取值几率分布与平均值不依赖于时间.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{2} \hbar \omega \cdot \frac{1}{7} + \frac{3}{2} \hbar \omega \cdot \frac{6}{7} \\ &= \frac{19}{14} \hbar \omega \end{aligned}$$

例7 磁矩为 μ_z 的质子, $t=0$ 时处在 $s_z = \hbar/2$ 态, 同时进入均匀磁场 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ 中, 求 $t > 0$ 时, 测量 \hat{S}_z 得 $s_z = -\hbar/2$ 的几率是多少?

解. 这是讨论自旋状态随时间演变的问题, 故可以不顾及空间自由度. 磁矩与外磁场的相互作用引起一附加能量, 这时与自旋相关的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu}_z \cdot \mathbf{B} = -\frac{qB_0}{m_p} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{e}_z = -\frac{qB_0}{m_p} \hat{S}_z$$

其中 m_p, q 分别为质子的质量与电荷. 令

$$\omega = -\frac{qB_0}{m_p}$$

则

$$\hat{H} = \omega \hat{S}_z$$

因为 \hat{H} 不显含时间, 所以, 可用 \hat{H} 的本征函数表示出 t 时刻波函数. 为此, 首先求 \hat{H} 的本征值与本征矢.

$$\hat{H}|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad (i=1,2)$$

在 s_z 表象 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 中, \hat{H} 自动对角线化

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \hbar \omega & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \hbar \omega \end{pmatrix}$$

所以

$$E_1 = \hbar \omega / 2, \quad |\varphi_1\rangle = |+\rangle$$

$$E_2 = -\omega \hbar / 2, \quad |\varphi_2\rangle = |-\rangle$$

其次在 s_x 表象中把初态写成 \hat{H} 的本征态的线性组合。因为

$$|\Psi(0)\rangle = |+\rangle_x$$

所以，要在 s_x 表象中求出 S_x 的本征值与本征矢。已知在 s_z 表象中 S_x 的矩阵形式为

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

解其本征方程

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

由久期方程

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

得

$$\lambda_1 = 1, \quad \lambda_2 = -1$$

于是求得 S_x 在 s_z 表象中的本征值与本征矢

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \quad (\lambda_1 = 1)$$

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle)$$

$$s_x = -\frac{\hbar}{2} \quad (\lambda_2 = -1)$$

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$$

所以

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$$

最后得到 t 时刻波函数

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \exp(-iE_1 t/\hbar) \\ &\quad + |-\rangle \exp(-iE_2 t/\hbar)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle e^{-i\omega t/2} + |-\rangle e^{i\omega t/2}) \end{aligned}$$

欲求 $|\Psi(t)\rangle$ 态上 S_x 的取值几率, 即作如下展开:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{m'_s} c_{m'_s} |m'_s\rangle_x$$

其中

$$c_{m'_s} = {}_x\langle m'_s | \Psi(t) \rangle$$

所以

$$\begin{aligned} W\left(s_x = -\frac{\hbar}{2}\right) &= |{}_x\langle - | \Psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle + | - \rangle \frac{1}{\sqrt{2}} + \langle - | - \rangle \frac{1}{\sqrt{2}}) (|+\rangle e^{-i\omega t/2} \right. \\ &\quad \left. + |-\rangle e^{i\omega t/2}) \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2} (e^{-i\omega t/2} - e^{i\omega t/2}) \right|^2 \\ &= \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) = P_+ \end{aligned}$$

P_+ 随时间的变化如图 7.7 所示。由图可见, 上式表明, 当 $t = (2n+1)T_0$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 时, 质子由初态 $|+\rangle$, “全部”

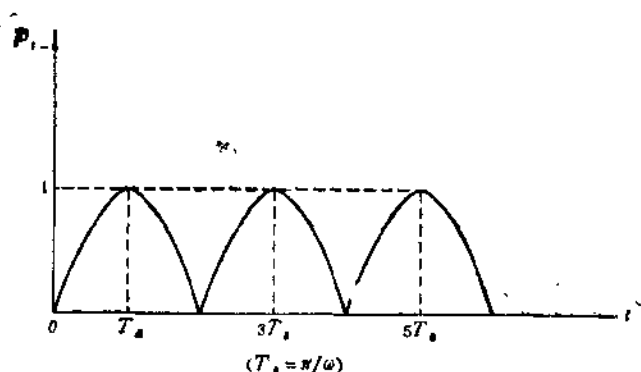


图 7.7

变为 $|- \rangle_x$ 态; $t \approx (2n+1)T_0$ 时, 质子“部分”地处在 $|- \rangle_x$ 态, 从而“部分”地处在 $|+ \rangle_x$ 态。总之, 质子进入均匀磁场后, 随时间的推移, 其状态周期性地在 $|+ \rangle_x$ 到 $|- \rangle_x$ 态间“翻转”。

例 8 两个磁矩分别为 $\mu_1 = \alpha \sigma_1$ 和 $\mu_2 = \beta \sigma_2$ ($\alpha \neq \beta$) 的自旋均为 $1/2$ 的双粒子体系, 处在均匀磁场 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ 中, 若粒子间相互作用为 $\gamma \sigma_1 \cdot \sigma_2$, 求体系能量本征值与本征函数。

解 本题只考虑自旋自由度, 不顾及空间自由度。体系的哈密顿算符只依赖于自旋, 即

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -(\mu_1 + \mu_2) \cdot \mathbf{B} + \gamma \sigma_1 \cdot \sigma_2 \\ &= \omega_0 (\alpha \hat{S}_{1z} + \beta \hat{S}_{2z}) + \omega \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \end{aligned}$$

其中 $\omega_0 = -2B_0/\hbar$, $\omega = 4\gamma/\hbar^2$ 。

选取适当的表象以给出 \hat{H} 的矩阵形式。由于 $\hat{W} = \omega \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ 与 \hat{S}_{1z} , \hat{S}_{2z} 均不对易, 而在耦合表象 $\{S^2, S_z, S_1^2, S_2^2\}$ 中, \hat{W} 自动对角线化。

$$\hat{W} = \frac{\omega}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2)$$

$$= \frac{\omega}{2} \hbar^2 \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right]$$

所以，在耦合表象中只需计算

$$\hat{H}_0 = \omega_0 (\alpha \hat{S}_{1z} + \beta \hat{S}_{2z}) \quad (\alpha \neq \beta)$$

的矩阵元。为此，先给出耦合表象基底的编号：

$$\textcircled{1} \quad |1\ 1\rangle = |++\rangle$$

$$\textcircled{2} \quad |1\ -1\rangle = |--\rangle$$

$$\textcircled{3} \quad |1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle)$$

$$\textcircled{4} \quad |0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

因为 $|1\ 1\rangle$ 与 $|1\ -1\rangle$ 是 \hat{S}_{1z} 和 \hat{S}_{2z} 的本征态，而 $|1\ 0\rangle$ 与 $|0\ 0\rangle$ 不是 \hat{S}_{1z} 和 \hat{S}_{2z} 的本征态，所以把 $|1\ 0\rangle, |0\ 0\rangle$ 相继编在头两号或后两号是方便的。于是得到在耦合表象中 \hat{H} 的矩阵形式

$$H = \begin{pmatrix} -B_0(\alpha + \beta) + \gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_0(\alpha + \beta) + \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & -B_0(\alpha - \beta) \\ 0 & 0 & -B_0(\alpha - \beta) & -3\gamma \end{pmatrix}$$

可见在 $|1\ 1\rangle$ 与 $|1\ -1\rangle$ 上 \hat{H} 已对角线化，所以

$$E_1 = -B_0(\alpha + \beta) + \gamma$$

$$|\phi_1\rangle = |1\ 1\rangle$$

$$E_2 = B_0(\alpha + \beta) + \gamma$$

$$|\phi_2\rangle = |1\ -1\rangle$$

余下的问题可在子空间 $\{|1\ 0\rangle, |0\ 0\rangle\}$ 中对角线化来完成。

$$\begin{pmatrix} \gamma & -B_0(\alpha - \beta) \\ -B_0(\alpha - \beta) & -3\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

求解本征方程得

$$E_3 = \lambda_1 = -\gamma + [4\gamma^2 + B_0^2(\alpha - \beta)^2]^{1/2}$$

$$\begin{aligned}
|\phi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_-}} \{ B_0(\alpha - \beta) |1\ 0\rangle + [2\gamma \\
&\quad - \sqrt{4\gamma^2 + B_0^2(\alpha - \beta)^2}] |0\ 0\rangle \} \\
E_4 = \lambda_2 &= -\gamma - [4\gamma^2 + B_0^2(\alpha - \beta)^2]^{1/2} \\
|\phi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_+}} \{ B_0(\alpha - \beta) |1\ 0\rangle + [2\gamma \\
&\quad + \sqrt{4\gamma^2 + B_0^2(\alpha - \beta)^2}] |0\ 0\rangle \}
\end{aligned}$$

其中

$$N_{\pm} = [2B_0^2(\alpha - \beta)^2 + 8\gamma^2] \mp 4\gamma\sqrt{4\gamma^2 + B_0^2(\alpha - \beta)^2}$$

如果耦合表象基底编序不当, \hat{H} 的矩阵分不出对角部分与非对角部分, 则会给计算带来不应有的麻烦。

本题也可采用无耦合表象 $\{\hat{S}_1^z, \hat{S}_2^z, \hat{S}_{1+}, \hat{S}_{2+}\}$, 这时 \hat{H}_0 在基底 $\{|++\rangle, |--\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle\}$ 中是对角的, 而 \hat{W} 不对角

$$\hat{W} = \omega \left[\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2+} + \frac{1}{2} (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}) \right]$$

于是得到在无耦合表象中 \hat{H} 的矩阵形式

$H =$

$$\begin{pmatrix}
-B_0(\alpha + \beta) + \gamma & 0 & 0 & 0 \\
0 & B_0(\alpha + \beta) + \gamma & 0 & 0 \\
0 & 0 & -B_0(\alpha - \beta) + \gamma & 2\gamma \\
0 & 0 & 2\gamma & B_0(\alpha - \beta) - \gamma
\end{pmatrix}$$

求解本征方程, 且令 $a = B_0(\alpha - \beta)$, $b = \sqrt{4\gamma^2 + a^2}$, 得

$$E = -B_0(\alpha + \beta) + \gamma$$

$$|\phi_1\rangle = |++\rangle$$

$$E_2 = B_0(\alpha + \beta) + \gamma$$

$$|\phi_2\rangle = |--\rangle$$

$$E_3 = -\gamma + b$$

$$|\phi_3\rangle = N_3 [2\gamma |+-\rangle + (a + b) |-+\rangle]$$

$$N_3 = [2b(b+a)]^{-1/2}$$

$$E_4 = -\gamma - b$$

$$|\phi_4\rangle = N_4[2\gamma|+-\rangle + (a-b)|-+\rangle]$$

$$N_4 = [2b(b-a)]^{-1/2}$$

例 9 求证 在算符 J^2 和 J_z 的共同本征函数之间存在下列关系 (取 $\hbar = 1$) :

$$|j, \pm m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} (J_{\mp})^{j-m} |j, \pm j\rangle$$

$$|j, \pm j\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} (J_{\pm})^{j-m} |j, \pm m\rangle$$

证明 我们将仅考虑关系式

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} (J_-)^{j-m} |j, j\rangle$$

因为其它三个关系式可由类似的方法导出。由于

$$\begin{aligned} J_- |j, m+1\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m\rangle \\ &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m\rangle \end{aligned}$$

因而

$$\begin{aligned} &(J_-)^2 |j, m+2\rangle \\ &= J_- \sqrt{(j-m-1)(j+m+2)} |j, m+1\rangle \\ &= \sqrt{(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)} |j, m\rangle \end{aligned}$$

一般有

$$\begin{aligned} (J_-)^{j-m} |j, j\rangle &= \\ &\sqrt{1 \cdot 2 \cdots (j-m-1)(j-m)(j+m+1) \cdots (2j-1)(2j)} |j, m\rangle \end{aligned}$$

注意根号下的乘积可以写成

$$[(2j)!(j-m)!]/[(j+m)!]$$

所以

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} (\hat{J}_-)^{j-m} |j, j\rangle$$

习 题

1. 在 σ_x 表象中, 求 σ_x 与 σ_y 的本征值与本征矢.
2. 在 σ_x 表象中, 求算符 σ_y 与 σ_z 的本征值与本征矢.
3. 在 σ_x 表象中, 求 $\sigma \cdot \hat{n}$ 的本征值与本征矢. $\hat{n}(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ 是 (θ, φ) 方向的单位矢量.

4. 在自旋态 $\chi_{1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 下, 求 ΔS_x^2 与 ΔS_y^2 .

5. 求在 \hat{S}_z 的本征态下, \hat{S} 沿与 z 轴成 θ 角方向上的分量平均值为 $m\hbar \cos \theta$.

6. 设氢原子的状态是

$$\phi = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

(1) 求 \hat{L}_x 与 \hat{S}_x 的平均值;

(2) 求总磁矩 $\hat{M} = -\frac{e}{2\mu} \hat{L} - \frac{e}{\mu} \hat{S}$ 的 z 分量的平均值.

7. 设体系由两个自旋为 $1/2$ 的粒子组成, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = A(\sigma_{1z} + \sigma_{2z}) + B \sigma_1 \cdot \sigma_2$$

其中 σ_1, σ_2 分别为粒子 1 与粒子 2 的泡利矩阵, A, B 为常数, 求体系 \hat{H} 的本征值.

8. 两个自旋 $1/2$ 的粒子 A 与 B 形成一个复合体系, 设 A, B 之间无相互作用, 若 A 处于 $s_z = \frac{1}{2}\hbar$ 态, B 处于 $s_z = \frac{1}{2}\hbar$ 态, 求该体系处于单态的几率.

9. 设由两个自旋 $s = 1/2$ 的粒子构成的体系, 若体系处于

两粒子自旋态分别为

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

的态下, 求体系分别处于单态与三重态的几率。

10. 一具有两个电子的原子, 处于自旋单态($s=0$)。证

明: 自旋轨道耦合作用 $V = \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ 对能量无贡献。

11. 证明任何 2×2 的厄米矩阵均可表示成泡利矩阵 σ_x ,

σ_y , σ_z 和单位矩阵 $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 的线性组合。

12. 证明: $[\sigma, \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma}] = 2i \mathbf{A} \times \boldsymbol{\sigma}$, 其中 \mathbf{A} 是与 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易的矢量算符。

13. 证明

$$(1) e^{\lambda \sigma_z} = \cosh \lambda + \sigma_z \sinh \lambda$$

$$(2) e^{\lambda \sigma_z} \sigma_x e^{-\lambda \sigma_z} = \sigma_x \cosh(2\lambda) + i \sigma_y \sinh(2\lambda)$$

其中 λ 为参数, $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 为泡利矩阵。

14. 证明

$$\exp\left(\frac{1}{i\hbar} \pi S_i\right) S_j \exp\left(-\frac{1}{i\hbar} \pi S_i\right) = -S_j$$

已知 $S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$, $\sigma_i (i=1, 2, 3)$ 是泡利矩阵, 满足 $\sigma_i \sigma_j = i \sigma_k$ (i, j, k 是 1, 2, 3 的顺序轮换)。

15. 证明 $e^{i\theta \sigma_z} = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix}$, 其中 σ_z 为泡利矩阵。

16. 设 λ 为实数, \mathbf{n} 为 (θ, φ) 方向单位矢量。证明

$$e^{i\lambda \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}} \boldsymbol{\sigma} e^{-i\lambda \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}} = \mathbf{n} \sigma_n + (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma}) \times \mathbf{n} \cos 2\lambda + \mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma} \sin 2\lambda$$

17. 计算

$$(1) \text{Tr}[\exp(i\sigma \cdot A)]$$

$$(2) \text{Tr}[\exp(i\sigma \cdot A)\exp(i\sigma \cdot B)]$$

其中 A, B 为实常数矢量, σ 为泡利矩阵.

18. 设 \hat{J} 为角动量算符, $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ (取 $\hbar=1$). 证明

$$(1) \hat{J}_{\pm}^n \hat{J}_{\pm} = \hat{J}_{\pm} (\hat{J}_{\pm} \pm 1)^n \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

$$(2) \exp(i\lambda \hat{J}_x) \hat{J}_x (\exp - i\lambda \hat{J}_x) = \hat{J}_x \cos \lambda - \hat{J}_y \sin \lambda$$

19. 定义算符

$$\hat{P}_+ = \frac{l+1+\sigma \cdot L}{2l+1}, \quad \hat{P}_- = \frac{l-\sigma \cdot L}{2l+1} \quad (\hbar=1)$$

证明:

$$\hat{P}_+ |l j m\rangle = \begin{cases} |l j m\rangle & j=l+1/2 \\ 0 & j=l-1/2 \end{cases}$$

$$\hat{P}_- |l j m\rangle = \begin{cases} 0 & j=l+1/2 \\ |l j m\rangle & j=l-1/2 \end{cases}$$

其中 j, m, l 分别是总角动量 \hat{J}^2 及其 z 分量 \hat{J}_z 和轨道角动量 \hat{L} 的量子数.

20. 令 $P = \frac{1}{2}(1 + \sigma \cdot n)$, n 为任意方向单位矢量. 证明:

$$P^2 = P. \because (\hat{\sigma} \cdot \hat{n})^2 = 1 \quad \hat{P}^2 = \frac{1}{4} [1 + (\hat{\sigma} \cdot \hat{n})^2 + 2\hat{\sigma} \cdot \hat{n}] = \frac{1}{4} [1 + 1 + 2\hat{\sigma} \cdot \hat{n}] = \frac{1}{4} [2 + 2\hat{\sigma} \cdot \hat{n}] = \frac{1}{2} [1 + \hat{\sigma} \cdot \hat{n}] = \hat{P}$$

$$21. \text{ 令 } P_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm \sigma_x)$$

$$(1) \text{ 证明: } P_+ + P_- = 1$$

$$P_+^2 = P_+, P_-^2 = P_-, \quad P_+ P_- = P_- P_+ = 0$$

(2) 在 σ_x 表象中, 写出 P_{\pm} 的矩阵形式.

$$(3) \text{ 证明: } P_+ \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad P_- \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ b \end{pmatrix}$$

22. 定义 $\sigma_{\pm} = \sigma_x \pm i\sigma_y$

$$(1) \text{ 计算 } [\sigma_+, \sigma_-], [\sigma_z, \sigma_{\pm}]$$

$$(2) \text{ 证明 } \sigma_+^2 = \sigma_-^2 = 0$$

$$e^{i\lambda\sigma_z}\sigma_{\pm} = \sigma_{\pm} e^{i\lambda\sigma_z} e^{\pm 2i\lambda}$$

其中 λ 为常数, σ 为泡利矩阵。

23. 证明: $(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^2 = 3 - 2(\sigma_1 \cdot \sigma_2)$, 并利用此结果求出 $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 的本征值。

24. 证明: $S^2 = \frac{\hbar^2}{2}(3 + \sigma_1 \cdot \sigma_2)$, 其中 $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, 继而求

(1) $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 的本征值;

(2) 证明: $\sigma_1 \cdot \sigma_2 \chi_{100} = \chi_{100}$.

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 \chi_{000} = -3 \chi_{000}$$

25. 令 $S_{12} = 3(\sigma_1 \cdot r)(\sigma_2 \cdot r)/r^2 - (\sigma_1 \cdot \sigma_2)$ (取 $\hbar=1$), 其中 $r = r_1 - r_2$, 证明

$$S_{12} = 6(\hat{S} \cdot r)^2 / r^2 - 2S^2$$

26. 试用 \hat{L}_x 算符计算出 \hat{L}_x, \hat{L}_y 在 \hat{L}^2, \hat{L}_z 的共同表象中的矩阵形式 (设 $l=1$, 三个基矢顺序为 Y_{11}, Y_{10}, Y_{1-1}). 若体系处在 $L_z = \hbar$ 的状态, 求此时测量 \hat{L}_x 的可能取值和相应的几率。

27. 设粒子处于

$$\psi = c(x + y + 2z)e^{-\alpha r}, \quad \alpha > 0$$

所描述的状态, 其中 c 是归一化常数。求

(1) \hat{L}_x 的取值, \hat{L}_x 的平均值及 $L_z = \hbar$ 的几率;

(2) \hat{L}_x 的可能取值及相应的几率。

28. 已知电子的波函数为

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = R(r)Y_{10}(\theta, \varphi)\chi_{1/2}$$

求总角动量 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的可测值及相应几率 (取 $\hbar=1$)。

29. 一个自旋为 1, 电荷为 $-e$ 的粒子处于均匀磁场 $B = B e_z$ 中, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = -\mu \cdot B = -\frac{e}{mc} B \cdot \hat{S}$$

$t=0$ 时自旋沿着 x 轴并等于 \hbar (即波函数为 S_x 的一个本征函数)。

(1) 求 $t>0$ 时波函数;

(2) 从作为时间函数的 s_x 和 s_y 的期待值出发, 说明自旋的进动并确定其频率。

30. 设两个电子沿 z 轴处于固定位置, 体系哈密顿量为

$$\hat{H} = c(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 3 S_{1z} S_{2z})$$

其中 c 为常数, 求 \hat{H} 的本征值及其简并度。

31. 两个距离固定为 R 的电子体系, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{c}{R^3} \left[(\sigma_1 \cdot \sigma_2) - \frac{(\sigma_1 \cdot R)(\sigma_2 \cdot R)}{R^2} \right]$$

其中 c 为常数。 $t=0$ 时一个电子的自旋平行于 R , 而另一个反平行于 R , 一段时间后, 二者的自旋均反转 (即与 R 平行的变为反平行, 而反平行的变为平行的), 试计算这一时间。

32. 考虑自旋为 $1/2$ 的系统, 求出算符 $A S_x + B S_z$ 的本征值及本征函数, 其中 A, B 为实常数。假定此系统正处在以上算符的一个本征态上, 求测量 S_z 得 $\frac{\hbar}{2}$ 的几率。

33. 设体系总角动量算符为 \hat{J} , \hat{J}^2 与 \hat{J}_z 的共同本征矢为 $|jm\rangle$, 当 $j=1$ 时

(1) 在 $\{|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle\}$ 为基矢的空间中求出 \hat{J}^2, \hat{J}_x 的矩阵表示。

(2) 求出 \hat{J}^2, \hat{J}_x 的共同本征矢 $|1 m_x\rangle$ 。

(3) 若体系处在 $|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle)$ 态上, 求:

(i) 同时测量 \hat{J}^2 与 \hat{J}_x 的可能取值与相应几率;

(ii) 在 $|\phi\rangle$ 态上测量 \hat{J}_x 得 \hbar 时, 体系处于什么状态上?

(iii) 在 $|\phi\rangle$ 态上 \hat{J}_x 的平均值。

34. 算符 \hat{A} 的各分量满足对易关系 $[\hat{A}_x, \hat{A}_y] = i\hbar \hat{A}_z$, 已知 \hat{A}_z 在自身表象中是对角矩阵, 对角矩阵元中 ± 3 各出现一次, $\pm 5/2$ 各出现 5 次, ± 2 各出现二次, ± 1 各出现 10 次, $\pm 1/2$ 各出现 20 次, 0 出现 25 次。问

(1) \hat{A} 表征什么物理量?

(2) $\hat{A}^2 = \hat{A}_x^2 + \hat{A}_y^2 + \hat{A}_z^2$ 可取些什么值? 每个值的重复次数是多少?

(3) 如何理解重复现象。

35. 设电子在 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_x$ 的磁场中运动, $t = 0$ 时处在 $s_x = \hbar/2$ 态上, 若将磁场方向突然转向 (即 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$), 求 $t > 0$ 时测量 $s_x = \hbar/2$ 的几率。

36. 两个自旋为 $1/2$ 的粒子, 自旋间的相互作用是 $c \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ (其中 c 是常数, \hat{S}_1 与 \hat{S}_2 分别是两个粒子的自旋)。设 $t = 0$ 时, 粒子 1 的自旋沿 z 轴的正方向, 粒子 2 的自旋沿 z 轴的负方向, 求 $t > 0$ 时测量粒子 1 自旋处于 z 轴正方向的几率。

37. 自旋为 $1/2$ 的粒子, 处于阱宽为 a 的无限深势阱中。若 $t = 0$ 时处于

$$\Psi(x, s_x, 0) = \frac{\sqrt{5}}{2} \phi_3(x) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \sqrt{2} \phi_5(x) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

态下, 其中 $\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), 求

(1) 测量能量的取值几率;

(2) $W(s_x = \hbar/2, 0) = ?$ 它等于 $W(s_x = \hbar/2, t > 0)$ 吗? 为什么?

38. 证明

$$(1) \langle jm_j | \hat{S}_z | jm_j \rangle = \frac{1}{2l+1} \langle jm_j | \hat{J}_z | jm_j \rangle$$

当 $j = l + 1/2$ 时;

$$(2) \langle jm_i | \hat{S}_x | jm_i \rangle = -\frac{1}{2l+1} \langle jm_i | \hat{J}_x | jm_i \rangle$$

当 $j=l-1/2$ 时,

39. 分别 $j=l+1/2$, $j=l-1/2$ 两种情况, 求

$$\langle jm_i | 2\hat{L} \cdot \hat{S} | jm_i \rangle.$$

40. 对于无相互作用的三个中子构成的体系, 令 α, β 分别表示单个中子的自旋向上和向下本征态, $|SM_s\rangle$ 表示该体系总自旋平方 \hat{S}^2 及 z 分量 \hat{S}_z 的共同本征函数, 并取 $\hbar=1$.

(1) 证明 $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ 是 \hat{S}^2, \hat{S}_z 的本征函数, 并给出本征值.

(2) 给出该体系的自旋空间维数.

(3) 求出该体系的全部 $|SM_s\rangle$ 的具体表示式.

41. 自旋为 $1/2$, 磁矩为 $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{S}$ (其中 γ 为常数) 的粒子, 处于均匀外磁场 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ 中. 设 $t=0$ 时, 粒子处于 $s_z = \hbar/2$ 的状态, 求:

(1) $t>0$ 时刻的波函数 $|\Psi(t)\rangle = ?$

(2) $t>0$ 时 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 的平均值.

42. 电子处于均匀外磁场 $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ 中, 电子的磁矩为

$$\mathbf{M}_s = +\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma}$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 为泡利矩阵. 设 $t=0$ 时, 电子的自旋沿 z 轴的正方向, $t=t_1>0$ 时, 电子的自旋沿 y 轴的正方向. 求:

(1) 当 $t>t_1$ 时, 电子至少需要多少时间, 其自旋又沿着 y 轴的正方向?

(2) 当 $t = \frac{\pi}{6\omega} \left(\omega = \frac{eB_0}{2mc} \right)$ 时, 电子自旋沿着 z 轴正方向的几率.

43. 一个由三个自旋 $1/2$ 的非全同粒子组成的体系, 哈密顿量为

$$\hat{H} = A \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + B (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \cdot \hat{S}_3$$

其中 A, B 为常数, $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3$ 分别为三个粒子的自旋算符, 求系统的能级及简并度。

44. 考虑一个处于 p 轨道的电子, 写出总角动量 \hat{J}^2, \hat{J}_z 的本征函数。 p 轨道波函数用 $u_1(r), u_0(r)$ 和 $u_{-1}(r)$ 表示, 自旋波函数用 α 和 β 表示, 其中 α 和 β 分别代表自旋向上和向下的态。

45. 自旋为 1 (取 $\hbar = 1$) 的两个粒子, 总自旋为 $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, 求 \hat{S}^2, \hat{S}_z 的共同本征态。

46. 两个自旋为 s 的全同粒子体系, 对称的与反对称的波函数各有几个? $s=1/2$ 与 $s=3/2$ 的情况下, 对称与反对称波函数各有几个?

47. 质量为 μ , 电荷为 q , 自旋为 0 的非相对论性粒子, 在均匀磁场 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ 中运动, 求能量本征值。

48. 一质量为 μ , 电荷为 q 的粒子在方向互相垂直的均匀电场 E 和均匀磁场 B 中运动, 求能量本征值和本征函数。

49. 有一个定域电子 (作为近似模型, 可不考虑轨道运动), 受到均匀磁场作用, 磁场 B 指向正 x 方向, 磁作用势为

$$\hat{H} = \frac{eB}{\mu c} \hat{S}_x = \frac{\hbar B}{2\mu c} \sigma_x$$

设 $t=0$ 时电子的自旋“向上”, 即 $s_x = \frac{1}{2}$, 求 $t>0$ 时 \hat{S}_x 的平均值。

50. 某个自旋 $\hbar/2$ 的体系, 磁矩 $\mu = \mu_0 \sigma$, $t < 0$ 时处于均匀磁场 B_0 中, B_0 指向正 z 方向; $t \geq 0$ 时再加个旋转磁场 $B_1(t)$, 其方向与 z 轴垂直,

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 \cos 2\omega_0 t \mathbf{e}_1 - B_1 \sin 2\omega_0 t \mathbf{e}_2$$

其中 $\omega_0 = \mu_0 B_0 / \hbar$ 。已知 $t \leq 0$ 时体系处于 $s_z = \hbar/2$ 的本征态 $\chi_{1/2}$, 求 $t > 0$ 时体系的自旋波函数以及自旋反向所需时间。

第八章 定态近似方法

I

在经典力学中,只有极少数我们感兴趣的物理体系可以得到严格的解。同样,在量子力学中,我们也只能严格地解出极少数几个运动方程,例如,粒子在一维无限深位阱中的运动、线性谐振子的本征问题、氢原子的本征问题等。稍微再复杂一点的原子(如氦原子)或分子(如氢分子),就无法严格求解它们的运动方程,只能借助近似方法求解。因此近似方法在量子力学中居于十分重要的地位。当然,近似法的重要并未减低我们对可以得到严格解的问题的重视,相反地,后者将更加重要,因为某类问题的严格解通常都是作为更复杂问题的近似解法的起点和基础,同时它也可以有助于了解近似方法准确的程度。

近似方法大致可以分为两类:

第一类:定态问题时的近似方法。此时体系的能量算符 \hat{H} 不显含时间 t 。这一类近似方法包括定态微扰法、变分法、WKB 近似方法等。

第二类:非定态问题时的近似方法。一般来说,此时体系的能量算符 \hat{H} 是显含时间 t 的。这方面的课题将在下一章加以讨论。

§1 非退化情况下的定态微扰理论

在所有近似方法中,最重要的、应用上也是最广泛的一类

近似方法就是微扰法。这个方法最早是在1926年由薛定格提出的，后来经过了许多人的丰富和发展。近20年来，微扰理论在应用上又有了不少新的进展。

我们的中心问题仍然是求解能量算符的本征方程

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

只是，我们没有办法严格地求解它。在这种情况下，我们将利用微扰方法的基本思想，尽量好地求出它的近似解来。

一、基本思想

作为一种启示，让我们先讨论氢原子的情况。

氢原子的能量算符 \hat{H}_0 为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

它的束缚态解在第五章中已严格地求出。当把氢原子放在均匀外电场中时，它的能量算符将成为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + e\mathcal{E} \cdot r$$

其中 \mathcal{E} 为电场强度。

这时氢原子的定态薛定格方程为

$$(\hat{H}_0 + e\mathcal{E} \cdot r)\psi = E\psi$$

这个方程无法严格求解。但是，一般说来，外电场比起原子内部库仑场要弱得多。譬如说，外电场为 10^3 V/m 已经很强了，但比起原子内部库仑场 10^{11} V/m 却仍小得多，内部场大约是外部场的一万倍，以致我们可以预期 $e\mathcal{E} \cdot r$ 的影响会很小，似乎对整个体系仅仅是一个“微弱的扰动”——“微扰”（或称“摄动”）。我们寻求的是氢原子的波函数在微扰 $e\mathcal{E} \cdot r$ 的作用下是如何变化的。当然，在某些情况下，外电场可以达到内部场的量级，这时下面讨论的方法就不适用了。

微扰方法在各类应用中将会有其具体的形式，我们仅就束缚态问题做一般性的讨论。

设体系的能量算符 \hat{H} 可以分为两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (1)$$

其中 \hat{H}_0 的结构比较简单, 它的定态解可以严格求出, 并作为已知, 即

$$\hat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (2)$$

其中 i 为所有退化量子数。(表达式(2)自然包括非退化的情况)。(1)式中的 \hat{W} 与 \hat{H}_0 相比影响要小得多, 可将 \hat{W} 作为微扰处理。为了明晰地表示 \hat{W} 的微小影响, 引入参数 λ , 将 \hat{W} 在形式上写成

$$\hat{W} = \lambda \hat{w} \quad (3)$$

一般来说, λ 是某种相互作用强度的参数, 是一个小量: $|\lambda| \ll 1$ 。显然 λ^n 的幂次越高, 则量级越小。

我们的中心问题仍然是求解方程

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\psi = E\psi \quad (4)$$

首先讨论 \hat{H}_0 的本征值 $E_i^{(0)}$ 是非退化的情况。在 \hat{W} 的作用下, 寻求 $E_i^{(0)}$ 及相应的波函数 $\psi_i^{(0)}$ 所发生的变化, 从而给出(4)式的近似解。

由于 \hat{W} 影响很小(与 \hat{H}_0 相比), 因此可以认为 E_i 和 ψ_i 分别与 $E_i^{(0)}$ 和 $\psi_i^{(0)}$ 相差不大, 即微扰体系的本征值及本征函数接近于无微扰体系的本征值及本征函数。

将 ψ_i 和 E_i 按 λ 展开

$$\begin{aligned} \psi_i &= \psi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} + \lambda^2 \phi_i^{(2)} + \cdots + \lambda^n \phi_i^{(n)} + \cdots \\ E_i &= E_i^{(0)} + \lambda e_i^{(1)} + \lambda^2 e_i^{(2)} + \cdots + \lambda^n e_i^{(n)} + \cdots \end{aligned} \quad (5)$$

由于 λ 很小, 因此(5)式中, 后面的项与前面的项相比会很快减小, 且为逐级减小, 这样才会使这两个无穷级数收敛。

如果能把(5)式中的无穷多项求出来, 就等于严格地求出了 ψ_i 和 E_i 。但事实上, 我们做不到这一点。只要能求出前面几项, 达到足够准确的程度就可以了。

倘取

$$\psi_k \simeq \psi_k^{(0)}$$

$$E_k \simeq E_k^{(0)}$$

则称为零级近似解。倘取

$$\psi_k \simeq \psi_k^{(0)} + \lambda \phi_k^{(1)} + \dots + \lambda^n \phi_k^{(n)}$$

$$E_k \simeq E_k^{(0)} + \lambda e_k^{(1)} + \dots + \lambda^n e_k^{(n)}$$

则称为 n 级近似解。分别称

$$\begin{cases} \psi_k^{(n)} = \lambda^n \phi_k^{(n)} \\ E_k^{(n)} = \lambda^n e_k^{(n)} \end{cases}$$

为波函数 ψ_k 及本征值 E_k 的 n 级修正。

自然，我们总要求

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 1$$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$$

为了求出各级修正，可将(5)式代入(4)式，且按 λ 的幂次整理成：

$$\lambda^0: \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad (6)$$

$$\lambda^1: \hat{H}_0 \phi_k^{(1)} + \omega \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \phi_k^{(1)} + e_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \quad (7)$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 \phi_k^{(2)} + \omega \phi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \phi_k^{(2)} + e_k^{(1)} \phi_k^{(1)} + e_k^{(2)} \psi_k^{(0)} \quad (8)$$

... ..

$$\lambda^n: \hat{H}_0 \phi_k^{(n)} + \omega \phi_k^{(n-1)} = E_k^{(0)} \phi_k^{(n)} + e_k^{(1)} \phi_k^{(n-1)} + \dots + e_k^{(n)} \psi_k^{(0)}$$

... ..

剩下的问题就是依次求解上面的方程，亦即逐级求解方程。每求高一级修正时均需已知较低级修正项。

由上面的论述可以看出，微扰方法的核心在于逐级近似。

仅仅是为了简单明瞭，我们将在坐标表象中加以讨论。以 x 表示全部空间自变量。

二、一级修正项

将 $\phi_k^{(1)}$ 向正交归一完备基 $\{\psi_k^{(0)}\}$ 展开

$$\phi_k^{(1)} = \sum_n a_{nk}^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (9)$$

其中 $a_{nk}^{(1)}$ 为展开系数。将(9)式代入(7)式

$$\sum_n a_{nk}^{(1)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \omega \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_n a_{nk}^{(1)} \psi_n^{(0)} + \varepsilon_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

用 $\int \psi_m^{(0)*}(x) dx$ 作用上式的两边, 注意到 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 的正交归一化条件, 则可得

$$a_{mk}^{(1)} E_m^{(0)} + \int \psi_m^{(0)*} \omega \psi_k^{(0)} dx = a_{mk}^{(1)} E_k^{(0)} + \varepsilon_k^{(1)} \delta_{km}$$

令

$$\omega_{mk} \equiv \int \psi_m^{(0)*} \omega \psi_k^{(0)} dx$$

则

$$(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) a_{mk}^{(1)} + \omega_{mk} - \varepsilon_k^{(1)} \delta_{km} = 0$$

当 $m = k$ 时, 有

$$\varepsilon_k^{(1)} = \omega_{kk}$$

从而一级能量修正为

$$\begin{aligned} E_k^{(1)} &= \lambda \varepsilon_k^{(1)} = W_{kk} \\ &= \int \psi_k^{(0)*} \hat{W} \psi_k^{(0)} dx \end{aligned} \quad (10)$$

当 $m \neq k$ 时, 有

$$(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) a_{mk}^{(1)} + \omega_{mk} = 0$$

从而

$$a_{mk}^{(1)} = \frac{\omega_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (11)$$

由(9)式及(11)式得波函数的一级修正为

$$\begin{aligned} \psi_k^{(1)} &= \lambda \phi_k^{(1)} \\ &= \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} + \lambda a_{kk}^{(1)} \psi_k^{(0)} \end{aligned} \quad (12)$$

因此，我们得到了波函数的一级近似解及能量的一级近似值：

$$\begin{aligned}\psi_k &\simeq \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} \\ E_k &\simeq E_k^{(0)} + E_k^{(1)}\end{aligned}$$

利用 ψ_k 的归一化条件，可得

$$1 = 1 + \lambda \left\{ \int \psi_k^{(0)*} \psi_k^{(1)} dx + \int \psi_k^{(1)*} \psi_k^{(0)} dx \right\} + o(\lambda^2)$$

略去高级小 $o(\lambda^2)$ ，且将(9)式代入，并注意到 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 的正交归一化条件，则可得

$$a_{k,k}^{(1)} + a_{k,k}^{(1)*} = 0$$

取实数

$$a_{k,k}^{(1)} = 0 \quad (13)$$

这样，能量一级近似值及波函数的一级近似解分别为

$$E_k \simeq E_k^{(0)} + W_{k,k} \quad (14)$$

$$\psi_k \simeq \psi_k^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{n,k}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \quad (15)$$

其中

$$W_{n,k} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{W} \psi_k^{(0)} dx \quad (16)$$

三、二级修正项

欲求出二级修正项，需要在已知(7)式的解的基础上，求解(8)式。

将展开式

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_{n,k}^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

$$\psi_k^{(2)} = \sum_n a_{n,k}^{(2)} \psi_n^{(0)}$$

代入(8)式，并在等式两边作用以 $\int \psi_m^{(0)*}(x) dx$ ，则得

$$a_{m,k}^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_n a_{n,k}^{(1)} \omega_{mn}$$

$$= a_{mk}^{(2)} E_k^{(0)} + e_k^{(1)} a_{mk}^{(1)} + e_k^{(2)} \delta_{km}$$

当 $m = k$ 时, 有

$$e_k^{(2)} = -e_k^{(1)} a_{kk}^{(1)} + \sum_n a_{kn}^{(1)} \omega_{kn}$$

注意到(13)式, 得能量的二级修正值为

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \lambda^2 e_k^{(2)} \\ &= \lambda \sum_n a_{nk}^{(1)} W_{kn} \end{aligned}$$

将(11)式及(13)式代入, 得

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (17)$$

当 $m \neq k$ 时, 有

$$(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) a_{mk}^{(2)} = e_k^{(1)} a_{mk}^{(1)} - \sum_n a_{mn}^{(1)} \omega_{mn}$$

将 $e_k^{(1)}$ 及 $a_{nk}^{(1)}$ 的表达式代入, 即得

$$a_{mk}^{(2)} = \frac{1}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[\sum_{n \neq k} \frac{\omega_{nk} \omega_{mn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} - \omega_{mk} \frac{\omega_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] \quad (m \neq k) \quad (18)$$

剩下的问题是如何求出系数 $a_{kk}^{(2)}$. 利用

$$\psi_k \simeq \psi_k^{(0)} + \lambda \phi_k^{(1)} + \lambda^2 \phi_k^{(2)}$$

的归一化条件, 且略去高级小 $o(\lambda^3)$, 可得

$$\int (\phi_k^{(2)*} \psi_k^{(0)} + \phi_k^{(1)*} \phi_k^{(1)} + \psi_k^{(0)*} \phi_k^{(2)}) dx = 0$$

将 $\phi_k^{(1)}$ 和 $\phi_k^{(2)}$ 的展开式代入上式, 则有

$$a_{kk}^{(2)*} + a_{kk}^{(2)} + \sum_n a_{kn}^{(1)*} a_{kn}^{(1)} = 0$$

取 $a_{kk}^{(2)}$ 为实数, 则

$$\begin{aligned} a_{kk}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_n |a_{kn}^{(1)}|^2 \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{n \neq k} \frac{|\omega_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (19) \end{aligned}$$

由(18)式及(19)式得波函数的二级修正为

$$\begin{aligned}\psi_k^{(2)} &= \lambda^2 \phi_k^{(2)} \\ &= \sum_{n \neq k} \left[\sum_{m \neq k} \frac{W_{nk} W_{mn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} \right. \\ &\quad \left. - \frac{W_{kk} W_{nn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] \psi_n^{(0)} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{n \neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \psi_k^{(0)}\end{aligned}\quad (20)$$

这样, 能量二级近似值及波函数的二级近似解分别为

$$E_k \simeq E_k^{(0)} + W_{kk} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}\psi_k &\simeq \psi_k^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{n \neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \psi_k^{(0)} \\ &\quad + \sum_{n \neq k} \left[\sum_{m \neq k} \frac{W_{nk} W_{mn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} \right. \\ &\quad \left. - \frac{W_{kk} W_{nn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right] \psi_n^{(0)}\end{aligned}\quad (22)$$

最后, 我们不加证明地给出本征值的三级修正

$$\begin{aligned}E_k^{(3)} &= \sum_{n, m \neq k} \frac{W_{kn} W_{nm} W_{ml}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} \\ &\quad - W_{kk} \sum_{n \neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2}\end{aligned}\quad (23)$$

由(22)式可以看出, 只有当

$$\left| \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (24)$$

时, (5)式才有可能收敛。因此(24)式是微扰方法适用的条件。

如对氢原子，即使外场影响较小，但由于能级间隔与主量子数 n 的平方成反比，因此在高激发态时，能级间隔太小，以致使(24)式不被满足。亦即，微扰方法在低激发态时才会得到较为理想的近似结果。

§2 退化情况下的定态微扰理论

已知 \hat{H}_0 的本征值 $E_n^{(0)}$ 及本征函数系 $\{\psi_n^{(0)}\}$ ，本征方程为

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (i = 1, 2, \dots, f_n) \quad (1)$$

我们约定用 m, n, k 和 l 表示所有非退化量子数的编号，用 i, j 表示所有退化量子数的编号， f_n 为第 n 条能级的退化度。

我们的问题仍然是近似求解

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{W} \\ \hat{W} &= \lambda \hat{\omega} \quad \lambda \ll 1 \end{aligned} \quad (3)$$

一、在 \hat{H}_0 表象中写出定态薛定格方程

以 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 为基底，将 ψ 展开

$$\psi = \sum_{n,j} c_{n,j} \psi_{n,j}^{(0)} \quad (4)$$

代入(2)式，且注意到(1)式，得

$$\sum_{n,j} c_{n,j} [E_n^{(0)} + \hat{W}] \psi_{n,j}^{(0)} = E \sum_{n,j} c_{n,j} \psi_{n,j}^{(0)}$$

以 $\int \psi_{n,i}^{(0)*}(x) dx$ 作用于上式两边，并注意到基底的正交归一性质，可有

$$\sum_j [E_n^{(0)} \delta_{n,i,j,n,j} + W_{n,i,j,n,j}] c_{n,j} = E c_{n,i} \quad (5)$$

其中

$$W_{n_i, m_j} \equiv \int \psi_{n_i}^{(0)*}(x) \hat{W} \psi_{m_j}^{(0)}(x) dx \quad (6)$$

即

$$\omega_{n_i, m_j} \equiv \int \psi_{n_i}^{(0)*}(x) \omega \psi_{m_j}^{(0)}(x) dx$$

(5)式就是(2)式在 \hat{H}_0 表象中的表达式。(5)式与(2)式完全等价, 因此我们的问题就归结于利用微扰方法求解(5)式。

二、逐级近似

我们将针对 \hat{H}_0 的第 k 条能级 $E_k^{(0)}$ 讨论 \hat{W} 的作用。为了书写简洁, 下文将不写出下标 k 。

由于 \hat{W} 相对 \hat{H}_0 影响很小, 因此可将 E 及 c_{n_i} 按 λ 展开

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \lambda e^{(1)} + \lambda^2 e^{(2)} + \dots \\ c_{n_i} &= c_{n_i}^{(0)} + \lambda c_{n_i}^{(1)} + \lambda^2 c_{n_i}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

将(7)式代入(5)式, 并按 λ 次幂整理成

$$\lambda^0: \quad E_n^{(0)} c_{n_i}^{(0)} = E_n^{(0)} c_{n_i}^{(0)} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \lambda^1: \quad E_n^{(0)} c_{n_i}^{(1)} + \sum_{n_j} \omega_{n_i, n_j} c_{n_j}^{(0)} \\ = E^{(1)} c_{n_i}^{(1)} + e^{(1)} c_{n_i}^{(0)} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \lambda^2: \quad E_n^{(0)} c_{n_i}^{(2)} + \sum_{n_j} \omega_{n_i, n_j} c_{n_j}^{(1)} \\ = E^{(1)} c_{n_i}^{(2)} + e^{(1)} c_{n_i}^{(1)} + e^{(2)} c_{n_i}^{(0)} \end{aligned}$$

...

零级时, 求解(8)式。因为是针对第 k 条能级讨论的, 因此

$$E^{(0)} = E_k^{(0)} \quad (10)$$

代入(8)式得

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) c_{n_i}^{(0)} = 0$$

由此得

$$c_{n,i}^{(0)} = a_i \delta_{n,k} \quad (11)$$

其中 a_i 是一个仅与退化量子数相关的数,

一级时, 求解(9)式。将(10)式及(11)式代入(9)式得

$$E_n^{(0)} c_{n,i}^{(1)} + \sum_j \omega_{n,i,k,i} a_j = E_k^{(0)} c_{n,i}^{(1)} + e^{(1)} a_i \delta_{n,k}$$

当 $n=k$ 时, 有

$$\sum_j \omega_{k,i,k,i} a_j = e^{(1)} a_i$$

两边同乘 λ 得

$$\sum_{j=1}^{I_k} [W_{k,i,k,i} - E^{(1)} \delta_{i,i}] a_j = 0 \quad (12)$$

其中 $E^{(1)} = \lambda e^{(1)}$, 为能量的一级修正。由(12)式, 就可以求出能量的一级修正和零级近似波函数。

依此类推, 可以发现, 在退化的情况下, 能量修正值总是和比它低一级的波函数同时求出。关于能量的二级修正及波函数的一级修正公式, 请读者自行推出。

略去下标 k 后, (12)式的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} W_{11} - E^{(1)} & W_{12} & \cdots & W_{1I_k} \\ W_{21} & W_{22} - E^{(1)} & \cdots & W_{2I_k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{I_k 1} & W_{I_k 2} & \cdots & W_{I_k I_k} - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_{I_k} \end{pmatrix} = 0 \quad (13)$$

有非零解的条件是系数行列式为零, 即

$$\begin{vmatrix} W_{11} - E^{(1)} & W_{12} & \cdots & W_{1I_k} \\ W_{21} & W_{22} - E^{(1)} & \cdots & W_{2I_k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{I_k 1} & W_{I_k 2} & \cdots & W_{I_k I_k} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

其中

$$W_{i,j} \equiv W_{k,i,k,j}$$

显然, $W_{i,j}$ 是第 k 条能级 $E_k^{(0)}$ 所对应的退化子空间 $\{\psi_{k,i}\}$ 中

的矩阵元。(14)式的维数为 $f_i \times f_i$ 。由于 \hat{H}_0 和 \hat{H} 均为厄米算符，因此 \hat{W} 也为厄米算符。通常(14)式称为久期方程，由它求出能量的一级修正值。将解出的 $E^{(1)}$ 值代入(13)式，从而求出 $a_j (j=1, 2, \dots, f_i)$ ，最后给出零级近似波函数。

$$\psi^{(0)} = \sum_i a_i \psi_i^{(0)} \quad (15)$$

显然，零级近似波函数仅在第 k 个退化子空间中组合，而与其它退化子空间无关。当进一步计算高级修正项时，其它退化子空间的影响将会显示出来。

久期方程(14)式一般有 f_i 个实根。若它们全部是相异实根，则 $E_i^{(0)}$ 能级在微扰 \hat{W} 的作用下，将劈裂成 f_i 条能级，此时退化全部消除；若 f_i 个根中，有若干重根，则退化部分消除；若全部是重根，则退化完全没有消除。

还应该指出的是，(5)式实际上是无穷维方程组，因此由它来直接计算能量及波函数是不行的。人们除了采用微扰法解决这一问题外，还常采用“切断法”。由于各种物理上的考虑，而把无穷维方程切断为有限维方程，如把(5)式中的 m 由1取到5(设量子数组已按由小到大的次序排好)，则(5)式的求和只是包括了 $m, j = (1, 1 \rightarrow f_1), (2, 1 \rightarrow f_2), \dots, (5, 1 \rightarrow f_5)$ ，实际上含有5个子空间(分别对应 $E_1^{(0)}, E_2^{(0)}, \dots, E_5^{(0)}$)。一旦切断为有限维方程后，人们就有可能求解了。这种方法实质上就是“组态混合法”。这种近似方法在进一步学习更专门的理论时将会用到。

三、举例

我们在这里举的例子是一个比较常见的二能级体系的问题。

如果体系的 \hat{H}_0 为

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

它受到一微扰

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix}$$

其中 $W_{ij} = W_{ji}^*$ 。

下面我们将用微扰的方法，求出它的本征问题近似解的某些表达式。

\hat{H}_0 已对角线化了， \hat{H}_0 表象的基底（即 \hat{H}_0 的本征函数系）为

$$\varphi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

该基底张开的空间分为 2 个子空间，一是 $E_1^{(0)}$ 对应的 2×2 维子空间，另一是 $E_2^{(0)}$ 对应的 1×1 维子空间。

为了便于理解前文的内容，尽管显得繁冗一些，我们仍将重新编号，以便与前文符号一致。

本征值 $E_n^{(0)}$ 的编号：

$n=1$ 时，本征值为 $E_1^{(0)}$ ，退化度为 $f_1=2$ ；

$n=2$ 时，本征值为 $E_2^{(0)}$ ，退化度为 $f_2=1$ 。

（自然也可以将 $E_2^{(0)}$ 编为第一号本征值， $E_1^{(0)}$ 编为第二号本征值，这样，下面的编号就要做相应的改变）。

基底的编号：

$$\psi_{11}^{(0)} \equiv \varphi_1, \quad \psi_{12}^{(0)} \equiv \varphi_2, \quad \psi_{21}^{(0)} \equiv \varphi_3$$

在这种编号下， \hat{W} 阵元的编号新旧对应如下：

$$1 \quad \text{——} \quad 11$$

$$2 \text{ --- } 12$$

$$3 \text{ --- } 21$$

左边一列为旧编号，右边一列为新编号。如

$$W_{11} \equiv W_{11,11}$$

$$W_{23} \equiv W_{12,21}$$

本征方程（即（5）式）的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + W_{11,11} & W_{11,12} & W_{11,21} \\ W_{12,11} & E_1^{(0)} + W_{12,12} & W_{12,21} \\ W_{21,11} & W_{21,12} & E_2^{(0)} + W_{21,21} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{12} \\ c_{21} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{12} \\ c_{21} \end{pmatrix}$$

下面针对 $E_1^{(0)}$ 讨论之（即上文中的 k 取为 1），按 λ 的次幂作展开（已将 λ 吸收到修正项中去了）：

$$c_{mi} = c_{mi}^{(0)} + c_{mi}^{(1)} + c_{mi}^{(2)} + \dots$$

$$E = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \dots$$

代入上面的方程，并按 λ 次幂整理：

λ^0 方程：

$$E_1^{(0)} c_{11}^{(0)} = E_1^{(0)} c_{11}^{(0)}$$

$$E_1^{(0)} c_{12}^{(0)} = E_1^{(0)} c_{12}^{(0)}$$

$$E_2^{(0)} c_{21}^{(0)} = E_1^{(0)} c_{21}^{(0)}$$

由此得

$$c_{11}^{(0)} = a_1, \quad c_{12}^{(0)} = a_2, \quad c_{21}^{(0)} = 0$$

即

$$c_{\alpha i}^{(0)} = a_i \delta_{\alpha i}$$

λ^1 方程：

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} c_{11}^{(1)} + W_{11,11} c_{11}^{(0)} + W_{11,12} c_{12}^{(0)} + W_{11,21} c_{21}^{(0)} \\ = E_1^{(1)} c_{11}^{(0)} + E_1^{(1)} c_{11}^{(0)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& W_{12,11}c_{11}^{(0)} + E_1^{(0)}c_{12}^{(1)} + W_{12,12}c_{12}^{(0)} + W_{12,21}c_{21}^{(0)} \\
& = E_1^{(0)}c_{12}^{(1)} + E_1^{(1)}c_{12}^{(0)} \\
& W_{21,11}c_{11}^{(0)} + W_{21,12}c_{12}^{(0)} + E_2^{(0)}c_{21}^{(1)} + W_{21,21}c_{21}^{(0)} \\
& = E_1^{(0)}c_{21}^{(1)} + E_1^{(1)}c_{21}^{(0)}
\end{aligned}$$

将 $c_{11}^{(0)}$ 代入得

$$\begin{cases} (W_{11,11} - E_1^{(1)})a_1 + W_{11,12}a_2 = 0 \\ W_{12,11}a_1 + (W_{12,11} - E_1^{(1)})a_2 = 0 \\ W_{21,11}a_1 + W_{21,12}a_2 + (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})c_{21}^{(1)} = 0 \end{cases} \quad (16)$$

前两个方程仅仅与 $E_1^{(0)}$ 对应的退化子空间有关，第三个方程与 $E_1^{(1)}$ 无关。为了求出 $E_1^{(1)}$ ，只求解前两个方程就可以了。

由久期方程得

$$\begin{aligned}
E_1^{(1)} = \frac{1}{2} \Big[& (W_{11} + W_{22}) \\ & \pm \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \Big] \quad (17)
\end{aligned}$$

进而具体求出 a_1 及 a_2 ，最后给出归一化的零级近似波函数

$$\psi^{(0)} = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 \quad (18)$$

(18)式中第三个方程与 $W_{21,11}$, $W_{21,12}$ (即 W_{31} , W_{32}) 有关，即与两个子空间的关联有关。由此方程可以给出

$$c_{21}^{(1)} = \frac{W_{31}a_1 + W_{32}a_2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \quad (19)$$

它是一级波函数修正的第三个分量。波函数的一级修正为

$$\psi^{(1)} = c_{11}^{(1)}\varphi_1 + c_{12}^{(1)}\varphi_2 + c_{21}^{(1)}\varphi_3$$

其中 $c_{11}^{(1)}$ 和 $c_{12}^{(1)}$ 可利用高一级的修正方程和 ψ 的归一化条件求出。

如果 $W_{13} = W_{23} = 0$ ，则 \hat{H} 的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + W_{11} & W_{12} & 0 \\ W_{21} & E_1^{(0)} + W_{22} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} + W_{33} \end{pmatrix} \quad (20)$$

这样，表象空间就可以被整齐地分成两个子空间，即或存在着 \hat{W} 的作用，却并不存有两个子空间的混杂。在这种情况下，我们一开始就可以分别在 2×2 维子空间及 1×1 维子空间讨论问题，从而降低空间维数，简化处理过程（在 (17) — (20) 式中，已采用了原来的编号）。

λ^2 方程：

$$\begin{cases} W_{11,21}c_{21}^{(1)} = E_1^{(2)}a_1 \\ W_{12,21}c_{21}^{(1)} = E_1^{(2)}a_2 \\ (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})c_{21}^{(2)} = (E_1^{(1)} - W_{21,21})c_{21}^{(1)} \end{cases} \quad (21)$$

将 (19) 式代入 (21) 式的前两个方程得

$$W_{13} \frac{W_{31}a_1 + W_{32}a_2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = E_1^{(2)}a_1$$

$$W_{23} \frac{W_{31}a_1 + W_{32}a_2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = E_1^{(2)}a_2$$

注意到 $W_{ii} = W_{ii}^*$ ，将上式整理成为

$$\begin{cases} \left(\frac{|W_{13}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_1^{(2)} \right) a_1 + \frac{W_{13}W_{32}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} a_2 = 0 \\ \frac{(W_{13}W_{32})^*}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} a_1 + \left(\frac{|W_{23}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_1^{(2)} \right) a_2 = 0 \end{cases} \quad (22)$$

可通过久期方程

$$\begin{vmatrix} \frac{|W_{13}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_1^{(2)} & \frac{W_{13}W_{32}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ \frac{(W_{13}W_{32})^*}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} & \frac{|W_{23}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} - E_1^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

求出能量的二级修正。

若 \hat{W} 的联系两个子空间的阵元 W_{13} 和 W_{23} 均为零，则能量的二级修正 $E_1^{(2)}$ 为零。

§3 斯塔克(Stark)效应

如果把原子放入外电场中,那么它的能级将会发生改变,从而相应的谱线也随之会发生劈裂。这种现象叫斯塔克效应。对于能量所发生的变化,若考虑到它的 n 级修正值,则相应的谱线劈裂效应就叫 n 级斯塔克效应。

本节将就氢原子的一级斯塔克效应讨论之。把氢原子放在均匀外电场中。电场强度为 \mathcal{E} , 并沿 z 方向。氢原子的能量算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + e\mathcal{E}r\cos\theta \quad (1)$$

其中

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \frac{-e^2}{r}$$

且

$$\hat{H}_0 \psi_{n^0 l^0 m^0}(r, \theta, \varphi) = E_{n^0} \psi_{n^0 l^0 m^0}(r, \theta, \varphi) \quad (2)$$

在 §1 中,我们已经说明了

$$\hat{W} = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

可以作为微扰项处理。

一、 $n=1$ 时基态能量的劈裂

此时氢原子的零级波函数为

$$\psi_{1^0 0^0 0^0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a}$$

其中 a 为玻尔半径。对应的零级近似本征值为 E_{1^0} , 不存在退化。根据 §1 中的(10)式, 可以求出一级能量修正值为

$$E_1^{(1)} = \int \psi_{1^0 0^0 0^0}^* \hat{W} \psi_{1^0 0^0 0^0} d\tau = 0 \quad (3)$$

$E_2^{(1)}$ 的结果自然可以通过直接的计算得到, 但当有其它简单办法判定时, 应该避免繁冗的计算。事实上, 由于 $\psi_{100}^{(0)}$ 的字称为“+”, 而 \hat{W} 的字称为“-”, 从而被积函数为奇函数, 即得 (3) 式结果。

(3) 式的结果表明, 氢原子基态的一级修正不引起能级的变化。欲想给出外电场对基态能量的影响, 应该计算二级及二级以上的修正值。

二、 $n=2$ 时第一激发态能量的劈裂

此时 $E_2^{(0)}$ 有 4 度退化, 因此应该用 § 2 中的 (14) 式计算一级能量修正。

令

$$\varphi_1 = \psi_{200}^{(0)}, \quad \varphi_2 = \psi_{210}^{(0)}, \quad \varphi_3 = \psi_{211}^{(0)}, \quad \varphi_4 = \psi_{21-1}^{(0)}$$

需要首先计算矩阵元 W_{ij} 。

由于 $\psi_{200}^{(0)}$ 及 $\psi_{21m}^{(0)} (m=0, \pm 1)$ 分别为偶宇称态及奇宇称态, 而 \hat{W} 为奇宇称, 因此

$$W_{11} = 0$$

$$W_{ij} = 0 \quad (i, j = 2, 3, 4)$$

从而只需要计算 $W_{1i} (i=2, 3, 4)$ 就可以了。又由于 $[\hat{W}, \hat{L}_z] = 0$, 而 φ_3 和 φ_4 的磁量子数与 φ_1 不同, 因此 $W_{13} = W_{14} = 0$ 。唯一需要计算的矩阵元就是 W_{12} , 即

$$\begin{aligned} W_{12} &= \int \psi_{200}^{(0)*} \hat{W} \psi_{210}^{(0)} d\tau \\ &= -3e\mathcal{E}a \end{aligned}$$

这样, 久期方程即为

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

由此解出一级修正值为

$$E_2^{(1)} = 0 \quad (\text{二重根})$$

$$E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a$$

能量的一级近似解为

$$E_2 \approx E_2^{(0)}$$

及

$$E_1 \approx E_1^{(0)} \pm 3e\mathcal{E}a$$

说明 $E_2^{(0)}$ 劈裂成 3 条了。图 8.1 给出了 $E_1^{(0)}, E_2^{(0)}$ 在外电场中劈裂的情况。

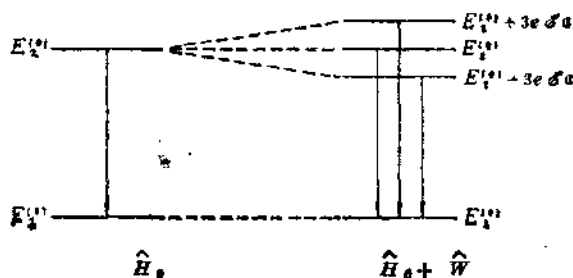


图 8.1

在外电场作用下，当近似到一级时，氢原子的基态能量不发生劈裂，但第一激发态的能级劈裂成了 3 条，从而从第一激发态跃迁到基态的谱线也随之劈裂成了 3 条，此即为氢原子的一级斯塔克效应。

第一激发态的零级近似波函数是：

对应 $E_2 \approx E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}a$ 为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}^{(0)} - \psi_{210}^{(0)})$$

对应 $E_2 \approx E_2^{(0)}$ 为

$$\psi_2 = \psi_{211}^{(0)}$$

$$\psi_3 = \psi_{21-1}^{(0)}$$

对应 $E_1 \approx E_1^{(0)} \pm 3e\mathcal{E}a$ 为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{200}^{(0)} + \psi_{210}^{(0)}]$$

(以上结果请读者自行计算。)

至此，我们对定态微扰方法的论述已基本结束。

使用定态微扰方法的前提是能量算符 \hat{H} 可以清楚地分为非微扰项 \hat{H}_0 和微扰项 \hat{W} ，且 \hat{H}_0 的本征解已知或可以严格求解。而 \hat{W} 矩阵元的计算则是使用定态微扰方法的关键之一。如何准确、简单地求出矩阵元是一个基本的训练。譬如说，我们可以使用一些已有的结论来简化矩阵元的计算，这一点在计算氢原子的一级斯塔克效应时已经用到。在这里，我们仅就一个常用的办法给出其结论。

若

$$[\hat{W}, \hat{A}] = 0$$

则

$$\langle a' | \hat{W} | a \rangle = W_{a' a} \delta_{a' a}$$

其中 \hat{A} 为线性厄米算符， $|a\rangle, |a'\rangle$ 为 \hat{A} 的对应本征值 a 和 a' 的本征态。

由于 \hat{W} 与 \hat{A} 的可对易性，则有

$$\begin{aligned} \hat{A} \hat{W} | a \rangle &= \hat{W} \hat{A} | a \rangle \\ &= a \hat{W} | a \rangle \end{aligned}$$

两边作用以 $\langle a' |$

$$a' \langle a' | \hat{W} | a \rangle = a \langle a' | \hat{W} | a \rangle$$

从而有

$$(a' - a) \langle a' | \hat{W} | a \rangle = 0$$

即

$$\langle a' | \hat{W} | a \rangle = W_{a' a} \delta_{a' a}$$

把这个结论直接用到微扰项 \hat{W} 矩阵元的计算上，将会是很方便的。

若 \hat{H}_0 的本征问题的完整力学数量组为 $\{\hat{H}_0, l, K\}$ ，相应

的好量子数分别为 n, i, k , 则共同本征函数为 $|n, i, k\rangle$ 。

若微扰算符 \hat{W} 与 $\{\hat{H}_0, I, K\}$ 中的一个, 如 I , 对易, 则 \hat{W} 的关于 i 量子数的矩阵元的非对角元均为零, 即

$$\langle n' i' k' | \hat{W} | n i k \rangle = W_{n' i' k', n i k} \delta_{i' i}$$

若 \hat{W} 与 \hat{H}_0, I, K 均对易, 则 \hat{W} 在 \hat{H}_0 表象中对角线化。只有在这种情况下, 退化情况时的微扰计算, 才能简化为非退化时的微扰处理。

计算矩阵元, 还有许多可资运用的办法, 我们将不一一列举。但应该强调的是, 准确而熟练地计算矩阵元是用量子力学方法解决实际物理问题时的基本能力之一。

§4 变分法

一、基本思想

在求解定态薛定格方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

时, 应用微扰方法将受到条件的限制, 并不总是可行的。在许多问题中, “微扰项” 并不小, 何况还需要将 \hat{H}_0 分出来并严格求出, 这一点也不总是可以做到的。用变分法来处理问题, 不受条件的限制, 且这个方法对求体系的基态能量相当适用, 而基态通常总是我们感兴趣的态。

设体系的能量算符 \hat{H} 具有分立谱, 严格本征值为 E_n , 并已按大小次序排列为

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \cdots \leq E_n \leq \cdots \quad (2)$$

对应的波函数为

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots, \psi_n, \cdots$$

(2) 式中含有等号, 表示包括了退化情况。为了阐明变分法的基本思想, 首先证明两个定理。

定理 1 对任一归一化波函数 ϕ , 总有

$$\bar{H} \geq E_1 \quad (3)$$

当 $\phi = \psi_1$ 时, $\bar{H} = E_1$.

证明 将 ϕ 向严格本征函数系 $\{\psi_n\}$ 做展开

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n$$

从而 \bar{H} 在 ϕ 上的平均值为 (略去积分变量)

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \int \phi^* \hat{H} \phi \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned}$$

注意到波函数已归一化, 进而有

$$\begin{aligned} \bar{H} - E_1 &= \sum_n |c_n|^2 E_n - E_1 \sum_n |c_n|^2 \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_1) \end{aligned}$$

由于 $E_n \geq E_1$, 且 $|c_n|^2 \geq 0$, 故而有 $\bar{H} - E_1 \geq 0$. 显然, 当 $\phi = \psi_1$ 时, $|c_1|^2 = 1$, $|c_n|^2 = 0 (n = 2, 3, \dots)$, 则有 $\bar{H} = E_1$.

定理 2 对任一与 ψ_1 正交的归一化波函数 ϕ , 总有

$$\bar{H} \geq E_2 \quad (4)$$

当 $\phi = \psi_2$ 时, $\bar{H} = E_2$.

证明 将 ϕ 向严格本征函数系 $\{\psi_n\}$ 做展开

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n$$

由于 ϕ 与 ψ_1 正交, 故而

$$0 = \int \psi_1^* \phi$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n c_n \int \psi_1^* \psi_n \\
&= \sum_n c_n \delta_{n1} \\
&= c_1
\end{aligned}$$

这样, ϕ 的展开式即为

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n$$

且

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

从而 \hat{H} 在态 ϕ 上的平均值为

$$\bar{H} = \int \phi^* \hat{H} \phi = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

进而

$$\bar{H} - E_1 = \sum_{n=2}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_1) \geq 0$$

即

$$\bar{H} \geq E_1$$

显然, 当 $\phi = \psi_1$ 时, $|c_1|^2 = 1, |c_n|^2 = 0 (n \neq 1)$, 则有 $\bar{H} = E_1$.

一般说来, 具有下述形式的波函数

$$\phi(x) = \phi'(x) - \psi_1(x) \int \psi_1^*(x') \phi'(x') dx'$$

必定与 $\psi_1(x)$ 正交。其中 $\phi'(x)$ 是任意态矢, x 代表全部自变量 (连续自变量时, 积分变为求和)。

定理 1 为我们提供了一个求近似解的办法。在态空间中, 对每一个态矢都可以求出 \hat{H} 的平均值。在所有的平均值中最小的一个就是严格的基态能量值, 相应的态矢就是严格的基态矢。但事实上, 我们无法对整个态空间计算出全部 \bar{H} , 而只能在某个范围内计算, 然后在这个范围内求出最小值来。一般说

来，这最小值及相应的态矢相当接近于严格的 ψ_0 和 E_1 。这个范围选择得越恰当，近似程度就会越好。

为求第一激发态，可以应用定理 2 同样讨论。依此类推，原则上还可以求出 (ψ_1, E_1) , (ψ_2, E_2) , \dots 等的近似解。

二、试探波函数

为了得到最好的近似解，选择一个恰当的“范围”显然是一个重要的问题。关于这种选择，并不存在统一的规则，但可以从物理的“直观”得到某些启示，使我们得以选择某种类型的试探波函数。自然，试探波函数选取的好坏，对用变分法取得的结果具有决定性的作用。

如对某量子体系，我们可以选择试探波函数为

$$\phi(x) = 1 + axe^{-bx^2}$$

将 a, b 作为参数，从而

$$\phi(x) \equiv \phi(x, a, b)$$

相应地

$$\bar{H}(a, b) = \int \phi^*(x, a, b) \hat{H} \phi(x, a, b) dx$$

再由极值条件

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial b} = 0$$

给出极值。

一般说来，可引入试探波函数 $\phi(x, a_1, a_2, \dots, a_f)$ ，其中 a_i ($i = 1, 2, \dots, f$) 为参数，而假定 ϕ 已归一化。

\hat{H} 算符在态 $\phi(x, a_1, a_2, \dots, a_f)$ 上的平均值为

$$\bar{H}(a_1, a_2, \dots, a_f) = \int \phi^*(x, a_1, a_2, \dots, a_f) \cdot \hat{H} \phi(x, a_1, a_2, \dots, a_f) dx \quad (5)$$

极值条件为

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (6)$$

由(6)式可求出极点, 设为 $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_f^0$, 则 $\bar{H}(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_f^0)$ 及相应的态矢 $\phi(x, \alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_f^0)$ 即为所求近似解。

三、线性变分函数

线性变分函数是最常用的一种试探波函数。由物理上的某些考虑, 我们可以得到 f 个线性独立的函数, 记为

$$\eta_1(x), \eta_2(x), \eta_3(x), \dots, \eta_f(x)$$

试探波函数可取为

$$\phi(x, c_1, c_2, \dots, c_f) \approx \sum_{i=1}^f c_i \eta_i(x) \quad (7)$$

\hat{H} 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{H}(c_1, \dots, c_f) &= \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dx}{\int \phi^* \phi dx} \\ &= \frac{\sum_{n, m=1}^f c_n^* c_m H_{n, m}}{\sum_{n, m=1}^f c_n^* c_m A_{n, m}} \\ &\equiv \frac{A}{B} \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} H_{n, m} &= \int \eta_n^* \hat{H} \eta_m dx \\ A_{n, m} &= \int \eta_n^* \eta_m dx \end{aligned}$$

$$A = \sum_{n, m=1}^f c_n^* c_m H_{nm} \quad (9)$$

$$B = \sum_{n, m=1}^f c_n^* c_m A_{nm}$$

极值条件为

$$\frac{\partial H}{\partial c_k} = 0 \quad (10)$$

或者

$$\frac{\partial H}{\partial c_k^*} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, f) \quad (11)$$

利用(11)式得

$$\frac{\partial A}{\partial c_k^*} B - A \frac{\partial B}{\partial c_k^*} = 0$$

两边除以 B 且注意到(8)式, 得

$$\frac{\partial A}{\partial c_k^*} - H \frac{\partial B}{\partial c_k^*} = 0 \quad (12)$$

因为

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial c_k^*} &= \sum_{n=1}^f c_n H_{kn} \\ \frac{\partial B}{\partial c_k^*} &= \sum_{n=1}^f c_n A_{kn} \end{aligned}$$

所以, 由(12)式得

$$\sum_{n=1}^f [H_{kn} - H A_{kn}] c_n = 0 \quad (13)$$

这是一线性齐次方程组, 具有非零解的条件是系数行列式为
零, 即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{H}\Delta_{11} & H_{12} - \bar{H}\Delta_{12} & \cdots & H_{1f} - \bar{H}\Delta_{1f} \\ H_{21} - \bar{H}\Delta_{21} & H_{22} - \bar{H}\Delta_{22} & \cdots & H_{2f} - \bar{H}\Delta_{2f} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{f1} - \bar{H}\Delta_{f1} & H_{f2} - \bar{H}\Delta_{f2} & \cdots & H_{ff} - \bar{H}\Delta_{ff} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

由此久期方程将 \bar{H} 求出，一般来说，有 f 个根，其中 \bar{H} 最低者即为 E_1 的近似解。由 (14) 式求出解后代入 (13) 式，且利用归一化条件，就可给出对应 ψ_1 的近似解。

变分法在求基态解时是很有用的，但它与其它近似法一样，也存在着自身的局限性，其一是比较难估计近似的程度，其二是很难进一步计算高级近似。

§5 氦原子基态（变分法）

氦原子的基态可以用微扰方法来求，但结果不如用变分法求出的结果，原因是作为微扰项的影响并不太小。

氦原子 (He) 和类氦离子 (Li^+ , Be^{++} , ...) 由带正电荷 (+Ze) 的原子核及核外两个电子构成。可以近似地看成是在库仑场中运动的两个电子的体系。其能量算符 \hat{H} 为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \left[\frac{-Ze^2}{r_1} \right] + \left[\frac{-Ze^2}{r_2} \right] + \frac{e^2}{r_{12}} \\ &\equiv \hat{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (1)$$

(1) 式中的第二项是两个电子之间的排斥位（用微扰方法处理时，即将此项作为微扰项）。

\hat{H}_0 的本征方程可以严格求解。其基态波函数的严格形式为

$$\psi(r_1, r_2) = \phi_{100}(r_1) \phi_{100}(r_2)$$

其中 $\phi_{100}(r)$ 为在库仑场中运动的单电子的基态波函数

$$\phi_{100}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z}{a}r}$$

从而

$$\psi_1(r_1, r_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)} \quad (2)$$

我们选(2)式作为试探波函数，并以 Z 为变分参数。这种选择在物理上是合宜的，因为电子之间的排斥作用产生了屏蔽效应，以致使原子核的有效电荷不再正好是 Ze 。

由于 $\psi_1(r_1, r_2)$ 已归一化，因此能量算符的平均值 \bar{H} 为

$$\begin{aligned} \bar{H}(Z) &= \int \psi_1^*(r_1, r_2) \left[\hat{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_1(r_1, r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{e^2 Z^2}{a} - \frac{27}{8} \frac{e^2}{a} Z \end{aligned} \quad (3)$$

极值条件为

$$\frac{\partial \bar{H}(Z)}{\partial Z} = 2 \frac{e^2}{a} Z - \frac{27}{8} \frac{e^2}{a} = 0$$

由此得

$$Z = \frac{27}{16} \simeq 1.69 \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式，得基态能量的近似值为

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\min} = E_1 &= - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a} \\ &= -77.09676 \text{ eV} \end{aligned}$$

基态波函数的近似解为

$$\psi_1(r_1, r_2) = \left(\frac{27}{16} \right)^3 \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{27}{16}(r_1 + r_2)/a}$$

基态能量的实验值约为 -78.62 eV 。计算结果与实验值相差为 $\Delta = 1.5 \text{ eV}$ 。

事实上，试探波函数取的越恰当，则用变分法求出的结果

就越好。如若试探波函数形式取为

$$e^{-Zs}(1+c_1t+c_2t^2+c_3t^3+c_4t^4+c_5t^5)$$

其中 $s=(r_1+r_2)/a$, $t=(r_1-r_2)/a$ (a 为玻尔半径), 由它计算给出的结果与实验值之差为 $\Delta=0.0115\text{ eV}$, 显然优于以 (2) 式为试探波函数的结果。

用变分法求出的基态能量 \bar{H}_{\min} 是否真的接近于严格基态解, 需要加以判别。我们将不加证明地给出埃卡尔特(Eckart)判别式。

若实验上已测得了基态和第一激发态的能量分别为 E_1 和 E_2 , 且有

$$\frac{\bar{H}_{\min}-E_1}{E_2-E_1} \ll 1$$

则 \bar{H}_{\min} 必定是基态能量的近似值。

§6 WKB 近似

WKB 近似是一种准经典近似方法。它是在 1926 年由温侧(Wentzel)、克喇木(Kramers)及布里渊(Brillouin)提出的。对于某些定态问题, 利用 WKB 近似方法可以比较容易地求解薛定格方程。

WKB 近似法就其方法本身而言, 有两个基本问题。其一是在“远离”转折点处的近似解; 其二是在转折点处的连接条件。下面我们将在一维空间中分别加以讨论。

一、WKB 近似解

我们熟知, 定态薛定格方程可以写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad E > V(x) \quad (1)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0, \quad E < V(x) \quad (2)$$

其中

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - V(x))}}{\hbar}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar}$$

k, α 为实数。

我们首先讨论 (1) 式的解。令

$$\psi(x) = A \exp(iS(x)/\hbar) \quad (3)$$

将 (3) 式代入 (1) 式，则得到一个关于 $S(x)$ 的方程

$$i\hbar S'' - S'^2 + \hbar^2 k^2 = 0 \quad (4)$$

其中撇号表示 $S(x)$ 对 x 的微商。将 $S(x)$ 按 \hbar 之幂做展开

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots \quad (5)$$

(这种展开，在什么条件下才能被允许？此问题将留在后面讨论。)

将 (5) 式代入 (4) 式，并按 \hbar 的幂次整理得

$$\begin{aligned} & \hbar^0 (-S_0'^2 + \hbar^2 k^2) \\ & + \hbar^1 (iS_0'' - 2S_0'S_1') \\ & + \hbar^2 (iS_1'' - S_1'^2 + \dots) \\ & + \dots \\ & = 0 \end{aligned}$$

为了求出一级近似解，我们通过比较系数，给出头两个方程

$$-S_0'^2 + \hbar^2 k^2 = 0 \quad (6)$$

$$iS_0'' - 2S_0'S_1' = 0 \quad (7)$$

容易求出 (6) 式的解为

$$S_0(x) = \pm \hbar \int^x k(y) dy \quad (8)$$

利用 (6) 式可给出 (7) 式的解为

$$S_1(x) = \frac{i}{2} \ln k(x) \quad (9)$$

(在(8)式及(9)式中, 凡能够被吸收的任意常数均已略去。) 将(8)式及(9)式代入(3)式中, 则得 $\psi(x)$ 的一级近似解为

$$\begin{aligned} \psi(x) &\simeq A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (S_0 + \hbar S_1) \right] \\ &= \frac{A}{\sqrt{k}} \exp \left[\pm i \int^x k(y) dy \right] \end{aligned} \quad (10)$$

其次我们求解(2)式。令

$$\psi(x) = B \exp \left(\frac{R(x)}{\hbar} \right) \quad (11)$$

将(11)式代入(2)式, 则得到一个关于 $R(x)$ 的方程

$$\hbar R'' + R'^2 - \hbar^2 \alpha^2 = 0 \quad (12)$$

其中撇号表示 $R(x)$ 对 x 的微商。将 $R(x)$ 按 \hbar 之幂做展开

$$R(x) = R_0(x) + \hbar R_1(x) + \hbar^2 R_2(x) + \cdots \quad (13)$$

(这种展开, 是否被允许? 也将留在下文讨论。)

将(13)式代入(12)式, 且按 \hbar 的幂次整理, 通过比较系数, 可得

$$R_0'^2 - \hbar^2 \alpha^2 = 0 \quad (14)$$

$$R_0'' + 2R_0'R_1' = 0 \quad (15)$$

由(14)式及(15)式, 分别得

$$R_0(x) = \pm \hbar \int^x \alpha(y) dy \quad (16)$$

$$R_1(x) = -\frac{1}{2} \ln \alpha(x) \quad (17)$$

由此得到一级近似解

$$\psi(x) \simeq B \exp \left[(R_0(x) + \hbar R_1(x)) / \hbar \right]$$

$$= \frac{B}{\sqrt{\alpha}} \exp\left[\pm \int^x \alpha(y) dy\right] \quad (18)$$

(10)式及(18)式分别为薛定格方程(1)式及(2)式的WKB一级近似解(一般不常用高级近似解,故我们不加以讨论)。

最后,我们讨论WKB近似解成立的条件。欲使(10)式和(18)式成立,显然必须要求(5)式及(13)式的展开是合理的。为了保证一级近似解适用,应该要求

$$\left| -\frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| \ll 1 \quad (19)$$

和

$$\left| \frac{\hbar R_1}{R_0} \right| \ll 1 \quad (20)$$

只要 $k \neq 0$,一般来说, $S(x)$ 是 x 的单调函数,因此欲使(19)式成立,只要

$$\left| -\frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| \ll 1$$

成立即可。

由(6)式和(9)式得

$$S_0' = \pm \hbar k, \quad S_1' = \frac{i}{2} \frac{k'}{k}$$

从而有

$$\left| \frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| = \left| \frac{k'}{2k^2} \right| \ll 1$$

引入波长 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, 则

$$\frac{\lambda}{4\pi} \left| \frac{k'}{k} \right| \ll 1 \quad (21)$$

亦即

$$\frac{\lambda}{4\pi} \left| \frac{\frac{dV}{dx}}{2(E-V)} \right| \ll 1 \quad (22)$$

(21)式说明,在可以与 λ 相比拟的小距离 $\Delta x \simeq \frac{\lambda}{4\pi}$ 中,动量的相对变化要十分小.为了保证这一点,由(22)式可以看出,只要 $V(x)$ 随着 x 的变化十分缓慢,而粒子的“动能”($E - V(x)$)又很大,使得 $\frac{dV}{dx}$ 与“动能”相比较要小得多,则(22)式及(21)式才能成立.这说明,WKB近似方法的使用与任何其它近似方法一样,有着它的适用范围.

对于(20)式的讨论是类似的.需要将“波长”理解为使波函数的值改变一个相因子 $e^{2\pi}$ 所需的距离.

显然,当 $E = V(x)$ 时(满足此式的 x 称为转折点), (19)式不成立,因此WKB近似解不能用.只有在离开最近的转折点几个波长的地方,WKB近似解才可能是有效的.

以上讨论,完全适用中心力场的径向方程,只需要以 r 代替 x ,以 $V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ 代替 $V(x)$,以 $u(r)$ 代替 $\psi(x)$ 即可.

二、连接公式

为讨论方便,不失一般性地假定在 $x = a$ 处有一转折点,即设

$$\begin{aligned} x > a & \quad E > V(x) & \quad (\text{经典允许区}) \\ x = a & \quad E = V(x) \\ x < a & \quad E < V(x) & \quad (\text{经典禁区}) \end{aligned}$$

如图8.2所示.

WKB波函数在转折点 a 处不适用,因此要寻找在转折点的连接公式,不能用WKB解本身来连接,只能另辟它途.

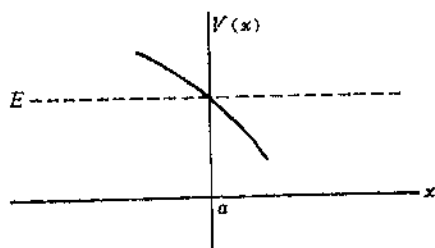


图8-2

建立连接公式的基本想法是：首先在转折点附近求解薛定格方程；其次给出该解在离开转折点“较远”处所具有的渐近形式；最后，以这渐近解形式与WKB解相比较，从而找出WKB波函数的连接公式。

应该指出的是，WKB近似方法的许多应用并不必须要求用非常精确的方式给出连接公式，甚至有些问题则完全与连接公式无关。

在下面的讨论中，我们将不给出仔细的数学推导，仅就一些关键的步骤给出必要的结论。

1. 在转折点附近求解薛定格方程

由于 $V(x)$ 随 x 发生缓慢的变化，因此可以在 a 点做泰勒展开，并取前两项，即

$$V(x) \simeq V(a) + \left. \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right|_{x=a} (x-a)$$

令

$$g = - \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=a}$$

(注意到 $V(x)$ 为吸引位，故 g 大于零) 且有

$$E - V(a) = 0$$

则

$$V(x) \simeq E - g(x-a) \quad (23)$$

(23)式表明，在 a 附近的小区域中， $V(x)$ 与 x 的关系是线性

关系。在通常的情况下，这至少是一种相当好的近似。

利用(23)式，写出在 $x=a$ 附近的薛定格方程为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mg}{\hbar^2} (x-a) \psi = 0 \quad (24)$$

令

$$\xi = \left(\frac{2mg}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x-a)$$

则(24)式可化为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \xi \psi = 0 \quad (25)$$

在经典允许区 ($\xi > 0$) 中，(25)式的解为

$$\sqrt{\frac{\pi}{3}} \sqrt{-\xi} \left[J_{1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] \quad (26)$$

其中 $J_{\pm 1/3}$ 是 $1/3$ 阶贝塞尔函数。在经典禁区 ($\xi < 0$) 中，(25)式的满足有限条件的解为

$$\sqrt{|\xi|} K_{1/3} \left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} \right) \quad (27)$$

其中 $K_{1/3}$ 是虚宗量的 $1/3$ 阶贝塞尔函数。

2. 渐近形式

因为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{3}}} (J_{1/3}(z) + J_{-1/3}(z)) \\ & \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\cos \left(z - \frac{5}{12} \pi \right) + \sin \left(z + \frac{5}{12} \pi \right) \right] \end{aligned}$$

所以(26)式的渐近形式为

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{\pi}{3}} \sqrt{-\xi} \left[J_{1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] \\ & \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{3\pi}}{\xi^{1/4}} \sin \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

因为

$$K_{1/3}(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}$$

所以(27)式的渐近形式为

$$\begin{aligned} \sqrt{|\xi|} K_{1/3} \left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} \right) &\xrightarrow{|\xi| \rightarrow \infty} \\ \frac{\sqrt{3\pi}}{2} \frac{1}{|\xi|^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

3. 连接公式

在 $\xi = 0$ 转折点, (26)式与(27)式应平滑连接:

$$\begin{aligned} \sqrt{|\xi|} K_{1/3} \left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} \right) &\xleftrightarrow{\xi < 0} \\ \sqrt{\frac{\pi}{3}} = \sqrt{\frac{\pi}{\xi}} \left[J_{1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] &\quad \xi > 0 \end{aligned} \quad (30)$$

它们的渐近形式, 自然也应该平滑连接:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{3\pi}}{2} \frac{1}{|\xi|^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} \right) &\xleftrightarrow{\quad} \\ \frac{\sqrt{3\pi}}{\xi^{1/4}} \sin \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

(30)式和(31)式是由求解在转折点附近的薛定格方程而给出的连接公式。我们的问题是最后要给出在“远离”转折点的 WKB 近似解的连接公式。为此, 我们选 $V(x)$ 形如图 8.3 所示。

在阱内 ($a < x < b$) 有 $E > V(x)$, 乃为经典允许区。按(10)式, WKB 一级近似解为

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k}} \sin \left(\int_a^x k(y) dy + \delta \right) \quad (32)$$

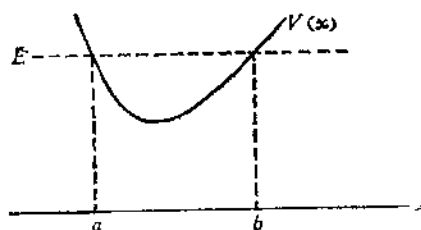


图8.3

其中 δ 为待定相因子,

在点 a 附近

$$V(x) \simeq V(a) - g(x-a)$$

且

$$E = V(a)$$

从而

$$\begin{aligned} \int_a^x k(y) dy &= -\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_a^x \sqrt{E - V(y)} dy \\ &= -\frac{\sqrt{2mg}}{\hbar} \int_a^x \sqrt{y-a} dy \\ &= \frac{2\sqrt{2mg}}{3} \frac{1}{\hbar} (x-a)^{3/2} \\ &= \frac{2}{3} \xi^{3/2} \end{aligned} \quad (33)$$

同时, 在点 a 附近有

$$\begin{aligned} \sqrt{k} &= \left(\frac{\sqrt{2mg(x-a)}}{\hbar} \right)^{1/2} \\ &= \xi^{1/4} \left(\frac{2mg}{\hbar^2} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (34)$$

将(33)式和(34)式代入(32)式, 则得 WKB 近似解为

$$\psi(\xi) = \frac{C}{|\xi|^{1/4}} \sin\left[\frac{2}{3}|\xi|^{3/2} + \delta\right] \quad (35)$$

在阱外($x < a, x > b$)有 $E < V(x)$, 乃为经典禁区。根据(18)式, 仿上讨论, 得 WKB 近似解为

$$\psi(\xi) = \frac{C}{|\xi|^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right) \quad (36)$$

比较(19)式、(20)式与(31)式, 显然可得 $\delta = \frac{\pi}{4}$, 从而 WKB 一级近似波函数在 $x = a$ 处的连接公式为:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{B}{\alpha}} \exp\left(-\left|\int_a^x \alpha(y) dy\right|\right) &\Longleftrightarrow \\ x < a \\ \sqrt{\frac{C}{k}} \sin\left[\int_a^x k(y) dy + \frac{\pi}{4}\right] & \\ a < x < b \end{aligned} \quad (37)$$

在转折点 b 的连接公式, 仿上讨论可得。

三、玻尔-索莫菲量子化条件

作为一种简单的应用, 我们用 WKB 方法, 在图 8.3 所示位阱中, 推出玻尔-索莫菲量子化条件。

在势阱($a < x < b$)内, 在 $x = a$ 附近的 WKB 一级近似解

$$\psi_a(x) = \sqrt{\frac{C}{k}} \sin\left[\int_a^x k(y) dy + \frac{\pi}{4}\right] \quad (38)$$

在 $x = b$ 附近的 WKB 一级近似解为

$$\psi_b(x) = \sqrt{\frac{C'}{k}} \sin\left[\int_x^b k(y) dy + \frac{\pi}{4}\right] \quad (39)$$

显然, (38)式与(39)式应该一致。为此应该要求

$$\begin{aligned} \int_a^x k(y) dy + \frac{\pi}{4} + \int_x^b k(y) dy + \frac{\pi}{4} &= (n+1)\pi \\ n &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

由此得

$$\int_a^b k(y) dy = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$$

即

$$\int_a^b p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\pi \quad (40)$$

用 \oint 表示沿经典轨道积分一周，则由(40)式得

$$\oint p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (41)$$

(41)式即为玻尔-索莫菲量子化条件。由它给出了能量 E 的量子化条件。

如果 $V(x)$ 就取为谐振子位，转折点为满足

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2$$

的点：

$$x_{0\pm} = \pm \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

由于

$$\begin{aligned} \int_{x_{0-}}^{x_{0+}} p(x) dx &= \int_{x_{0-}}^{x_{0+}} \sqrt{2m\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)} dx \\ &= \frac{\pi E}{\omega} \end{aligned}$$

所以，由(41)式得

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

这与严格求解的结果完全相同。

小 结

本章论述了求解定态薛定格方程时常用的三种近似方法：

1. 定态微扰方法（非退化情况与退化情况）；

2. 变分法;

3. WKB 方法。

每种方法都有其各自的特点和使用条件及应用范围。针对具体的物理问题，自然应该选择最佳的近似方法。

II

求定态薛定格方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

的解是量子力学中的一个重要课题。实际上，除了少数问题（如氢原子、谐振子、无限深位阱等）外，上式并不能被严格求解，因此，产生了各种近似求解的方法，如微扰论、变分法和 WKB 方法等。使用这些近似方法时，要注意到它们所要求的条件和适用的范围。

§1 定态微扰论

当体系受到外界与时间无关的微小扰动时，它的能级和描述状态的波函数会产生如何变化的问题，可以用定态微扰论来处理。

定态微扰论的基本思想是将能量和波函数分别按表示微扰程度的参数的升幂展开，逐级比较该参数同次幂的系数，得到逐级近似方程，达到逐级近似求解 (1) 式的目的。

下面的叙述是按着定态微扰论解题的一般步骤进行的。

一、微扰论的使用条件

若能将 (1) 式中的 \hat{H} 分成两部分，即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2)$$

（实际上，这总是可以做到的），且 \hat{H}_0 的解 E_0^i 与 ψ_0^i 已知或

易于求得, \hat{W} 的作用又比 \hat{H}_0 小得多, 满足

$$\left| \frac{W_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \right| < 1 \quad (3)$$

方可使用定态微扰论逐级求出 E 与 ψ 的近似值。

二、基底的选择与排列

通常总是选 \hat{H}_0 的本征函数系 $\{\psi_n^0\}$ 作为基底, 在该基底下 \hat{H}_0 的矩阵形式必定是对角的。

基底选定之后, 基矢的排列顺序 (或称编号) 虽然不影响最终结果, 但是, 一种恰当的编号往往会使久期方程易于求解。若将完整力学数量组中与 \hat{W} 对易的算符对应的量子数相同者排在一起, 将会使久期方程成为准对角的, 可降阶求解。 $n=3$ 时的斯塔克效应就是一个最好的例证。

三、无退化与有退化的定态微扰论

根据 \hat{H}_0 的解是否退化来决定使用有退化还是无退化的定态微扰论。

(1) 若 \hat{H}_0 的解是无退化的, 即

$$\hat{H}_0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0 \quad (4)$$

则无论求那一条 (例如, 第 k 条) 能级的近似解, 都可以直接利用无退化微扰论公式。

近似到二级的能量表达式为

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)}$$

其中

$$\begin{cases} E_k^{(0)} = E_k^0 \\ E_k^{(1)} = \langle k | \hat{W} | k \rangle \\ E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle k | \hat{W} | n \rangle \langle n | \hat{W} | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \end{cases} \quad (5)$$

近似到一级的波函数表达式为

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)}$$

其中

$$\begin{cases} \psi_k^{(0)} = \psi_k^0 \\ \psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle n | \hat{W} | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \psi_n^0 \end{cases} \quad (6)$$

(2) 若 \hat{H}_0 的解是有退化的, 即

$$\hat{H}_0 \psi_{n\alpha}^0 = E_n^0 \psi_{n\alpha}^0 \quad (7)$$

E_n^0 的退化度为 f_n , 则需要根据待求的能级 E_k^0 是否退化 (f_k 是否大于 1) 分别处理。

(i) 待求能级 E_k^0 无退化

例如, 氢原子的能级 E_n 是 n^2 度退化的, 但基态 E_1 并不退化, 故可用修正的无退化微扰论公式进行计算。此时 (5) 式变为

$$\begin{cases} E_k^{(0)} = E_k^0 \\ E_k^{(1)} = \langle k | \hat{W} | k \rangle \\ E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \sum_{\alpha=1}^{f_n} \frac{\langle k | \hat{W} | n\alpha \rangle \langle n\alpha | \hat{W} | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \end{cases} \quad (8)$$

(6) 式变为

$$\begin{cases} \psi_k^{(0)} = \psi_k^0 \\ \psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} \sum_{\alpha=1}^{f_n} \frac{\langle n\alpha | \hat{W} | k \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \psi_{n\alpha}^0 \end{cases} \quad (9)$$

(ii) 待求能级 E_k 有退化 (退化度为 $f_k > 1$)

一般情况下, 近似求解过程如下:

能量的零级近似可直接给出

$$E_k^{(0)} = E_k^0 \quad (10)$$

能量的一级修正项 $E_k^{(1)}$ 由退化子空间中的久期方程决定, 即求解

$$\begin{vmatrix} \langle k_1 | \hat{W} | k_1 \rangle - E_i^{(1)} & \langle k_1 | \hat{W} | k_2 \rangle & \cdots & \langle k_1 | \hat{W} | k_{f_i} \rangle \\ \langle k_2 | \hat{W} | k_1 \rangle & \langle k_2 | \hat{W} | k_2 \rangle - E_i^{(1)} & \cdots & \langle k_2 | \hat{W} | k_{f_i} \rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle k_{f_i} | \hat{W} | k_1 \rangle & \langle k_{f_i} | \hat{W} | k_2 \rangle & \cdots & \langle k_{f_i} | \hat{W} | k_{f_i} \rangle - E_i^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

得 f_i 个根, 记为 $E_i^{(\beta)} (\beta = 1, 2, \cdots, f_i)$.

若无重根, 立即可由相应的 $\langle k\alpha | k\beta \rangle^{(0)}$ 得到波函数的零级近似

$$\psi_{k\beta}^{(0)} = \sum_{\alpha=1}^{f_i} \langle k\alpha | k\beta \rangle^{(0)} \psi_{k\alpha}^0 \quad (12)$$

若有重根, 意味着退化不能完全消除, 则需要由使退化完全消除的能量的高级近似来给出波函数的零级近似。

四、逐级近似的收敛性

原则上, 利用微扰论可以逐级对具体问题求近似解, 直至达到满意的精度为止, 实际上, 随着微扰修正项级数的增加将使计算变得十分繁杂, 以致难以进行。

一般情况下, 微扰项的贡献越小, 收敛到精确解的速度越快。具体地说, 收敛速度取决于 $\frac{\langle n | \hat{W} | k \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$ 的大小, 若它远小于 1, 则收敛得快, 只需计算前几级就可能得到相当准确的结果; 否则, 收敛速度会很慢, 甚至不收敛, 使得微扰论用起来很不方便, 甚至完全不能应用。

例1 一维谐振子的哈密顿量

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 x^2$$

受到微扰 \hat{W} 的作用, 若

$$\hat{W} = \frac{\lambda}{2} \mu \omega_0^2 x^2 \quad (\lambda \ll 1)$$

试求准确到 λ^2 的能级，并与精确解比较。

解 H_0 的解为

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

$$\psi_n^0(x) = N_n \exp\left\{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}\right\} H_n(\alpha x)$$

其中

$$\begin{cases} \alpha^2 = \frac{\mu \omega_0}{\hbar} \\ N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \\ H_n(\alpha x) \text{ 为厄米多项式} \end{cases}$$

E_n^0 无退化，可以直接利用(5)式计算能量的各级修正。

显然，能量的零级修正为

$$E_k^{(0)} = E_k^0 = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

而能量的一、二级修正项中都将遇到 $(x^2)_{nn}$ 的计算。利用公式

$$\begin{aligned} (x^2)_{mn} = \frac{1}{2\alpha^2} & \left[\sqrt{n(n-1)} \delta_{m, n-2} + (2n+1) \delta_{m, n} \right. \\ & \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m, n+2} \right] \end{aligned}$$

可得

$$E_k^{(1)} = W_{kk} = \frac{\lambda}{2} \mu \omega_0^2 (x^2)_{kk} = \frac{\lambda}{2} \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \sum_{n \neq k} -\frac{|W_{kn}|^2}{E_k^0 - E_n^0} \\ &= -\frac{\left(\frac{\lambda}{2} \mu \omega_0^2\right)^2}{\hbar \omega_0} \sum_{n \neq k} \frac{|(x^2)_{kn}|^2}{k-n} \end{aligned}$$

$$= -\frac{\lambda^2}{8} \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

整理后得准确到 λ^2 级的能量近似值

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8}\right)$$

\hat{H} 的精确求解并不困难。将 \hat{H} 改写为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 (1 + \lambda) x^2 \\ &= \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \end{aligned}$$

其中 $\omega^2 = \omega_0^2 (1 + \lambda)$ ，立即可写出 \hat{H} 的本征值

$$\begin{aligned} E_k &= \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \\ &= \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \sqrt{1 + \lambda} \end{aligned}$$

由于 $\lambda \ll 1$ ，可将 $\sqrt{1 + \lambda}$ 对 λ 作展开，得

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + \dots\right)$$

准确到 λ^2 项，刚好与微扰论结果一致。

例2 由两个自旋 $1/2$ 粒子组成的体系，置于沿 z 方向的均匀磁场中，与自旋相关的体系哈密顿量为

$$H = a\sigma_{1z} + b\sigma_{2z} + c\sigma_1 \cdot \sigma_2$$

其中 a, b 项表示磁场对粒子内禀磁矩的作用， c 项代表粒子间的相互作用。设 $a \neq b$ ，试就弱磁场 ($|c| \gg |a|, |b|$) 和强磁场 ($|a|, |b| \gg |c|$) 两种情况，用微扰论计算体系的能级到二级近似，并与精确解比较。

解 首先处理弱磁场时的微扰论计算。若令

$$c_1 = \frac{1}{2}(a + b)$$

$$c_2 = \frac{1}{2}(a-b)$$

则

$$\begin{aligned} H &= c\sigma_1 \cdot \sigma_2 + c_1(\sigma_{1z} + \sigma_{2z}) + c_2(\sigma_{1z} - \sigma_{2z}) \\ &= H_0 + W \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} H_0 &= c\sigma_1 \cdot \sigma_2 + c_1\sigma_z \\ W &= c_2(\sigma_{1z} - \sigma_{2z}) \end{aligned}$$

由于 $|c| \gg |c_2|$, 故 H_0 的作用远大于 W , W 可视为微扰。

H_0 的本征态可以取为 $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ 和 σ_z 的共同本征态, 亦即总自旋 \hat{S}^2 , \hat{S}_z 的共同本征态 $\chi_{1,0}$, 为计算方便, 作如下编号:

$$\begin{aligned} \psi_1^{(0)} &= \chi_{11} = |++\rangle \\ \psi_2^{(0)} &= \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle + |-+\rangle] \\ \psi_3^{(0)} &= \chi_{1-1} = |--\rangle \\ \psi_4^{(0)} &= \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle - |-+\rangle] \end{aligned}$$

对应的本征值分别为

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} &= c + 2c_1 \\ E_2^{(0)} &= c \\ E_3^{(0)} &= c - 2c_1 \\ E_4^{(0)} &= -3c \end{aligned}$$

计算 W 的矩阵元发现, 唯一不等于零的是

$$W_{24} = W_{42} = 2c_2$$

因此, 准确到二级近似, 体系能级如下:

$$\begin{aligned} E_1 &= c + 2c_1 \\ E_2 &= E_2^{(0)} + \frac{|W_{42}|^2}{E_2^{(0)} - E_4^{(0)}} = c + \frac{c_2^2}{c} \end{aligned}$$

$$E_3 = c - 2c_1$$

$$E_4 = E_4^{(0)} + \frac{|W_{24}|^2}{E_4^{(0)} - E_2^{(0)}} = -3c - \frac{c_2^2}{c}$$

其次处理强磁场时的微扰论计算，将 H 写为

$$H = H_0 + W$$

其中

$$H_0 = a\sigma_{1z} + b\sigma_{2z}$$

$$W = c\sigma_1 \cdot \sigma_2$$

H_0 的本征态应取为 σ_{1z} 的本征态和 σ_{2z} 的本征态的直积，编号如下：

$$\psi_1^{(0)} = |++\rangle, \quad E_1^{(0)} = a + b$$

$$\psi_2^{(0)} = |+-\rangle, \quad E_2^{(0)} = a - b$$

$$\psi_3^{(0)} = |-+\rangle, \quad E_3^{(0)} = -a + b$$

$$\psi_4^{(0)} = |--\rangle, \quad E_4^{(0)} = -a - b$$

其中 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_4^{(0)}$ 已经是 W 的本征态，本征值是 c 。 W 的矩阵元中不等于零的有

$$W_{11} = W_{44} = c, \quad W_{22} = W_{33} = -c, \quad W_{13} = W_{31} = 2c$$

因此，准确到二级近似，体系的能级为

$$E_1 = a + b + c = c + 2c_1$$

$$E_2 = a - b - c + \frac{2c^2}{a - b} = 2c_1 - c + \frac{c^2}{c_2}$$

$$E_3 = b - a - c + \frac{2c^2}{b - a} = -2c_2 - c - \frac{c^2}{c_2}$$

$$E_4 = -a - b + c = c - 2c_1$$

最后将上述结果与精确解比较，容易解得精确解为

$$E = c \pm 2c_1, \quad -c \pm 2\sqrt{c^2 + c_2^2}$$

其中前两个能级即弱磁场近似中的 E_1, E_1 和强磁场近似中的 E_1, E_4 ，对后两个能级而言，可针对 $c^2 \gg c_2^2$ 及 $c_2^2 \gg c^2$ 两种情

况讨论之。

当 $c^2 \gg c_2^2$ 时

$$\begin{aligned}
 -c \pm 2\sqrt{c^2 + c_2^2} &\approx -c \pm 2|c| \left[1 + \frac{c_2^2}{2c^2} \right] \\
 &= \begin{cases} c + \frac{c_2^2}{c} \\ -3c - \frac{c_2^2}{c} \end{cases}
 \end{aligned}$$

与弱磁场下的 E_+ , E_- 一致。

当 $c_2^2 \gg c^2$ 时

$$\begin{aligned}
 -c \pm 2\sqrt{c^2 + c_2^2} &\approx -c \pm 2|c_2| \left[1 + \frac{c^2}{2c_2^2} \right] \\
 &= \begin{cases} 2c_2 - c + \frac{c^2}{c_2} \\ -2c_2 - c - \frac{c^2}{c_2} \end{cases}
 \end{aligned}$$

与强磁场下的 E_+ , E_- 一致。

例3 一个转动惯量为 I 、电偶极矩为 D 的平面转子在 x - y 平面上转动，如在 x 方向加一个均匀弱电场 \mathcal{E} ，求转子的能级和基态本征函数的近似值。

解 所谓平面转子，是指在平面上转动的两个刚性连接的粒子组成的体系，它的转动惯量 $I = \mu a^2$ ， μ 是两个粒子的约化质量， a 是它们之间的距离。

体系的哈密顿量

$$H_0 = \frac{1}{2I} \hat{L}_z^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

它的解是

$$\begin{cases} E_m^0 = m^2 \hbar^2 / (2I) \\ \psi_m^0(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

显然，除基态不退化外，其它能级的退化度皆为 2。

基态的解是

$$\begin{cases} E_0^0 = 0 \\ \psi_0^0(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \end{cases}$$

激发态的解是

$$\begin{cases} E_m^0 = m^2 \hbar^2 / (2I) \\ \psi_{m1}^0(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi} \\ \psi_{m2}^0(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-im\varphi}, \quad m > 0 \end{cases}$$

加上 x 方向的弱电场 \mathcal{E} 后，相当施加一微扰

$$\begin{aligned} \hat{W} &= -\mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \\ &= -D \mathcal{E} \cos \varphi \\ &= -\frac{D \mathcal{E}}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \end{aligned}$$

下面分别处理微扰对基态和激发态的影响。

对基态而言，这是一个待求能级无退化而其它能级有退化的问题，可用(8)式和(9)式计算能级与波函数的修正。

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= E_0^0 = 0 \\ E_0^{(1)} &= \langle 0 | \hat{W} | 0 \rangle = 0 \\ E_0^{(2)} &= \sum_{n \neq 0} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{|\langle 0 | \hat{W} | n\alpha \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \\ &= \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_0^0 - E_n^0} [\langle 0 | \hat{W} | n1 \rangle]^2 \\ &\quad + |\langle 0 | \hat{W} | n2 \rangle|^2] = -\frac{ID^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} \\ \psi_0^{(0)} &= \psi_0^0 = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_0^{(1)} &= \sum_{n \neq 0} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\langle n\alpha | \hat{W} | 0 \rangle}{E_0^0 - E_n^0} \psi_n^0 \\
&= \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_0^0 - E_n^0} [\langle n1 | \hat{W} | 0 \rangle \psi_{n1}^0 + \langle n2 | \hat{W} | 0 \rangle \psi_{n2}^0] \\
&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{ID\mathcal{E}}{\hbar^2} \cos\varphi
\end{aligned}$$

对激发态而言，需用退化微扰论来处理。能量的零级近似为

$$E_k^{(0)} = E_k^0 = k^2 \hbar^2 / (2I)$$

能量的一级修正项本应也求解久期方程得到，但由于微扰项的非对角阵元

$$\langle k1 | \hat{W} | k2 \rangle = \langle k2 | \hat{W} | k1 \rangle = 0$$

故直接可得

$$E_{k1}^{(1)} = \langle k1 | \hat{W} | k1 \rangle = 0$$

$$E_{k2}^{(1)} = \langle k2 | \hat{W} | k2 \rangle = 0$$

显然， $E_k^{(1)}$ 有等于零的二重根。

能量的二级修正项满足方程

$$\begin{aligned}
&\sum_{\alpha=1}^{i_k} \left[\sum_{n \neq k} \sum_{\gamma=1}^{i_n} \frac{\langle k\beta | \hat{W} | n\gamma \rangle \langle n\gamma | \hat{W} | k\alpha \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \right. \\
&\quad \left. - E_k^{(2)} \delta_{\alpha\beta} \right] \langle k\alpha | k\beta \rangle^{(0)} = 0
\end{aligned}$$

其中，退化指标 α, β, γ 皆可取 1 与 2。

久期方程为

$$\begin{vmatrix} A_{11} - E_k^{(2)} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} - E_k^{(2)} \end{vmatrix} = 0$$

下面对 $k=1$ 与 $k>1$ 情况分别进行求解。

当 $k=1$ 时

$$A_{11} = A_{22} = ID^2 \mathcal{E}^2 / (3\hbar^2)$$

$$A_{11} = A_{21} = ID^2 \mathcal{E}^2 / (2\hbar^2)$$

将其代回久期方程，解之得

$$E_{11}^{(1)} = -ID^2 \mathcal{E}^2 / (6\hbar^2)$$

$$E_{12}^{(1)} = 5ID^2 \mathcal{E}^2 / (6\hbar^2)$$

第一激发态能量二级修正已使退化消除。

当 $k > 1$ 时

$$A_{11} = A_{22} = \frac{ID^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} \frac{1}{4k^2 - 1}$$

$$A_{12} = A_{21} = 0$$

显然

$$E_k^{(2)} = \frac{ID^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} \frac{1}{4k^2 - 1}$$

是二重根，高于第一激发态的退化仍不能消除。

§2 变 分 法

如上节所述，定态微扰论的使用是有条件的，若不满足上节中(2)式与(3)式，则微扰论就不能用。而变分法不受这些条件的限制。

变分法解题步骤如下：

1. 选取试探波函数 ψ

ψ 的选取是变分法的关键所在，它将直接影响所得的计算结果。 ψ 中至少要包含一个变分参数。

线性变分法是变分法的特殊情况，它选用已知的独立波函数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ 的线性组合

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \quad (1)$$

为试探波函数。

欲求第一激发态的解，须知是够精确的基态本征函数 ψ_1 ，
是与 ψ_1 正交的试探波函数

$$\psi - \psi_1 \int \psi_1^* \psi d\tau \quad (2)$$

2. 计算在 ψ 态下能量的平均值 \bar{H}

利用试探波函数 ψ ，计算 \bar{H} 的平均值

$$\bar{H} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3)$$

\bar{H} 是一个或多个变分参数的函数。

3. 定出变分参数，求出近似解

求出使 \bar{H} 取极小值的变分参数后，将其代入 \bar{H} 与 ψ ，即可得到基态（或第一激发态）能量与波函数的近似值。

一般情况下，由变分法求得的能量高于精确解。

需要指出的是，变分法本身也存在一些弱点：一则试探波函数的选择无固定规则可循，二则计算结果的近似程度很难估计。

例1 设体系的哈密顿量 \hat{H} 能级为 $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ ，取 $|\psi\rangle$ 为归一化的试探波函数（作为基态波函数的近似），令

$$K_n = \langle \psi | \hat{H}^n | \psi \rangle, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

证明

$$K_1 - \sqrt{K_2 - K_1^2} \leq E_1 \leq K_1 \quad (2)$$

此式给出了基态能级 E_1 的上限和下限。

证 设 $|\psi_n\rangle$ 满足本征方程

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad n = 1, 2, \dots \quad (3)$$

且已归一化。试探波函数 $|\psi\rangle$ 可以表示成

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (4)$$

其中

$$\sum_n c_n^* c_n = 1 \quad (5)$$

因此

$$\begin{aligned} K_1 &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \geq E_1 \end{aligned} \quad (6)$$

令

$$I = \langle \psi | (\hat{H} - K_1)^2 | \psi \rangle \geq 0 \quad (7)$$

将(4)式代入(7)式

$$\begin{aligned} I &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | (\hat{H} - K_1)^2 | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_n c_n^* c_n (E_n - K_1)^2 \geq (K_1 - E_1)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

另外, 由(1)式可知

$$\begin{aligned} I &= \langle \psi | (\hat{H}^2 - 2K_1 \hat{H} + K_1^2) | \psi \rangle \\ &= K_2 - K_1^2 \end{aligned} \quad (9)$$

由(8)、(9)式, 可得

$$I = K_2 - K_1^2 \geq (K_1 - E_1)^2 \geq 0$$

开方后得

$$\sqrt{K_2 - K_1^2} \geq K_1 - E_1 \geq 0 \quad (10)$$

即

$$K_1 - \sqrt{K_2 - K_1^2} \leq E_1 \leq K_1$$

例 2 以 $\psi = e^{-cr^2}$ ($c > 0$) 作为试探波函数, c 为变分参数, 用变分法求氢原子的基态能量, 并与精确值 $E_0 = -0.5e^2/a_0$ 相比较。

解 氢原子的哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$$

能量平均值为

$$\bar{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$$

其中

$$\begin{aligned} & \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= 4\pi \int_0^\infty r^2 dr e^{-cr^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{r} \right] e^{-cr^2} \\ &= -4\pi e^2 \int_0^\infty dr [a_0(-3cr^2 + 2c^2r^4) + r] e^{-2cr^2} \\ &= 4\pi e^2 \left(\frac{3a_0}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2c}} - \frac{1}{4c} \right) \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} & \langle \psi | \psi \rangle \\ &= 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-2cr^2} dr \\ &= \left(\frac{\pi}{2c} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

所以

$$\bar{H}(c) = \frac{3}{2} a_0 e^2 c - 2e^2 \sqrt{\frac{2c}{\pi}}$$

由 $\frac{\partial \bar{H}(c)}{\partial c} = 0$ 可得

$$\sqrt{c} = \frac{2}{3a_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

将其代回 $\bar{H}(c)$ 表达式中, 求得基态能量为

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{4e^2}{3\pi a_0} \\ &\approx -0.424 \frac{e^2}{a_0} \end{aligned}$$

略高于精确解。

§3 WKB 方法

若薛定谔方程可以分成几个常微分方程，而问题的本身又和经典极限相差不大时，我们可以将被函数按表征量子效应的普朗克常数 \hbar 的幂级数展开，而且只取前面少数几项就可以得到较好的近似结果。实际上，这种 WKB 方法是一种准经典近似方法。

利用 WKB 方法解题的一般步骤如下：

1. 由给定的 $V(x)$ 找出转折点

利用 $E = V(x)$ 可求出 x ，转折点的个数取决于 $V(x)$ 的形式。

2. $V(x)$ 为势阱的情形

根据势阱的不同形式，可以导出或直接利用如下的量子化条件求出能级 E_n 。

(1) 两壁缓变势阱

$$\int_a^b p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar$$

(2) 半壁无限深，另半壁缓变势阱

$$\int_a^b p(x) dx = \left(n + \frac{3}{4}\right) \pi \hbar$$

(3) 两壁无限深势阱

$$\int_a^b p(x) dx = n \pi \hbar$$

3. $V(x)$ 为势垒的情形

可直接利用

$$D = \exp \left\{ - \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx \right\}$$

计算出势垒贯穿系数。

例1 用 WKB 方法求一维谐振子的能量本征值，并与精确

量相比较。

解 谐振子势为

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

WKB 方法所要利用的量子化条件为

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi$$

而

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx \\ &= \frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[E - V(x)]} dx \\ &= \frac{m\omega}{\hbar} \int_a^b \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - x^2} dx \end{aligned}$$

由于 a 和 b 为 $p(x) = 0$ 处的 x 值, 故

$$a = -\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}, \quad b = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

因为上述积分与求圆面积问题是相同的, 所以该积分结果为

$$\frac{1}{\hbar} m\omega \frac{1}{2} \frac{2E}{m\omega^2} \pi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi$$

整理后得

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

所得结果与精确解完全一致。

例2 粒子在如图 8.4 所示的势场中运动, 证明其量子化条件应表为

$$\oint p(x) dx = \left(n + \frac{3}{4}\right) h$$

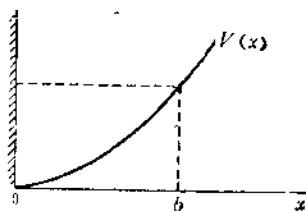


图 8.4

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

若 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, $x > 0$, 问粒子能级如何表示?

解 位能可表为

$$V(x) = \begin{cases} \text{缓变函数} & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases}$$

当 $x \leq 0$ 时, $\psi = 0$, 而当 $x > 0$ 时, WKB 波函数

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sqrt{\frac{c}{p}} \sin \left[\int_0^x \frac{p dx}{\hbar} + \alpha \right] \\ &= \sqrt{\frac{c}{p}} \sin \left[\int_0^x \frac{p dx}{\hbar} \right] \end{aligned}$$

为保证 $\psi(0) = 0$, 要求 $\alpha = 0$.

如从另一个转折点 b 出发, 在势场中 ($x < b$) 的 WKB 波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{c}{p}} \sin \left[\int_x^b \frac{p dx}{\hbar} + \frac{\pi}{4} \right]$$

在 $(0, b)$ 之间, 波函数的两个表示式能光滑地连接起来的条件是

$$\int_0^x \frac{p dx}{\hbar} + \int_x^b \frac{p dx}{\hbar} + \frac{\pi}{4} = (n+1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^b p dx = \left(n + \frac{3}{4} \right) \pi$$

或

$$\oint p dx = \left(n + \frac{3}{4} \right) h$$

若有

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0) \\ \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 & (x > 0) \end{cases}$$

则

$$\oint p \, dx = 2 \int_0^b \sqrt{2m \left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right)} dx$$

转折点 $b = \sqrt{2E/m\omega^2}$, 于是

$$\begin{aligned} \oint p \, dx &= 2m\omega \int_0^b \sqrt{b^2 - x^2} \, dx \\ &= 2m\omega \cdot \frac{1}{2} \left[x\sqrt{b^2 - x^2} + b^2 \arcsin \frac{x}{b} \right]_0^b \\ &= \frac{1}{2} \pi m \omega b^2 \\ &= \left(n + \frac{3}{4} \right) h \end{aligned}$$

所以

$$E_n = \left(2n + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

例3 能量为 E 的粒子受到势能为 (图 8.5)

$$V(x) = \begin{cases} V_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2} \right) & -a \leq x \leq a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

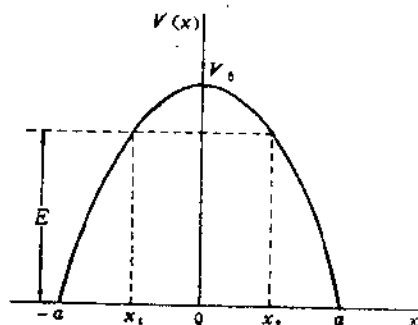


图8.5

的场的散射，若 $E < V_0$ ，用 WKB 方法求粒子的贯穿系数。

解 x_1 和 x_2 可由 $E = V(x)$ 求出，即

$$x_1 = -a\sqrt{1 - \frac{E}{V_0}}$$

$$x_2 = a\sqrt{1 - \frac{E}{V_0}}$$

WKB 方法，贯穿系数的公式为

$$\begin{aligned} D &= \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu\left[V_0\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) - E\right]} dx\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu V_0} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) - \frac{E}{V_0}} dx\right\} \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} &\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 - \frac{E}{V_0} - \frac{x^2}{a^2}} dx \\ &= \frac{1}{a} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{a^2\left(1 - \frac{E}{V_0}\right) - x^2} dx \\ &= \frac{1}{a} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{x_2^2 - x^2} dx \\ &= \frac{1}{2a} \left[x\sqrt{x_2^2 - x^2} + x_2^2 \arcsin \frac{x}{x_2} \right]_{x_1}^{x_2} \\ &= \frac{x_2^2}{2a} [\arcsin 1 - \arcsin(-1)] \\ &= \frac{x_2^2}{2a} \pi \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} D &= \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu V_0} \frac{x_2^2}{2a} \pi\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{a\pi}{\hbar} \sqrt{2\mu V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)\right\} \end{aligned}$$

由上式可以看出，贯穿系数随着位垒的宽度和高度的增大而减小，但随着能量的增大而增大。这在物理上是显然的。

习 题

1. 设体系哈密顿量的矩阵形式为

$$H = \begin{pmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 3 & 0 \\ 0 & 0 & c-2 \end{pmatrix}$$

(1) 求 H 的精确本征值。

(2) 若设 $c \ll 1$ ，应用微扰论求 H 的近似到二级的本征值。

(3) 在什么条件下(1)与(2)的结果一致。

2. 证明无退化微扰论的下列结论：

$$(1) \quad \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

$$(2) \quad \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H} | \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

3. 在无退化微扰论中，试证明

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(1)} | \hat{W} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

其中， \hat{W} 为微扰项。进而证明

$$E_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{W_{nl} W_{lk} W_{kn}}{(E_l^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \\ - W_{nn} \sum_{k \neq n} \frac{|W_{kn}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2}$$

4. 设在 \hat{H}_0 表象中 \hat{H} 的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} E_1^0 + a & b \\ b & E_2^0 + a \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}$$

其中 a, b 为实数，且 $E_1^0 \neq E_2^0$ 。

(1) 用微扰公式求能量至二级修正。

(2) 直接求能量，并与(1)所得结果比较。

5. 设在 \hat{H}_0 表象中 \hat{H} 的矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & a \\ 0 & E_2^0 & b \\ a^* & b^* & E_3^0 \end{pmatrix}, \quad E_1^0 < E_2^0 < E_3^0$$

利用微扰论求近似到二级的能量值。

6. 体系的哈密顿量为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, \hat{H}_0 在某表象中的形式为

$$H_0 = \varepsilon \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\varepsilon \text{ 为实常数})$$

\hat{W} 可视为微扰, 它在 \hat{H}_0 表象中的形式是

$$W = \lambda \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{11}i}{2} \\ -\frac{\sqrt{11}i}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\lambda \ll 1)$$

(1) 求 \hat{H}_0 的本征值。

(2) 用微扰法求出 \hat{H} 的近似到二级的能量值和近似到一级的波函数。

(3) 求 \hat{H} 的精确解并与微扰值作一比较。

7. 线谐振子受到微扰 $\hat{W} = ae^{-\beta x^2}$ ($\beta > 0$) 的作用, 计算基态的一级能量修正。

8. 一电荷为 e 的线谐振子受恒定弱电场 \mathcal{E} 的作用, 设电场沿 x 方向。

(1) 用微扰法求能量至二级修正。

(2) 求能量的准确值, 并与 (1) 的结果比较。

9. 线谐振子受到微扰 $\hat{H}' = \beta x^3$ 的作用, 求其能级的二级修正及基态与第一激发态波函数的一级修正。

10. 设一维谐振子哈密顿算符用产生算符 a^+ 和消灭算符

a 表示为 $\hat{H}_0 = \hbar \omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$, 此体系受到干扰 $\hat{H}' = \lambda \hbar \omega (a^\dagger + a)$ 的作用, 若 $\lambda \ll 1$, 求体系能级到二级修正。

11. 质量为 m 的粒子在一维无限深势阱中受一如图 8.6 形式的微扰

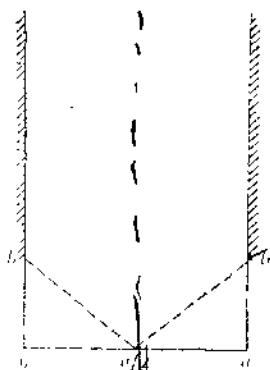


图 8.6

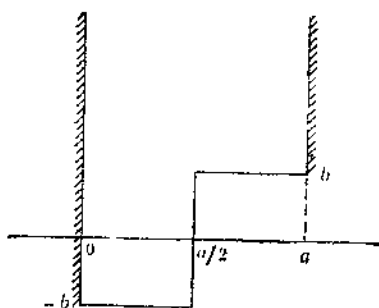


图 8.7

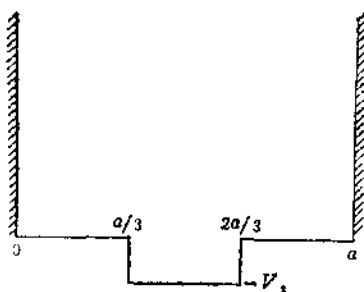


图 8.8

$$\hat{H}' = \begin{cases} -\frac{2bx}{a} + b & 0 < x < a/2 \\ +\frac{2bx}{a} - b & a/2 < x < a \end{cases}$$

假定未被微扰时能级为 E_n^0 , $b \ll E_n^0$, 求被微扰体系的能级的一级修正。

12. 在一维无限深势阱 ($0 < x < a$) 中运动的粒子, 受到微扰 \hat{H}' 的作用 (图 8.7)

$$\hat{H}' = \begin{cases} -b & 0 < x < a/2 \\ b & a/2 < x < a \end{cases}$$

讨论粒子在空间位置几率分布的改变。

13. 一质量为 m 的粒子, 受到势的作用如图 8.8 所示,

对 $V_1 \approx 0$], 运用一级微扰论计算基态能量修正。

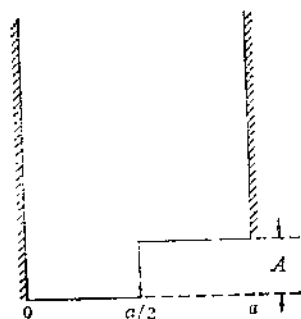


图8.9

14. 质量为 m 的粒子, 在如图 8.9 所示的势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < \frac{a}{2} \\ A & \frac{a}{2} \leq x \leq a \\ \infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

中运动, 其中 $A = \pi^2 \hbar^2 / (80ma^2)$, 求基态能级的一级近似值。

8.10 所示的势阱

$$V(x) = \begin{cases} -A \sin \frac{\pi x}{a} & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

中运动, $A = \pi^2 \hbar^2 / (80 \cdot ma^2)$, 求基态能量的一级近似值。

16. 转动惯量为 I 、电矩为 D 的空间转子处在均匀电场 \mathcal{E} 中。若电场较小, 用微扰法求基态能量到二级修正。

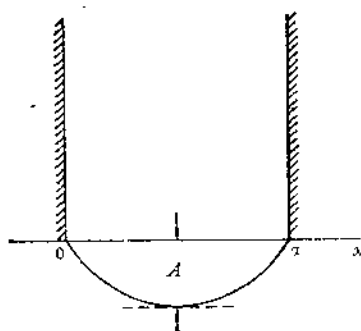


图8.10

17. 已知体系的能量算符为

$$H = \kappa l^2 + \omega l_z + \lambda l_z^2$$

其中 $\kappa, \omega > 0$, l 为轨道角动量算符。

(1) 求体系能级的精确解。

(2) 视 λ 项为微扰, 求能级的二级近似。

18. 一体系在无微扰时有三条能级, 即在 \hat{H}_0 表象中

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}, \quad E_2^0 > E_1^0$$

在计及微扰后，哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & a \\ 0 & E_1^0 & b \\ a^* & b^* & E_2^0 \end{pmatrix}$$

用有退化微扰论求能量的二级修正，并与严格解比较。

19. 一维无限深势阱 ($0 < x < L$) 中的粒子 (自旋为 $\frac{1}{2}$)，受到微扰

$$\hat{H}' = \begin{cases} \eta \cos\left(\frac{2x\pi}{L}\right) \hat{S}_y, & 0 \leq x \leq L \\ 0 & x < 0, x > L \end{cases}$$

的作用，求基态能量的一、二级修正 (η 是一小量)。

20. 运用一级微扰论，求类氢原子能级的相对论修正。设 $v \ll c$ ，求达到 $(v/c)^2$ 级的修正。

21. 将氢原子置于均匀外电场中，求当 $n=1, 2$ 时能量的一级修正。设电场强度 \mathcal{E} 沿 z 轴正向。

22. 设氢原子处于平行的均匀的静电场 \mathcal{E} 和静磁场 B 中，不考虑自旋效应，试用微扰论讨论 $n=2$ 原子能级的分裂情形。

23. 求氢原子 $n=3$ 状态的一级斯塔克效应。

24. 二维谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (x^2 + y^2)$$

受到一微扰 $\hat{H}' = -\lambda xy$ 作用，利用微扰论求最低的一对激发态一级能量近似值和零级近似波函数。

25. 各向同性三维谐振子体系，其振动频率 $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$ ，求加上微扰 $\hat{H}' = -\lambda(xy + yz + zx)$ 后，对第一激发态的能量修正 (λ 为一小量)。

26. 在三维各向同性谐振子的第一激发态中, 有微扰 $\hat{H}' = axy + bz^2$ 作用时, 求一级微扰解。

27. 将转动惯量为 I 、固有电偶极矩为 D 的平面转子, 置于电场强度为 \mathcal{E} 的强电场中, 求转子的能级与波函数的近似。

28. 设 ψ 为基态试探波函数, ψ_0 为真正的基态波函数, 二者都是归一化的。令 $\varepsilon = 1 - |\langle \psi_0 | \psi \rangle|^2$, ε 表示 ψ 偏离 ψ_0 的程度, 并设 $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$, 证明 $E - E_0 \geq (E_1 - E_0)\varepsilon$ 。

29. 试用变分法求一维谐振子的基态波函数和能量。(提示: 试探波函数取为 $e^{-\lambda x^2}$, λ 是待定参数)

30. 处于基态的氢原子受到沿 z 轴方向的均匀电场 \mathcal{E} 的作用, 试用变分法计算其极化率。试探波函数取为 $(1 + \lambda z)\psi_{100}$, λ 为变分参数。设电场 \mathcal{E} 较弱, 计算过程略去 \mathcal{E} 的高次项。

31. 有一个一维非简谐振子, 哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4$$

试用简谐振子的波函数

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right)$$

为试探波函数, α 为变分参数, 求基态能量。

32. 设粒子在吸引的中心场 $V(r) = -Ar^n$ (n 为整数) 中运动, 选 $R(r) = Ne^{-\beta r}$ 为试探波函数, β 为变分参数, 求其基态能量。对 $n = -1$ ($A > 0$, 库仑场) 及 $n = 2$ ($A < 0$, 谐振子势) 进行计算, 与严格解比较。

33. 设粒子处于势阱 $V(r) = -V_0 e^{-r/a}$ 中, $\hbar^2/(\mu V_0 a^2) = 3/4$, 取试探波函数 $e^{-\lambda r}$, 求它的最低能级上界。

34. 设试探波函数 φ 与本征函数 ψ_E 差一小量, 即 $\varphi = \psi_E + \varepsilon f$ ($\varepsilon \ll 1$), ψ_E 及 f 已归一化, 证明 $H = (\varphi, \hat{H}\varphi)$ 与本征值

E 之差为 $o(e^2)$ 。

35. 设哈密顿量 \hat{H} 的最低的 $(n-1)$ 个本征函数已知, 写出变分法的试探波函数的形式, 并求第 n 条能级上界。

36. 设体系的哈密顿量为 \hat{H} , 并设基态本征函数能被形如 $c_1 u_1 + c_2 u_2$ 的函数所近似, 式中 c_1 和 c_2 是可调整的参数。函数 u_1 和 u_2 是归一的但并不一定正交。应用变分原理求 c_1 和 c_2 的“最佳”值; 导出此二参数的线性表示式; 由此引出 2×2 的久期方程。设 c_1 和 c_2 是实数。

37. 讨论电场 \mathcal{E} 中的一个氢原子, 其哈密顿量变为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + e\mathcal{E}r\cos\theta$, 核放在原点, 电场 \mathcal{E} 沿 z 轴方向, 且较弱。运用线性变分理论, 即 $\psi = \sum_i c_i f_i$, $f_1 = u_{1,1}, f_2 = u_{2,2}$, 确定

此原子的最低能量。

38. 设势场如图 8.11

所示, 即

$$V(x) = \begin{cases} e\mathcal{E}x & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases}$$

求粒子能量允许值。

39. 设粒子在势场

$V(x) = ax^\gamma$ (a, γ 为常数) 中

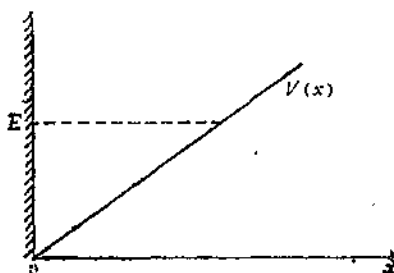


图 8.11

运动, 利用维里定理及准经典近似, 求其能级公式。(提示: $2T = \gamma V$)

40. 在准经典近似下, 求在势场 (如图 8.12)

$$V(x) = -V_0 / \cosh^2\left(\frac{x}{a}\right)$$

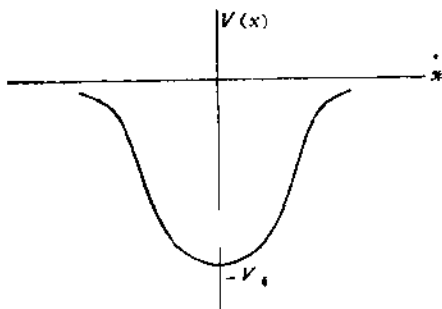


图 8.12

中运动粒子的能级。

41. 粒子在一维势阱中运动, 处于较高激发能级 E , 在准经典近似下, 求其动能平均值的表示式。

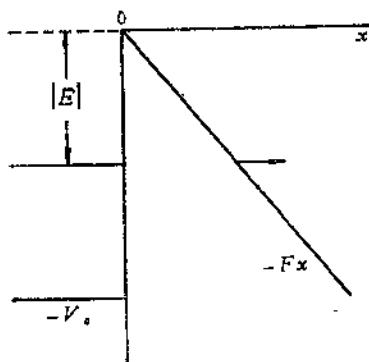


图8.13

42. 在准经典近似下, 计算电子对下列势垒 (如图8.13所示)

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x < 0 \\ -Fx & x > 0 \end{cases}$$

的贯穿系数 (粒子能量 $E < 0$), 这是在强电场作用下, 电子穿透金属表面的简化模型。

43. 上题中, 若计及电

象势 (如图8.14), 则

$$V(x) = -Fx - e^2/4x \quad x > 0$$

试计算电子穿透金属表面的贯穿系数。

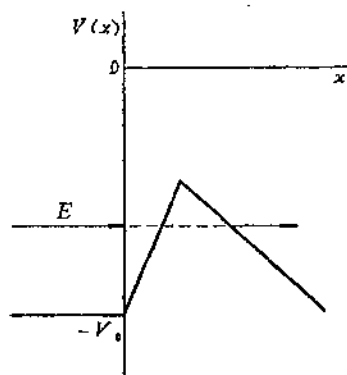


图8.14

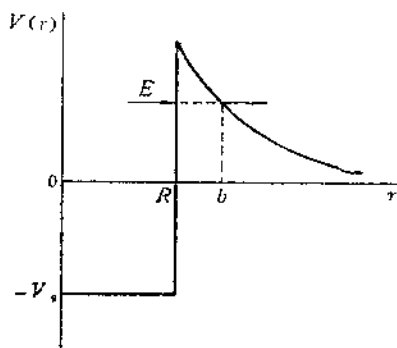


图8.15

44. 放射性元素 α 衰变时, α 粒子受到的势场 (如图8.15所示) 为

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < R \\ \alpha/r & r > R \end{cases}$$

式中 $\alpha = 2Ze^2$, Z 是原子核的原子序数, R 是核的“半径”, 求 α 粒子穿透此库仑势垒的系数。

45. 能量为 E 的粒子受到势能为

$$V(x) = V_0 \frac{b^2}{b^2 + (x-a)^2}$$

的场的散射, 若 $E < V_0$, 求粒子的贯穿系数。

46. 粒子在一维势阱 (如图 8.16 所示)

$$V(x) = C|x| \quad (C > 0)$$

中运动。用 WKB 法求粒子的能级。

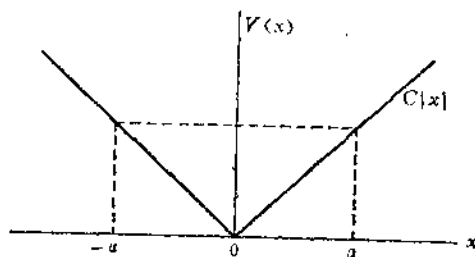


图8.16

第九章 跃迁理论初步

{

当体系的哈密顿算符与时间有关时，薛定格方程不存在定态解。这时对体系量子性质的研究自然应该从薛定格方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H(x, t) \Psi(x, t)$$

出发。求解的方法将因 \hat{H} 与 t 的依赖关系的不同而不同。大致可以分为三种情况：第一种情况是， \hat{H} 可以分为两部分

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}_0(x) + \hat{W}(x, t)$$

\hat{H} 与 t 的关系仅含在 \hat{W} 中，且 \hat{W} 与 \hat{H}_0 相比较很小；第二种情况是， \hat{H} 在很短的时间内从一种形式突变到另一种形式，而在其它时间 \hat{H} 恒与 t 无关，这时可以用“突变近似法”讨论；第三种情况是， \hat{H} 随 t 的变化非常缓慢，这时可以用“渐变近似法”讨论。

本章，我们仅就第一种情况加以讨论。

§1 与时间相关的微扰理论

如果体系的能量算符 \hat{H} 能够分为两部分，即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t) \quad (1)$$

其中 \hat{H}_0 与时间 t 无关，且其本征解可给出为

$$\hat{H}_0 \phi_n = E_n \phi_n \quad (2)$$

(1)式中的 \hat{W} 可显含时间 t ，它与 \hat{H}_0 相比较，能够作为微扰处理，且假定在某一初始时刻，如 $t=0$ 时，开始对体系施加微扰。仍以 x 代表全部空间自变量。

我们的目的在于求解含时间的薛定格方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = (\hat{H}_0 + \hat{W}(x, t)) \Psi(x, t) \quad (3)$$

一、在 \hat{H}_0 表象中的薛定格方程

以(2)式中的本征函数系 $\{\phi_n\}$ 作为表象基底。将 $\Psi(x, t)$ 向 $\{\phi_n(x)\}$ 展开：

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n(t) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t) \phi_n(x) \quad (4)$$

代入(3)式，且两边作用 $\int \phi_m^*(x) dx$ 得

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \sum_n W_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} C_n(t) \quad (5)$$

其中

$$W_{mn}(t) = \int \phi_m^*(x) \hat{W}(x, t) \phi_n(x) dx$$

$$\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (E_m - E_n)$$

(5)式的矩阵形式就是在 \hat{H}_0 表象中的与时间相关的薛定格方程。

二、近似求解（一级近似）

我们把微扰项 \hat{W} 本身的量级作为一级小量级，一级近似解为

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t)$$

将其代入(5)式得

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_n^{(0)}(t) + i\hbar \frac{d}{dt} C_n^{(1)}(t)$$

$$= \sum_n W_{m\pi}(t) e^{i\omega_{m\pi}t} C_n^{(0)}(t) + \sum_n W_{m\pi}(t) e^{i\omega_{m\pi}t} C_n^{(1)}(t)$$

比较同量级的系数, 分别得“零级”及“一级”方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m^{(0)}(t) = 0 \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \sum_n W_{m\pi}(t) e^{i\omega_{m\pi}t} C_n^{(0)}(t) \quad (8)$$

(7)式的解是一个与时间无关的量

$$C_m^{(0)}(t) = C_m^{(0)} \quad (9)$$

(8)式的解是

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int \sum_n W_{m\pi}(t') e^{i\omega_{m\pi}t'} C_n^{(0)}(t') dt' \quad (10)$$

作为一个重要的特例, 取初始时刻 $t=0$ 时的状态处于有确定能量的态 $\phi_k(x)$ 上, 即

$$\Psi(x, 0) = \phi_k(x)$$

利用(4)式得

$$\begin{aligned} C_n(0) &= \int \phi_n^*(x) \phi_k(x) dx \\ &= \delta_{nk} \end{aligned}$$

由于 $t=0$ 时, 体系还没有受到 \hat{W} 的影响, 因此 $C_n(0)$ 就是零级 $C_n^{(0)}$, 即

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{nk} \quad (11)$$

将(11)式代入(10)式得

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t W_{mk}(t') \exp(i\omega_{mk}t') dt' \quad (12)$$

(12)式即为我们欲求的一级近似波函数的修正值。

§2 跃迁几率

一、量子跃迁

众所周知，氢原子气体在常温时并不发光，而是处于基态。但是，如果用光照并观察其吸收光谱的话，将会发现，若用一些波长比 1220\AA 长的光去照射时，氢原子“无动于衷”；一旦用波长在 1220\AA 附近的光束去照射的话，氢原子的状态将发生突变，改变到第一激发态，而且这种变化是瞬时的。这种现象就是量子跃迁现象。当然，引起跃迁的原因并不仅仅限于光照。量子跃迁的概念是玻尔提出的一个极为重要的概念，但他却没能解决量子跃迁的理论问题。

一般来说，某一量子体系，在 $t < 0$ 时，它所处的物理条件可用 \hat{H}_0 描述，且体系处于 \hat{H}_0 的某一本征态 ϕ_0 上。 $t = 0$ 时，由于某种内部或外部的原因，体系被施加了一微扰 \hat{W} 的作用，从而引发了体系状态的变化。 $t > 0$ 时，体系所处的物理条件可用 $(\hat{H}_0 + \hat{W})$ 描述。微扰算符 \hat{W} 与时间 t 相关（在一般情况下，我们总将 \hat{W} 与时间的微商的关系略而不顾）。在 \hat{W} 的作用下，状态发生变化的规律自然应该服从含时间的薛定谔方程，利用 §1 的结果，即可得到一级近似解。在 $t = t_0$ 时，将微扰源撤掉，从而体系的物理条件恢复到最初的 \hat{H}_0 的情况。

上面的过程，可简示如下。

$$t < 0 \quad t = 0 \quad 0 < t < t_0 \quad t \geq t_0 \quad \text{体系处于} \\ \phi_i(x) \text{的几率} \\ \phi_i(x) - |C_i(t)|^2$$

$$\phi_i(x) \xrightarrow{\text{施加 } \hat{W}} \Psi(x, t) = \sum_n C_n(t) \phi_n(x) \cdots \phi_2(x) - |C_2(t)|^2 \\ \vdots \quad \vdots \\ \phi_f(x) - |C_f(t)|^2 \\ \vdots \quad \vdots \\ \hat{H}_0 \quad \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \hat{H}_0$$

根据展开假定，当 $t \geq t_0$ 时体系处于 $\phi_f(x)$ 的几率是 $|C_f(t)|^2$ ，显然，它就是体系由初始状态 $\phi_i(x)$ 跃迁到终态 $\phi_f(x)$ 时的几率。

$$P_{i \rightarrow f} \equiv P_{f \leftarrow i} = |C_f(t)|^2 \quad (1)$$

$P_{i \rightarrow f}$ 即称为由初态 $\phi_i(x)$ 到终态 $\phi_f(x)$ 的跃迁几率。

二、跃迁几率公式（一级近似）

由于初态和终态不同，因此 $C_f(t)$ 近似到一级时，跃迁几率公式为

$$P_{i \rightarrow f} = |C_f^{(1)}|^2 \\ = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{t_0} W_{fi}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt \right|^2 \quad (2)$$

在这里，我们利用了§1中的(12)式。

§3 简谐微扰与共振跃迁

如果微扰 \hat{W} 在某一时刻（假定为 $t=0$ ）加入，在另一时刻（假定为 $t=t_0$ ）撤除，而在这两个时刻之间（即 $0 \rightarrow t_0$ ）， \hat{W} 与时间 t 的依赖关系是简谐关系，则称这样的微扰为简谐微扰。它是一种常见形式的微扰。其一般形式可以写为

$$\dot{W}(x, t) = W(x)e^{i\omega t} + W^*(x)e^{-i\omega t} \quad (1)$$

其中 $W(x)$ 与 t 无关, 且 $\omega > 0$ 。

根据§1中的(12)式, 简谐微扰时的一级近似修正值为

$$\begin{aligned} C_{fi}^{(1)}(t \geq t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^{t_0} W_{fi}(x) \exp[(i\omega_{fi} + \omega)t] dt \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_0} W_{fi}^*(x) \exp[i(\omega_{fi} - \omega)t] dt \\ &= -\frac{i}{\hbar} W_{fi}(y) \exp[i(\omega_{fi} + \omega)t_0/2] \\ &\quad \cdot \frac{\exp[i(\omega_{fi} + \omega)t_0/2] - \exp[-i(\omega_{fi} + \omega)t_0/2]}{\omega_{fi} + \omega} \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} W_{fi}^*(y) \exp[i(\omega_{fi} - \omega)t_0/2] \\ &\quad \cdot \frac{\exp[i(\omega_{fi} - \omega)t_0/2] - \exp[-i(\omega_{fi} - \omega)t_0/2]}{\omega_{fi} - \omega} \\ &= -\frac{it_0}{\hbar} W_{fi}(x) \exp[i(\omega_{fi} + \omega)t_0/2] \\ &\quad \cdot \frac{\sin[(\omega_{fi} + \omega)t_0/2]}{(\omega_{fi} + \omega)t_0/2} \\ &\quad - \frac{it_0}{\hbar} W_{fi}^*(x) \exp[i(\omega_{fi} - \omega)t_0/2] \\ &\quad \cdot \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t_0/2]}{(\omega_{fi} - \omega)t_0/2} \quad (2) \end{aligned}$$

由(2)式的结构不难看出, 只有当分母趋于零时, $C_{fi}^{(1)}$ 才会有显著不为零的值。

当 $\omega_{fi} + \omega \simeq 0$, 即 $E_f \simeq E_i - \hbar\omega$ 时, 第一项重要; 当 $\omega_{fi} - \omega \simeq 0$, 即 $E_f \simeq E_i + \hbar\omega$ 时, 第二项重要。下面将分别讨论这两种情况。

1. 当 $\omega \simeq \omega_{fi}$ 时

由于 $\omega > 0$, 因此这种情况相当于 $E_f > E_i$ 的情况。(2) 式中略去第一项, 从而有

$$\begin{aligned} P_{f \leftarrow i} &= |C_f(t \geq t_0)|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |W_{fi}(x)|^2 t_0^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t_0/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t_0^2/4} \end{aligned} \quad (3)$$

注意到

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

从而

$$\begin{aligned} P_{f \leftarrow i} &= \frac{1}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 2\pi t_0 \delta(\omega_{fi} - \omega) \\ &= \frac{2\pi t_0}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (4)$$

由(4)式可以看出, 跃迁几率正比于微扰作用的时间 t_0 。

单位时间的跃迁几率称为跃迁速率, 即

$$\frac{P_{f \leftarrow i}}{t_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (5)$$

跃迁速率与时间无关。

由(4)式可以看出, 当

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

时, 发生跃迁, 此即为共振跃迁。

2. 当 $\omega \simeq -\omega_{fi}$ 时

这种情况相当于 $E_i > E_f$ 的情况。(2) 式中略去第二项, 从而同理可得

$$\begin{aligned} P_{f \leftarrow i} &= \frac{1}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 t_0^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} + \omega)t_0/2]}{(\omega_{fi} + \omega)^2 t_0^2/4} \\ &= \frac{2\pi t_0}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (6)$$

跃迁速率为

$$\frac{P}{\hbar\omega} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (7)$$

当

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

时，发生跃迁，即为共振跃迁。

§4 原子体系对于光的辐射和吸收

关于量子体系与光的相互作用问题，已超出了非相对论量子力学的范畴。解释这些现象的量子理论属于量子电动力学的范围。在本节中，我们将采取一种半经典的方式加以处理，即用量子力学的方法处理量子体系，用经典电磁理论处理光波，而且假定量子体系与电磁场之间的相互作用遵守能量守恒定律和动量守恒定律。

原子在光的照射下，有可能从原来能量较低的（设能量为 E_i ）状态，跃迁到能量较高的（设能量为 E_f ）状态，这时原子的能量增加了 $\Delta E = E_f - E_i$ 。按照能量守恒定律，这部分能量来自于光的电磁场。因此在照射原子的光波中，仅当含有能量为 $\hbar\omega = E_f - E_i$ 的光子时，才会发生原子由 E_i 态到 E_f 态的跃迁。这种情况就是爱因斯坦的受激吸收，如图9.1(a)所示。

原子在光的照射下，由较高 E_f 能态跃迁到较低 E_i 能态时，会发出具有能量为 $\hbar\omega = E_f - E_i$ 的光量子。这种情况就是爱因斯坦的受激辐射，如图9.1(b)所示。

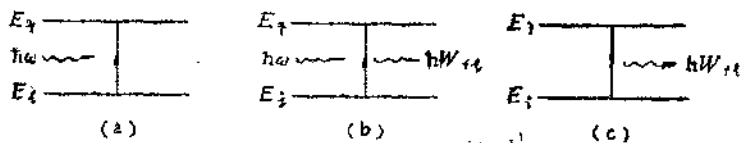


图9.1

在没有光照的情况下，原子在某种情况下也可以从激发态自发地跃迁到基态。这种情况就是爱因斯坦的自发辐射，如图9.1(c)所示。自发辐射是必需用量子电动力学加以解释的。

一、电子与光波的相互作用

光波的电磁场与电子的相互作用，主要是电场的作用，磁场与电子的相互作用大约是前者的百分之一。因此我们暂不考虑磁场的作用。

若入射光的波长为 λ ，当光照射原子时，光的位相的改变 约为 $\pm \frac{2\pi a}{\lambda}$ ，其中 a 为原子的线度（约为一个玻尔半径）。若 $\lambda \gg a$ ，则位相仅改变一个相当小的量，可以略而不计。这样子原子内部的电场可以近似地看作是均匀电场。设电场方向为 z 方向，则原子内部的电场可写为

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \mathbf{e}_z \cos \omega t \quad (1)$$

当入射光是可见光和紫外光时，其波长 λ 远大于原子的特征长度 (\AA)，因此在这种情况下，原子内部电场确实可以认为是均匀的。但当用X光照射时，其波长有时并不比原子线度大，因此原子内部的电场不能再认为是均匀的了。

本节仅讨论 $\lambda \gg a$ 的情况。

具有(1)式形式的电场与电子的相互作用为

$$\begin{aligned} W &= -q\mathbf{r} \cdot \mathcal{E} \\ &= +e\mathbf{r} \cdot \mathcal{E} \\ &= e\mathcal{E}_0 z \cos \omega t \end{aligned} \quad (2)$$

通常引入电偶极矩

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

则(2)式可写为

$$W = -\mathbf{D} \cdot \mathcal{E}$$

因此(2)式常称为电偶极哈密顿算符。

二、受激吸收及爱因斯坦系数

我们的问题是计算在光的照射下原子由较低 E_i 态向较高 E_f 态的跃迁几率。

将(2)式改写为

$$W = \frac{e\mathcal{E}_0 Z}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (3)$$

说明它是一简谐微扰，因此可以利用 §3 的结果。但有两点不同，其一，我们将把结果与爱因斯坦受激吸收系数相联系；其二，照射原子的光束是混色光而非单色光。

利用 §3 中之(3)式，给出跃迁几率为

$$P_{f \leftarrow i} = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4\hbar^2} |z_{fi}|^2 t^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t^2/4} \quad (4)$$

(4) 式中出现了宏观物理量 \mathcal{E}_0 ，为了便于实际应用，我们将它与微观物理量联系起来。

我们设每秒钟通过每平方米的光子数——光子流密度为 $\Phi(\omega)$ ，每个光子的能量为 $\hbar\omega$ ，从而每秒钟通过每平方米的入射光束的能量流密度为 $\Phi(\omega)\hbar\omega$ 。另一方面，从经典电磁理论可知，平均能量流密度为 $c\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2/2$ (c 为光速， ε_0 为介电常数)。因此有

$$\Phi(\omega) \hbar\omega = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2$$

从而

$$\mathcal{E}_0^2 = \frac{2}{c\varepsilon_0} \Phi(\omega) \hbar\omega \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式得

$$P_{f \leftarrow i} = \frac{2e^2}{c\varepsilon_0 \hbar} |z_{fi}|^2 \Phi(\omega) \omega \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (6)$$

跃迁速率为

$$\frac{P_{f \rightarrow i}}{t} = \frac{2e^2}{c\epsilon_0\hbar} |z_{fi}|^2 \Phi(\omega) \omega \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (7)$$

(6)式及(7)式就是欲求的跃迁几率。但实际上，入射光束绝非纯粹的单色光，因此应该用 $(\frac{d\Phi}{d\omega} d\omega)$ 代替 $\Phi(\omega)$ 。总的跃迁速率应该向 ω 作积分，即

$$\frac{P_{f \rightarrow i}}{t} = \frac{2e^2}{c\epsilon_0\hbar} |z_{fi}|^2 \cdot \int_0^\infty \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \frac{d\Phi}{d\omega} \omega d\omega \quad (8)$$

被积函数的曲线如图9.2所示。

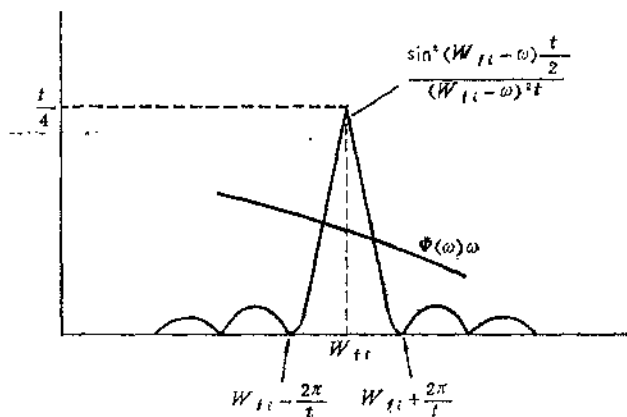


图9.2

由于在 ω_{fi} 领域中 $\frac{d\Phi}{d\omega}$ 的变化十分缓慢，因此可以采取近似

$$\omega \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \simeq [\omega \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega}]_{\omega = \omega_{fi}}$$

注意到在(8)式中仅当 ω 在 ω_{fi} 附近的小区域中时被积函数才明显不为零,因此(8)式的积分区间可以扩充到 $(-\infty, +\infty)$,令

$$s = (\omega - \omega_{fi})t/2$$

且有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 s}{2s^2} ds = \frac{\pi}{2}$$

从而由(8)式得

$$P_{i \rightarrow f} = \left(\frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_{fi}} \frac{\hbar\omega_{fi}}{c} B_{f \rightarrow i} \quad (9)$$

其中

$$B_{f \rightarrow i} \equiv \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |z_{fi}|^2 \quad (10)$$

注意到能量流密度被 c 除实际上是能量密度,因此 $B_{f \rightarrow i}$ 就是单位能量密度的跃迁速率,即是爱因斯坦受激吸收系数。

按照同样的讨论,我们可以给出受激辐射的跃迁速率,它与受激吸收的跃迁速率在辐射场相同时是完全一样的。因此受激吸收系数与受激辐射系数相等,即

$$(B_{i \rightarrow f})_{\text{吸收}} = (B_{f \rightarrow i})_{\text{受激辐射}} \quad (11)$$

实际上,自发辐射在许多物理问题中是更为重要的。爱因斯坦自发辐射系数 $A_{i \rightarrow f}$ 虽然无法用目前的半量子化理论直接求出,但爱因斯坦给出了 $A_{i \rightarrow f}$ 和 $B_{f \rightarrow i}$ 之间的重要关系,即

$$A_{i \rightarrow f} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{f \rightarrow i} \quad (12)$$

这样就可以通过 $B_{f \rightarrow i}$ 求出 $A_{i \rightarrow f}$ 。

原子由高能态向低能态跃迁时才会产生受激辐射。但在常温下,原子集团中的原子大多处于基态,因此受激辐射现象并不多见。但人们采取了不少办法,可以制备出激发

态原子数目远大于基态原子数目（此即为粒子数反转）的工作物质。这时由于存在着极大数量的激发态原子，因而能够产生极大数量的受激辐射的光子。这些光子具有一极为重要的特点：它们的状态（能量、位相、偏振方向等）与引发受激辐射的“入射”光子的状态完全一致。而用以引发光子常可通过原子的自发辐射提供。由自发辐射产生的具有一定特征的光子，在处于粒子数反转状态的原子集团中，雪崩式地引发了由受激辐射产生的极大量的具有与引发光子相同特征的光子束。如果让这样的过程以一定的方式持续下去，我们就会得到一束单色性、相干性均极好且强度又极高的光子束，这就是激光。

三、选择定则

由(6)式可以看出，能否发生跃迁，取决于 z_{fi} 的值。如果 $z_{fi} = 0$ ，则在 E_f 和 E_i 两能级之间的跃迁是禁戒的。

我们将通过对 z_{fi} 的计算给出可能发生跃迁的条件。

由于空间是各向同性的，因此大量原子中电子的径向分布是无规的，故可取平均值

$$\{z_{fi}\}^2 = \frac{1}{3} |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$$

这样，我们的问题就归结到求 $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle$ 了。如果能量本征态为 $|nlm\rangle$ ，则需求矩阵元 $\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle$ 。

由于

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z \\ &= r \sin \theta [(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2]\mathbf{e}_x \\ &\quad + r \sin \theta [(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})/2i]\mathbf{e}_y + r \cos \theta \mathbf{e}_z \end{aligned}$$

利用公式

$$\cos \theta |nlm\rangle = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} |n, l+1, m\rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} |n, l-1, m\rangle \\
e^{\pm i\varphi} \sin \theta |nlm\rangle = & \pm \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} |n, l+1, m \pm 1\rangle \\
& \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l \mp m - 1)}{(2l-1)(2l+1)}} |n, l-1, m \pm 1\rangle
\end{aligned}$$

以及本征函数系的正交归一化条件可得, 只有当

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1, 0 \quad (13)$$

时, $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle \neq 0$, 亦即, 只有当(13)式被满足时, 才会在初态 i 和末态 f 之间发生跃迁, 称之为电偶跃迁, 原因在于对电磁波的经典描述中我们采取了电偶矩近似。

§5 常微扰及黄金规则

常微扰是一种常见的微扰形式。仅仅在一个有限的时间间隔内, 如 $(0 \rightarrow t)$ 的时间间隔, 量子体系才会受到一个与时间无关的微扰作用, 在其它时间均无微扰作用。它的数学表达形式是

$$\hat{W}(x, t') = \begin{cases} 0 & \text{当 } t' \leq 0 \text{ 或 } t' \geq t \text{ 时} \\ \hat{W}(x) & \text{当 } 0 < t' < t \text{ 时} \end{cases} \quad (1)$$

实际上, 常微扰是 $\omega = 0$ 时的简谐微扰。

让我们以吸收辐射为例讨论之。由 §3 中的(5)式得

$$\frac{P_{i \rightarrow f}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}(x)|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2)$$

前文讲述的跃迁的初态及末态均属于断续谱, 但对许多物理问题并非如此。末态属于连续谱的跃迁是常见的。这种跃迁的特点是, 初态具有确定的能量 E_i , 而末态却是 E_f 能级附近的一小群态。设末态的能级密度为 $\rho(E_f)$, 则在 $E_f \rightarrow E_f + dE_f$ 之间的态的数目为 $\rho(E_f)dE_f$, 从而由(2)式可给出总的跃迁速率为

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \int \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) dE_f \quad (3)$$

即

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \rho(E_i)$$

说明在常微扰下，只有 $E_f = E_i$ 时才会发生量子跃迁。利用 (3) 式的结果处理弹性散射是很方便的。(3) 式称为黄金规则 (Golden rule)。

小 结

1. 本章处理量子跃迁的理论基础是：用与时间相关的微扰方法，给出薛定谔方程的近似解，继而根据展开假定给出了量子跃迁的几率公式（一级近似）。

2. 本章就引发跃迁的微扰项的两种主要形式进行了讨论。其一是简谐微扰，其二是常微扰，前者给出了共振跃迁的概念，后者给出了黄金规则。

3. 本章给出了光与物质（原子）相互作用的半经典理论。导出了爱因斯坦受激吸收（辐射）系数，并且简述了形成激光的原理。

II

体系的状态随时间变化遵循薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t)$$

式中省写了时间以外的变量。当 \hat{H} 不显含时间 t 时，容易求得其解

$$\Psi(t) = \sum_n a_n \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

其中 E_n 与 ψ_n 满足定态薛定格方程

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

当 \hat{H} 显含时间 t 时, 薛定格方程无上述定态解。我们可由无外界扰动的波函数近似地计算有扰动的波函数, 从而得到体系由一个量子态跃迁到另一个量子态的跃迁几率, 以及跃迁条件等, 还可以利用这些结果讨论体系对光的吸收和辐射等问题。

§1 与时间相关的微扰论

一、跃迁几率

设体系的哈密顿量为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (1)$$

\hat{H}_0 的解已知为 E_n, φ_n , 即

$$\hat{H}_0\varphi_n = E_n\varphi_n \quad (2)$$

且 $t=0$ 时体系处于 φ_k 态, 即

$$\Psi(0) = \varphi_k \quad (3)$$

体系状态随时间变化满足

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t) \quad (4)$$

令其解为

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n t\right] \quad (5)$$

在能量表象中, 方程改写为

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_n(t) = \sum_m \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m)t\right] \cdot \langle n | \hat{H}'(t) | m \rangle a_m(t) \quad (6)$$

上式是严格的, 但一般说来不易求解。若 $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$ 或作用时

间不长, 以致 $|a_n(t)| \leq 1$, 可以用微扰论方法近似求解。令

$$a_n = a_n^{(0)} + A_n^{(1)} a_n^{(1)} + \dots \quad (7)$$

考虑到一级近似, 则

$$a_n^{(1)} = \delta_{nk} \quad (8)$$

$$a_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t') dt'$$

式中

$$a_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{nk} e^{-i\omega_{nk}t'} dt' \quad (9)$$

$$\omega_{nk} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_k)$$

$$H'_{nk} = \int \varphi_n^* \hat{H}' \varphi_k d\tau \quad (10)$$

由初态 φ_k 跃迁到终态 φ_n 的跃迁几率

$$P_{nk}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \quad (11)$$

相应的跃迁速率为

$$W_{nk}(t) = \frac{d}{dt} P_{nk}(t) \quad (12)$$

若 $P_{nk}(t) = 0$, 则称其为禁戒跃迁。

二、几种典型情况下的跃迁几率公式

1. 周期微扰

$$\begin{aligned} \hat{H}'(t) &= \hat{H} 2 \cos \omega t \\ &= \hat{H} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \end{aligned} \quad (13)$$

(1) 终态 φ_n 属于分立谱

设 $E_n > E_k$, 且 ωt 及 $\omega_{nk} t \gg \pi$, 则

$$P_{nk}(t) \simeq \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k - \hbar\omega) \quad (14)$$

(2) 终态 φ_n 属于连续谱

连续谱的情况可以认为是能级密集的极限情况。由于终态

能级密集，严格区分不同的终态既无可能，也无必要，有实际意义的是计算从初态 φ_i 跃迁到能量在 $E_i + \hbar\omega$ 附近的各个终态的几率和。

设在 $E_n \approx E_i + \hbar\omega$ 附近能量间隔 dE_n 中状态数目为 $\rho(E_n)dE_n$ ， $\rho(E_n)$ 称为状态密度。由初态 φ_i 跃迁到能量相近的各个 φ_n 态的总几率为

$$P_{n \leftarrow i}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{ni}|^2 \rho(E_n) \quad (15)$$

其中 $E_n = E_i + \hbar\omega$ 。

2. 常微扰

它是周期微扰取 $\omega = 0$ 的特殊情况。

(1) 终态 φ_n 属于分立谱

$$P_{n \leftarrow i}(t) \approx \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \quad (16)$$

(2) 终态 φ_n 属于连续谱

$$P_{n \leftarrow i}(t) \approx \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{ni}|^2 \rho(E_n) \quad (17)$$

例1 电荷为 e 的谐振子在 $t=0$ 时处于基态， $t>0$ 时加上外电场 $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(-t/\tau)$ ，求该谐振子处于激发态的几率。

解 设电场沿 x 方向，由题意知

$$H'(t) = -e\mathcal{E}_0 x \exp(-t/\tau)$$

由基态跃迁到激发态 n 的跃迁几率为

$$P_{n \leftarrow 0}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{n0} \exp(i\omega_{n0}t') dt' \right|^2 \langle n | a^2 | 0 \rangle$$

其中

$$\omega_{n0} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_0) = n\omega$$

$$H'_{n0} = -e\mathcal{E}_0 \exp(-t/\tau) \langle n | x | 0 \rangle$$

$$(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) | 0 \rangle = \hat{a}^\dagger | 0 \rangle + \hat{a} | 0 \rangle$$

$$\therefore \langle n | x | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | 1 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \delta_{n1}$$

$$= -e \mathcal{E}_0 \exp(-t/\tau) \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{1}{2}} \delta_{1n}$$

$$\alpha^2 = \mu\omega/\hbar$$

进而得到

$$P_{10}(t) = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2\mu\hbar\omega} \left| \int_0^t \exp(-t'/\tau) \exp(i\omega t') dt' \right|^2 \delta_{1n}$$

显然, 只有跃迁到第一激发态的几率不为零

$$P_{10}(t) = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2\mu\hbar\omega} \left| \frac{\exp(-t/\tau + i\omega t) - 1}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \right|^2$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时

$$P_{10}(\infty) = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2\mu\hbar\omega} \frac{\tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

例 2 一个自旋为 $\hbar/2$, 磁矩为 $\mu = gS$ 的粒子, 置于沿 z 方向的均匀磁场 $B_0(0, 0, B_0)$ 中。 $t < 0$ 时粒子处于 $s_z = \hbar/2$ 的状态, 从 $t = 0$ 开始加上旋转磁场 $B(B \cos \omega t, B \sin \omega t, 0)$, 讨论跃迁情况, 并计算跃迁几率。

解 当 $t < 0$ 时, 粒子与磁场相互作用能量算符

$$\hat{H}_0 = -\underline{\mu \cdot B_0} = -gB_0 \hat{S}_z$$

令 $\omega_0 = -gB_0$, 则有

$$\hat{H}_0 = \omega_0 \hat{S}_z$$

其本征值

$$E_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} \omega_0 \hbar$$

若再顾及到与 \hat{H}_0 无关的能量算符的作用, 则粒子的能量本征值和本征矢与相应的量子数 k 有关, 即

$$E_{k \pm \frac{1}{2}} = \omega_0 \hbar \pm \frac{1}{2} \omega_0 \hbar |k, s_z\rangle$$

当 $t \geq 0$ 时, 由于加入旋转磁场, 粒子附加能量算符为

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}(t) \\ &= -\frac{gB}{2} [\exp(i\omega t) \hat{S}_- + \exp(-i\omega t) \hat{S}_+]\end{aligned}$$

设粒子所处的初态为 $|k s_z\rangle$, 末态为 $|k' s'_z\rangle$, 则由 $|k s_z\rangle$ 到 $|k' s'_z\rangle$ 的跃迁几率振幅为

$$\begin{aligned}C_{k' s'_z, k s_z} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle k' s'_z | \hat{H}'(t') | k s_z \rangle \\ &\quad \cdot \exp[i(\omega_{k' s'_z} - \omega_{k s_z})t'] dt'\end{aligned}$$

因为 $\hat{H}'(t)$ 只与自旋的升降算符有关, 所以它只能改变与自旋有关的量子数。

由 $t < 0$ 时 $s_z = \hbar/2$ 知, 只有 $\hat{H}'(t)$ 的第一项才对矩阵元有贡献, 并且要求 $s'_z = -\hbar/2$. 由 $|k \hbar/2\rangle$ 到 $|k - \hbar/2\rangle$ 的跃迁几率

$$\begin{aligned}P_{k-\frac{1}{2}, k\frac{1}{2}} &= \frac{g^2 B^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t \left\langle -\frac{1}{2} \right| \hat{S}_- \left| \frac{1}{2} \right\rangle \exp[i(\omega_{k-\frac{1}{2}} - \omega_{k\frac{1}{2}} + \omega)t'] dt' \right|^2 \\ &= g^2 B^2 \frac{\sin^2[(\omega_{k-\frac{1}{2}} - \omega_{k\frac{1}{2}} + \omega)t/2]}{[\omega_{k-\frac{1}{2}} - \omega_{k\frac{1}{2}} + \omega]^2}\end{aligned}$$

利用

$$\omega_{k-\frac{1}{2}} = \omega_{k'} + gB_0/2$$

$$\omega_{k\frac{1}{2}} = \omega_{k'} - gB_0/2$$

得

$$P_{k-\frac{1}{2}, k\frac{1}{2}} = g^2 B^2 \frac{\sin^2[(gB_0 + \omega)t/2]}{(gB_0 + \omega)^2}$$

§2 光的吸收与辐射

在光的照射下，原子可能吸收光而从较低的能级跃迁到较高能级；或从较高能级跃迁到较低能级而放出光。这两种现象分别称为光的吸收与受激辐射。在无外界光照射时，处于激发态的原子跃迁到较低能级而放出光，称为自发辐射。

一、原子对光的吸收与受激辐射

吸收系数 $B_{n \rightarrow k}$ 与受激辐射系数 $B_{k \rightarrow n}$ 为

$$B_{n \rightarrow k} = B_{k \rightarrow n} = -\frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{nk}|^2 \quad (1)$$

(电偶极) 跃迁速率

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow k} &= B_{k \rightarrow n} \rho(\omega_{nk}) \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{nk}|^2 \rho(\omega_{nk}) \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\omega_{nk} = (E_n - E_k)/\hbar$, $\rho(\omega_{nk})$ 为光能密度。

二、自发辐射

由爱因斯坦建立的唯一理论得自发辐射系数

$$\begin{aligned} A_{k \rightarrow n} &= \frac{\hbar \omega_{nk}^3}{\pi^2 c^3} B_{k \rightarrow n} \\ &= \frac{4e^2 \omega_{nk}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{nk}|^2 \end{aligned} \quad (3)$$

三、选择定则

为使跃迁成为可能，必须使跃迁速率不为零，即相应的矩阵元不为零。因此， φ_n 态与 φ_k 态量子数的变化应受到某种限制，称其为选择定则。

对原子而言, 选择定则是

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

例 1 具有电荷 q 的离子, 在其平衡位置附近作一维简谐运动, 在光的照射下发生跃迁。入射光能量密度为 $\rho(\omega)$, 波长较长。求

(1) 跃迁选择定则。

(2) 设离子原来处于基态, 求每秒跃迁到第一激发态的几率。

解 (1) 具有电荷为 q 的离子, 在波长较长的光的照射下, 从 n 到 n' 的跃迁速率为

$$W_{n' \leftarrow n} = \frac{\pi q^2}{\hbar^2} |x_{n' n}|^2 \rho(\omega_{n' n})$$

其中 $\omega_{n' n} = (n' - n)\omega_0$ 。而根据

$$x \psi_n(x) = \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) \right]$$

所以跃迁选择定则为

$$n' = n \pm 1$$

(2) 在初态 $n=0$ (基态) 时

$$x \psi_0(x) = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_1(x)$$

所以

$$|x_{10}|^2 = \frac{\hbar}{2\mu\omega_0}$$

于是, 每秒跃迁到第一激发态的几率

$$\begin{aligned} W_{10} &= \frac{\pi q^2}{\hbar^2} \frac{\hbar}{2\mu\omega_0} \rho(\omega_0) \\ &= \frac{\pi q^2}{2\mu \hbar \omega_0} \rho(\omega_0) \end{aligned}$$

例 2 计算氢原子的第一激发态的自发辐射系数。

解 设 $T \rightarrow \infty$, 即 $kT \gg \hbar\omega_{k',k}$, 则自发辐射系数为

$$A_{k',k} = \frac{4e^2\omega_{k',k}^2}{3\hbar c^2} |\mathbf{r}_{k',k}|^2$$

由于要求第一激发态的自发辐射系数, 这时

$$\omega_{k',k} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3\mu e^4}{8\hbar^2}$$

由选择定则知, $2s \rightarrow 1s$ 的自发辐射系数为零. 而

$$A_{1,2s} = \frac{4e^2}{3\hbar c^2} \left(\frac{3\mu e^4}{8\hbar^2}\right)^2 |\langle 1s | \mathbf{r} | 2p \rangle|^2$$

其中 $\langle 1s | \mathbf{r} | 2p \rangle$ 的值与 $2p$ 态的磁量子数的取值无关, 因此, 对初态求平均, 对末态求和, 等价于取确定的 m 值进行计算. 现取 $m=0$, 则

$$|2p\rangle_{m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a^{5/2}} r \exp(-r/2a) \cos\theta$$

$$|1s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \exp(-r/a)$$

其中 $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, 这时

$$\langle 1s | x | 2p \rangle = 0$$

$$\langle 1s | y | 2p \rangle = 0$$

$$\langle 1s | z | 2p \rangle$$

$$= \frac{1}{4\pi\sqrt{2}a^4} \int r^4 \exp(-3r/2a) \cos^2\theta dr d\Omega$$

$$= \frac{2^2\sqrt{2}a}{3^5}$$

所以

$$A_{1,2s} = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{\mu^3 e^{14}}{\hbar^4 c^2} a^2$$

$$= \left(\frac{2}{3}\right)^8 \frac{\mu e^4}{c^3 \hbar^6}$$

习 题

1. 某量子力学体系处于基态 $|0\rangle$ ，在 $t=0$ 时加上微扰 $\hat{H}'(x,t)=F(x)\exp(-t/\tau)$ ，证明：长时间以后，该体系处于另一能量本征态 $|1\rangle$ 的几率为

$$|\langle 0 | \hat{H} | 1 \rangle|^2 / [(E_1 - E_0)^2 + \hbar^2/\tau^2]$$

并指出这结果成立的条件。其中 π 为常数。

2. 设把处于基态的氢原子放在平板电容器中，取平板法线方向为 z 轴方向。电场沿 z 轴方向，可视为均匀的。设电容器突然充电，然后放电，且电场随时间变化如下：

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \mathcal{E}_0 \exp((-t/\tau)) & t > 0 \end{cases} \quad (\tau \text{ 为常数})$$

求时间充分长以后，氢原子跃迁到 $2s$ 及 $2p$ 态去的几率。

3. 不随时间变化的微扰 V 从 $t=0$ 开始发生作用，求状态间的跃迁几率。

4. 有一个二能级体系，哈密顿量记为 H_0 ，能级和能量本征态记为 E_1, E_2 与 ψ_1, ψ_2 。设 $E_1 < E_2$ 。在 $t \leq 0$ 时，体系处于状态 ψ_1 ；在 $t \geq 0$ 时，体系受到微扰 H' 作用。设

$$H'_{11} = \alpha, \quad H'_{22} = \beta, \quad H'_{12} = H'_{21} = \gamma$$

求体系在 $t > 0$ 时处于 ψ_2 的几率。

5. 有一个脉冲电场

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \delta(t) \quad (\mathcal{E}_0 \text{ 为常数})$$

作用于处于基态的氢原子上，试用微扰论计算电子跃迁到各激发态的几率以及仍停留在基态的几率。

6. 氢原子处于基态，加上交变电场

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$$

$\hbar\omega$ 远大于电离能。用微扰论一级近似计算氢原子每秒电离的

几率。

7. 一维运动的体系, 从 $|m\rangle$ 态跃迁到 $|n\rangle$ 态所相应的振子强度定义为

$$f_{nm} = \frac{2\mu\omega_{nm}}{\hbar} |\langle n|x|m\rangle|^2$$

μ 为粒子质量. 求证 $\sum_n f_{nm} = 1$ (\sum_n 指对一切能量本征态求和). 它称为 Thomas-Reich-Kuhn 求和规则。

8. 设 $t=0$ 时, 电荷为 e 的线谐振子处于基态, 从 $t>0$ 起, 附加一与谐振子振动方向相同的恒定外电场 \mathcal{E} , 求谐振子处于任意态的几率。

9. 当只有 ψ_1 和 ψ_2 两个定态的体系处于 ψ_1 状态时, 从 $t=0$ 时开始突然施加 \hat{H}' 的微扰. 在 $t>0$ 时, 状态将随时间变化. 试研究此状态随时间变化的方式. 假定 \hat{H}' 不显含时间。

10. 考虑光和与光的波长相比很小的体系发生相互作用 (例如, 光照在原子或分子上) 时所引起的光发射或光吸收现象。

11. 设一带电 q 的粒子, 质量为 μ , 在宽度为 a 的一维无限深势阱中运动. 在入射光照射下, 发生跃迁. 光波长 $\lambda \gg a$.

(1) 求跃迁选择定则。

(2) 设粒子原来处于基态, 求跃迁速率公式。

12. 试证明在有心力场中, 电子跃迁对光的吸收与发射的选择定则为 $\Delta m = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1$ 。

13. 求正常塞曼效应的选择定则。

第十章 散射理论初步

I

§1 碰撞过程和散射截面

1911年，卢瑟福(Rutherford)通过他的 α 粒子散射实验提出了原子的“有核模型”。这是一次利用散射(碰撞)的物理过程来了解原子内部结构的著名实验。1914年，夫兰克(Frank)和赫兹(Hertz)利用慢电子与稀薄气体中原子的碰撞方法，证实了原子定态能级的存在。50年代开始，高能电子散射实验提供了关于原子核内部结构的一系列信息和依据。散射实验越来越成为研究更深层次的物质结构的重要手段。总之，散射实验是研究微观粒子内部结构、运动规律及相互作用的重要途径。

散射理论已成为量子理论中十分重要的专题。我们将不做详细的论述，而仅限于搞清楚散射理论所提出的问题和相应的某些近似方法。

一、一般描述

具有一定动量(能量)的粒子，沿着确定的方向射向靶子，由于受到靶子的作用而发生了偏转，沿某一方向射出。实验上，将对出射粒子的角分布、能量等进行测量和观察。入射粒子与靶子的相互作用只在空间的一个小区域中才显著存在。入射粒子束的制备与出射粒子的探测均在此作用力程之外。因

此入射粒子（初态）及出射粒子（末态）都处于自由粒子态。散射过程实际上是由于空间小区域中的相互作用导致粒子从一个自由态到另一自由态的跃迁。

散射理论的重要课题之一就是把角分布等观测量与相互作用及粒子的内部结构等联系起来。

设作为靶子的是粒子 A ，为明确起见假定 A 为原子。入射粒子束为 B ，假定 B 为电子束。电子束 B 沿着 Oz 方向射向 A ，与 A 碰撞后，它们的状态将发生改变。这种改变有两种可能：其一是电子束仅仅改变了运动方向而不损失能量；其二是电子束将把一部分能量 ε 给予 A ，以致使 A 的内部情态发生了变化。

如果 $\varepsilon = 0$ ，则称为弹性散射（或称弹性碰撞）；如果 $\varepsilon \neq 0$ ，则称为非弹性散射（或非弹性碰撞）。

注意，若 B 与 A 碰撞时 A 的内部情态不变，但产生了反冲动能，这时的碰撞也叫弹性碰撞。

下面我们将对上述的物理过程加以定量的描述。

如图 10.1 所示。粒子被散射后的运动方向与入射方向之

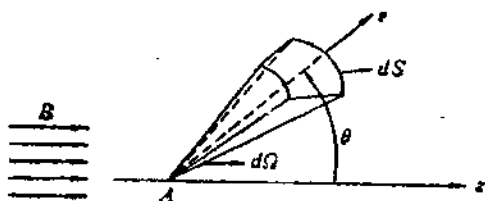


图 10.1

间的夹角 θ 为散射角。在垂直于入射方向上取一单位面积 S ，令 N 表示单位时间通过单位面积 S 的粒子数。若粒子沿 r 方向出射， dS 是垂直于 r 的小面积元，则令 dN 表示单位时间内穿过 dS 的粒子数， $d\Omega$ 是在 r 附近张开的立体角元。显然， dN 应与 $d\Omega$ 和 N 成比例。设比例因子为 q ，且一般来说 q 与

θ, φ 有关, 则

$$dN = q(\theta, \varphi) N d\Omega$$

$$= q(\theta, \varphi) N \frac{dS}{r^2}$$

定义 $\frac{dN}{N}$ 为在角度 $d\Omega$ 下粒子的散射几率。即

$$\frac{dN}{N} = q(\theta, \varphi) d\Omega \quad (1)$$

由(1)式可以直接看出 $q(\theta, \varphi)$ 的物理意义, 它表示单位立体角元中粒子的散射几率。 q 具有面积的量纲, 称为微分有效截面或角分布。如图10.2所示。

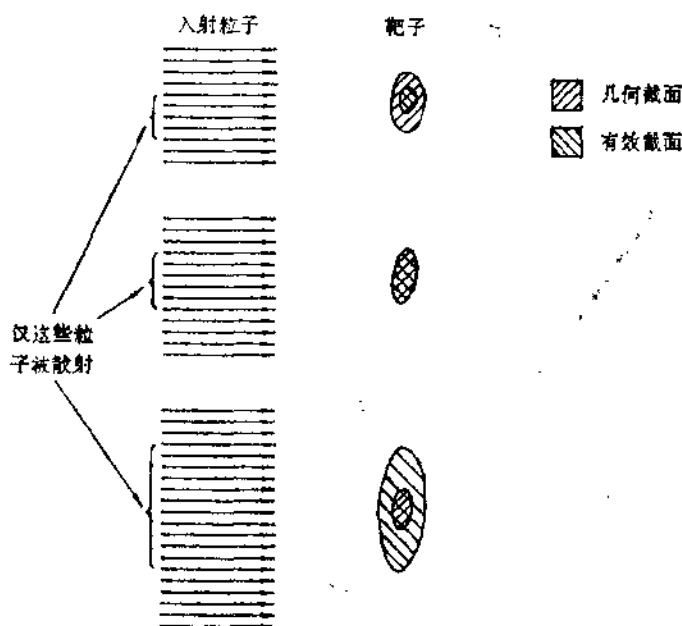


图 10.2

在 $d\Omega$ 中被散射的粒子数目等于打在“有效面积”为

$q(\theta, \varphi) d\Omega$ 上的粒子数目。散射几率实际上相当于有效面积与几何面积之比。

对各种可能的方向积分，得到

$$Q = \int q(\theta, \varphi) d\Omega \\ = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} q(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

Q 称为散射截面。它表示一个粒子被散射（不论是什么方向的散射）的几率。如果散射力场相对于 z 轴对称（如中心力场），则 $q(\theta, \varphi)$ 与 φ 角无关，因此

$$Q = 2\pi \int_0^\pi q(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3)$$

至此，我们已将粒子的散射问题归结于求出微分有效截面 $q(\theta)$ 的问题。

二、公式 $q(\theta) = |f(\theta)|^2$ 的推导 (4)

我们仅限于研究弹性散射，因此可以不考虑作为靶子的原子的内部结构。在这种情况下，原子 A 对于入射粒子 B 的作用相当于一个中心力场 $U(r)$ 的作用， r 是 B 与 A 的中心之间的距离。

实验测得的值为单位立体角中的散射粒子数目 $dN/d\Omega$ 。若再除以总的粒子数 N ，则得 $q(\theta)$ 。如果只比较不同角度出射粒子数的相对比值，则可用 $dN/d\Omega$ 表征。

由于实验上观测角分布是在离开靶子很远的地方进行，因此角分布应该由波函数在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为决定。从而理论问题首先归结到求出薛定谔方程的解及其在无穷远处的渐近行为。

在散射问题中，我们讨论的仅是 A 和 B 构成的两体问题。作为两体问题，可以分解成质心运动和相对运动两部分。如果

我们选择一个坐标系，它的原点就取在质心处，则在该坐标系中质心是静止的，质心运动部分就可以不计及了。这样的坐标系叫质心坐标系，在质心坐标系中，只需讨论相对运动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(r)+U(r)\psi(r)=E\psi(r)$$

其中 μ 为折合质量 $\left(\mu=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\right)$ ， E 为相对运动能量。

但是当 A 的质量远大于 B 的质量时（如原子作为 A ，电子作为 B ），我们就可以简单地认为 A 不动，从而把问题化成了 B 在 A 场中运动的单体问题。薛定格方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U(r)\psi=E\psi$$

其中 m 为入射粒子的质量， E 为入射粒子的能量。将薛定格方程改写为

$$(\nabla^2+k^2)\psi=V(r)\psi \quad (5)$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}=\frac{p^2}{\hbar^2}$$

$$V(r)=-\frac{2m}{\hbar^2}U(r)$$

在 $r\rightarrow\infty$ 时， $U(r)\rightarrow 0$ ，即在距散射中心很远的地方， A 与 B 无相互作用（这一点与实际物理过程是完全相符的，实验上，发生相互作用的空间仅是一个小的有限的空间）。在无穷远处波函数应由两类波组成。一类是入射粒子的平面波，另一类是散射粒子的球面散射波。设粒子的入射方向为 z 方向，则平面波的形式为 $\psi_1=e^{ikz}$ 。由于力场具有 z 轴对称性。因此散射波的散射振幅与 φ 角无关，从而球面散射波的形式为 $\psi_2=f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$ ，其中 $f(\theta)$ 为散射振幅。

如果我们不考虑波之间的相互作用, 则当 $r \rightarrow \infty$ 时, 波函数的形式为

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (6)$$

至此, 我们可以把弹性散射的物理问题明确如下: 这是一个由定态到定态的物理问题, 只不过是束缚态的定态, 且定态薛定格方程中的能量本征值 E 是已知的, E 就是入射粒子 B 的能量. 求解薛定格方程的目的不在于求出 E , 而在于求出满足边界条件(6)的薛定格方程的解. 在此基础上, 进而求出微分散射有效截面. 为此需要建立微分有效截面与(5)式解中某量之间的关系. 此量即为散射振幅, 此关系即为(4)式.

下面我们具体导出(4)式. 入射波的几率流密度是

$$J_z = \frac{k\hbar}{m} = v$$

v 为粒子的速度值. 由于 $|\psi_1|^2 = 1$, 故有

$$J_z = v |\psi_1|^2$$

根据 J_z 的物理意义及 $|\psi_1|^2$ 是单位体积的粒子几率, 可以看出, v 即表示单位时间通过单位面积 (垂直于入射 z 方向) 的粒子数目, 从而

$$v = N \quad (7)$$

散射波 ψ_2 沿 r 方向的粒子流密度 J_r 为

$$J_r = \frac{k\hbar}{m} \frac{|f(\theta)|^2}{r^2} \\ = \frac{v |f(\theta)|^2}{r^2}$$

通过面积 dS (垂直于 r 方向) 的粒子数为

$$dN = J_r dS \\ = v |f(\theta)|^2 \frac{dS}{r^2}$$

$$= v |f(\theta)|^2 d\Omega$$

注意到(7)式, 由上式得

$$\frac{dN}{N} = |f(\theta)|^2 d\Omega$$

与

$$\frac{dN}{N} = q(\theta) d\Omega$$

比较, 可得

$$q(\theta) = |f(\theta)|^2$$

此即为(4)式。为了求出微分截面, 应该首先求出散射振幅。

通过求解(5)式及(6)式, 即可给出 $f(\theta)$, 但严格求解是相当困难的。下面我们将采取近似方法求解。

§2 分波法

本节的数学推导较多, 为了有助于掌握物理思想, 我们首先给出本节讨论的思路示意图。

我们研究的中心问题是求解

$$\left\{ \begin{array}{l} (\nabla^2 + k^2)\psi = V\psi \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{array} \right. \quad (2)$$

求出(1)式的解 ψ
在 $r \rightarrow \infty$ 的形式

改写(2)式的形式



比较

给出 $f(\theta)$

给出 $q(\theta)$

给出 Q

结论

一、求(1)式解的渐近形式

1. 部分波

在中心力场中, 轨道角动量 \mathbf{L} 是运动积分. 如果不计及自旋, 则 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 构成完整力学数量组. 在散射问题中, 粒子的能量取值为 $\hbar^2 k^2 / (2m)$, 轨道角动量平方取值为 $\hbar^2 l(l+1)$, 其 z 分量取值为 $\hbar m_l$. $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数系记为 $\{\phi_{k l m_l}(r)\}$, 从而有

$$\begin{aligned}\hat{H} & \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \hat{L}^2 \phi_{k l m_l}(r) &= \hbar^2 l(l+1) \phi_{k l m_l}(r) \\ \hat{L}_z & \quad \hbar m_l\end{aligned}$$

称 $\phi_{k l m_l}(r)$ 为部分波, 具有形式

$$\phi_{k l m_l}(r) = \frac{u_{k l}(r)}{r} Y_{l m_l}(\theta, \varphi)$$

其中 $u_{k l}(r)$ 满足径向方程及边界条件

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] u_{k l}(r) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_{k l}(r) \\ &u_{k l}(r=0) = 0 \end{aligned} \right.$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时, $u_{k l}(r)$ 满足的径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u_{k l}''(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_{k l}(r)$$

其满足自然条件的解为

$$u_{k l}(r) = a_l \frac{e^{i(kr - \pi/2 l + \eta_l)} - e^{-i(kr - \pi/2 l + \eta_l)}}{2 i k r}$$

从而部分波的渐近形式为

$$\phi_{k l m_l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty}$$

$$a_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \frac{e^{i(kr - \pi/2 + \eta_l)} - e^{-i(kr - \pi/2 + \eta_l)}}{2ikr} \quad (3)$$

其中 a_l 为归一化常数, η_l 为相移. η_l 的存在表明, 由于力场的存在, 部分波的渐近形式与无力场存在时自由运动波函数的相位不同, 二者存有一相差 η_l .

由于(2)式中的 e^{ikz} 不是 \hat{L}^2 的本征态, 因此 $\phi_{k l m_l}(r)$ 并非满足边界条件(2)式的解.

2. 满足(2)式的解

部分波 $\phi_{k l m_l}(r)$ 的线性组合的一般形式为

$$\psi_1(r) = \int dk \sum_{lm_l} C_{klm_l}^1 \phi_{klm_l}(r)$$

由于在我们的物理问题中能量是已知的确定值, 因此我们需要的解不应应对 k 作积分, 即

$$\psi_2(r) = \sum_{lm_l} C_{klm_l}^2 \phi_{klm_l}(r)$$

又由于在散射过程中, 入射波 e^{ikz} 是 \hat{L}_z 的本征值为零的本征函数, 而 $V(r)$ 相对 z 轴旋转不变, 因此散射波也应该具有 L_z 为零的值, 故而我们需要的解应仅包括 $m_l = 0$ 的项, 即

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} C_{kl0}^1 \phi_{kl0}(r)$$

注意到

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta)$$

且令

$$C_l^1 \equiv C_{kl0}^1 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$$

则

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l^1 \frac{u_{l+1}}{r} P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

利用(3)式, (4)式的渐近表达式即为

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) C_l \left[\frac{e^{i(-\pi l/2 + \eta_l)}}{2ikr} e^{ikr} - \frac{e^{-i(-\pi l/2 + \eta_l)}}{2ikr} e^{-ikr} \right] \quad (5)$$

其中

$$C_l \equiv C_l^1 a_l$$

二、改写边界条件(2)式

(1) 自由运动定态波函数小结性简述

在经典力学中, 质量为 m 的自由粒子, 其动量、能量及角动量同时均为运动积分。但在量子力学中, 动量算符与角动量算符并不是对易量, 因此它们不可能同时被测量。但它们却分别是运动积分, 即它们分别可以与能量算符 \hat{H} 同时测量。

自由运动的能量算符形式为

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

或者

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

可以构成两类完整力学数量组。如果不计及自旋的话, 它们分别是: $\{\hat{H}_0, \hat{p}\}$ 和 $\{\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 。它们的共同本征函数系分别记为 $\{\phi_p^0(r)\}$ 和 $\{\phi_{l, m_l}^0(r)\}$ 。相应的本征方程分别为

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_p^0(r) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_p^0(r) \\ \hat{p} \phi_p^0(r) &= \hbar k \phi_p^0(r) \end{aligned}$$

$$\phi_0^0(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right)$$

以及

$$\hat{H} \phi_{klm_l}^0(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_{klm_l}^0(r)$$

$$\hat{L}^2 \phi_{klm_l}^0(r) = \hbar^2 l(l+1) \phi_{klm_l}^0(r)$$

$$\hat{L}_z \phi_{klm_l}^0(r) = \hbar m_l \phi_{klm_l}^0(r)$$

$$\phi_{klm_l}^0(r) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

其中 $j_l(kr)$ 为球贝塞尔函数

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}$$

当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, $j_l(\rho)$ 的渐近形式为

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{\pi l}{2}\right) \quad (6)$$

从而 $\phi_{klm_l}^0(r)$ 的渐近形式为

$$\begin{aligned} \phi_{klm_l}^0(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \\ &= \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{i(\pi l/2)} - e^{ikr} e^{-i(\pi l/2)}}{2ikr} \end{aligned}$$

可见, $\phi_{klm_l}^0(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 时, 是由出射和入射球面波迭加而成的。二者的振幅仅相差一相因子 $e^{-i\pi l}$ 。

最后我们给出一个常用的公式:

$$\begin{aligned} e^{ikx} &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i(\pi l/2)} j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (7) \end{aligned}$$

利用(7)式及(6)式, e^{ikx} 的渐近形式为

$$e^{ikr} \longrightarrow \sum_l P_l(\cos \theta) \left[\frac{(2l+1)}{2ikr} e^{ikr} - \frac{(2l+1)e^{i\pi l}}{2ikr} e^{-ikr} \right] \quad (8)$$

(2) 将 $f(\theta)$ 向 $P_l(\cos \theta)$ 做展开

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{2ik} P_l(\cos \theta)$$

从而

$$f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \cdot \frac{A_l}{2ikr} e^{ikr} \quad (9)$$

(3) 利用(8)式及(9)式, 可将边界条件(2)式改写为

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \left[\frac{2l+1+A_l}{2ikr} e^{ikr} - \frac{(2l+1)e^{i\pi l}}{2ikr} e^{-ikr} \right] \quad (10)$$

比较(5)式及(10)式, 可得

$$\begin{cases} C_l e^{i(-\pi/2+\eta_l)} = 2l+1+A_l \\ C_l e^{-i(-\pi/2+\eta_l)} = (2l+1)e^{i\pi l} \end{cases}$$

进而得

$$\begin{cases} C_l = (2l+1)e^{i\pi/2} e^{i\eta_l} \\ A_l = (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) \end{cases} \quad (11)$$

利用(11)式, 得散射振幅为

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \frac{(2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)}{2ik} \quad (12)$$

三、截面的计算

根据§1(4)式, 微分散射截面为

$$q(\theta) = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \right|^2 \quad (13)$$

从而弹性散射总截面为

$$Q = \frac{1}{4k^2} \int_{4\pi} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \right|^2 d\Omega$$

由于

$$\int_{4\pi} P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta) d\Omega = \delta_{ll'} \frac{4\pi}{2l+1}$$

故而

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |e^{2i\eta_l} - 1|^2 \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} Q_l \end{aligned} \quad (14)$$

其中

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (15)$$

Q_l 称之为部分有效截面。

由(14)式、(15)式知，散射截面的计算最后归结于计算 η_l —— l 分波的相移。 $l=0$ 时称为s波散射（球形对称）， $l=1$ 时称为p波散射（偶极对称），其它类推。

这种计算截面的方法就是分波法。

四、讨 论

(1) 自由运动的平面波在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为如

$$\frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)}{kr}$$

经过力场作用后，散射波的渐近行为如

$$\frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right)}{kr}$$

说明，由于力场的作用而产生了相移 η_l 。若力场 $V(r) = 0$ ，则 $\eta_l = 0$ 。

当 $V(r) > 0$ ，即为排斥力时，粒子将因斥力而被向外推出，因此发现粒子几率最大值所在之处，将会出现在更远的地方，如图 10.3(a) 所示。这样散射波（用实线表示）的位相 η_l 比自由运动的波（用虚线表示）的位相要早些，故而 $\eta_l < 0$ 。

当 $V(r) < 0$ ，即为吸引力时，粒子将因引力而被向内拉去，因此发现粒子几率最大值所在之处，将会出现在较近的地方，如图 10.3(b) 所示。这样，相位将被推迟，从而 $\eta_l > 0$ 。

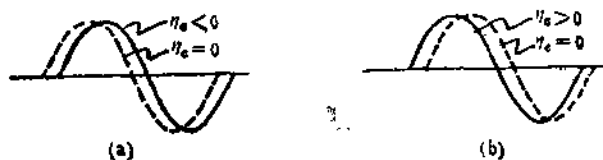


图 10.3

总之，当

$$V(r) \Rightarrow \begin{cases} < 0 \\ > 0 \end{cases}$$

时

$$\eta_l \Rightarrow \begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases} \quad (16)$$

(2) 由(14)式知，欲求出散射截面 Q ，应该求出所有分波的截面 Q_l ，事实上，这一点是做不到的。不过，实际的散射问题一般来说只要计算几个分波的截面就可以了。至于需要计算多少个分波的数据，我们将用半经典图象加以分析。

设相互作用的力程为 a （即 $r \leq a$ 时， $V(r)$ 才显著不为零），

入射粒子的速度为 v ，质量为 m ，瞄准距离为 b 。如图 10.4 所示。

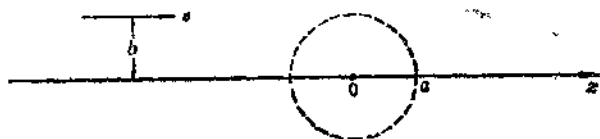


图 10.4

此时角动量的值约为

$$mvb \simeq l\hbar$$

为使入射粒子受到力场的作用，应该要求 $b \leq a$ 。从而 l 的最大值 l_{\max} 为

$$l_{\max} \simeq \frac{mva}{\hbar}$$

即

$$l_{\max} = ka = \frac{2\pi}{\lambda} a \quad (17)$$

因此，一般来说，计算截面 Q 时，只需考虑

$$l \leq \frac{2\pi}{\lambda} a$$

的分波就可以了。如核子：

$$\frac{\lambda}{2\pi} \simeq \frac{4.5}{\sqrt{E(\text{MeV})}} \times 10^{-15} \text{ m}$$

核子间力程为

$$a \simeq 10^{-15} \text{ m}$$

故

$$l_{\max} \simeq \frac{\sqrt{E(\text{MeV})}}{4.5}$$

当 $E < 20 \text{ MeV}$ (低能核子—核子散射) 时

$$l \leq 1$$

因此在低能核子-核子散射时只要计算 s 波与 p 波两个分波就可以了。

自然，能量越高，需要考虑的分波就越多，因此在低能散射时，用分波法更为适宜。

§3 方位势散射

一、势阱散射

散射力场为

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < b \\ 0 & r > b \end{cases} \quad (V_0 > 0)$$

中心力场中径向方程为

$$\frac{d^2}{dr^2}u_l + [k^2 - U(r)]u_l - \frac{l(l+1)}{r^2}u_l = 0$$

其中

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

$$U(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar^2}$$

仅计算 s 波，此时径向方程为

$$u_0'' + (k^2 - U)u_0 = 0 \quad (1)$$

将 $U(r)$ 值代入，得

$$\begin{cases} u_0'' + \alpha^2 u_0 = 0 & r < b \\ u_0'' + k^2 u_0 = 0 & r > b \end{cases} \quad (2)$$

其中

$$\alpha^2 = \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} > 0$$

(2) 式的解为

$$\begin{cases} u_{0\text{内}} = A \sin(\alpha r + \beta'_0) \\ u_{0\text{外}} = B \sin(kr + \beta_0) \end{cases}$$

由 $u_0(0) = 0$ 得 $\beta'_0 = 0$, 从而 $u_{0\text{内}} = A \sin \alpha r$. 由 $u_{0\text{内}}(b) = u_{0\text{外}}(b)$ 得

$$\begin{aligned} A \sin \alpha b &= B \sin(kb + \beta_0) \\ \alpha A \cos \alpha b &= k B \cos(kb + \beta_0) \end{aligned}$$

进而得

$$\operatorname{tg} \alpha b = \frac{\alpha}{k} \operatorname{tg}(kb + \beta_0)$$

从而有

$$\beta_0 = \operatorname{arctg}\left(\frac{k}{\alpha} \operatorname{tg} \alpha b\right) - kb$$

注意到

$$\beta_1 = -\frac{\pi l}{2} + \eta_1$$

因此 s 波的相移 η_0 即为 β_0 , 亦即

$$\eta_0 = \operatorname{arctg}\left(\frac{k}{\alpha} \operatorname{tg} \alpha b\right) - kb \quad (3)$$

当低能散射时 $k \rightarrow 0$, η_0 近似可取为

$$\eta_0 \simeq kb \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha b}{\alpha b} - 1 \right)$$

仅计及 s 波的散射截面为

$$\begin{aligned} Q &\simeq Q_s \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \eta_0 \\ &\simeq \frac{4\pi}{k^2} \eta_0^2 \\ &= 4\pi b^2 \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha b}{\alpha b} - 1 \right)^2 \quad (4) \end{aligned}$$

二、势垒散射

散射力场为

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & r < b \\ 0 & r > b \end{cases} \quad (V_0 > 0)$$

考虑低能散射, $E < V_0$, 且仅计 s 波。

s 波的径向方程为

$$\begin{cases} u_{0\text{内}}''(r) - \alpha^2 u_{0\text{内}}(r) = 0 & r < b \\ u_{0\text{外}}''(r) + k^2 u_{0\text{外}}(r) = 0 & r > b \end{cases}$$

其中

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

$$\alpha^2 = -\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} > 0$$

方程的解为

$$\begin{cases} u_{0\text{内}} = Ae^{\alpha r} + Be^{-\alpha r} & r < b \\ u_{0\text{外}} = C \sin(kr + \beta_0) & r > b \end{cases}$$

由 $u_{0\text{内}}(0) = 0$, 得 $A = -B$, 从而

$$\begin{aligned} u_{0\text{内}} &= A(e^{\alpha r} - e^{-\alpha r}) \\ &= A' \operatorname{sh} \alpha r \end{aligned}$$

由 $u_{0\text{内}}(b) = u_{0\text{外}}(b)$, 得

$$\frac{1}{\alpha} \operatorname{th} \alpha b = \frac{1}{k} \operatorname{tg}(kb + \beta_0)$$

当 $k \rightarrow 0$ 时

$$\eta_0 = \beta_0 = kb \left(\frac{\operatorname{th} \alpha b}{\alpha b} - 1 \right)$$

从而截面为

$$Q \simeq Q_0$$

$$= 4\pi b^2 \left(\frac{\operatorname{th} \alpha b}{\alpha b} - 1 \right)^2 \quad (5)$$

当 $V_0 \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{\operatorname{th} \alpha b}{\alpha b} \rightarrow 0$$

从而

$$Q \simeq 4 \pi b^2 \quad (6)$$

这种情况相当于刚球散射。可见这时的散射截面是几何截面 (πb^2) 的 4 倍。

自然, (5) 式的结果也可以通过简单的数学对应关系, 直接由 (4) 式得到。

§4 玻恩 (Born) 近似法

本节将给出求解弹性散射问题时的另一个近似方法——玻恩近似。

设入射粒子的能量为 E , 入射方向为 z 。我们的问题仍然是求解满足散射边界条件的薛定格方程, 然后再给出截面值。

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = U(r)\psi \quad (1)$$

$$\psi \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} e^{ikz} + f(\theta) \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2)$$

其中

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$U(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar^2}$$

一、用格林 (Green) 函数方法求解 (1) 式

1. 格林函数的定义

凡满足方程

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3)$$

的函数 $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 称之为格林函数 (关于格林函数的定义 还有更一般的形式, (3) 式的定义是一个常用的形式)。

2. 一个定理

凡满足 (3) 式的格林函数必定使

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4)$$

是方程 (1) 式的解。其中 $\phi(\mathbf{r})$ 是齐次方程

$$(\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5)$$

的解。

证明 因为

$$\begin{aligned} & (\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) \\ &= \int (\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \int \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

在这里, 我们利用了 (5) 式及 (3) 式。所以 (4) 式确实是 (1) 式的解。

利用这个定理, 就把求方程 (1) 的解的问题, 归结到求格林函数的问题。

3. 求格林函数 $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$

做 $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 的傅氏变换

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp[i(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\eta}] G(\boldsymbol{\eta}) d\boldsymbol{\eta} \quad (6)$$

将其代入 (3) 式, 得

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int (k^2 - \eta^2) \exp[i(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\eta}] G(\boldsymbol{\eta}) d\boldsymbol{\eta} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

由于

$$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\boldsymbol{\eta} \exp[i(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\eta}]$$

代入上式，两边比较即得

$$G(\eta) = \frac{1}{k^2 - \eta^2} \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{k^2 - \eta^2} \exp[i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\eta}] d\boldsymbol{\eta} \quad (8)$$

为了做(8)式的积分，选 $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 为极轴，则

$$\exp[i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\eta}] = \exp(i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos \theta)$$

$$d\boldsymbol{\eta} = \eta^2 \sin \theta d\eta d\theta d\varphi$$

(8)式中空间角度部分的积分为

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp(i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos \theta) \\ &= \frac{2\pi}{i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\exp(i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \exp(-i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)], \end{aligned}$$

从而

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \frac{\eta}{k^2 - \eta^2} \exp(i\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (9)$$

这个积分具有一级极点

$$k^2 - \eta^2 = -(\eta - k)(\eta + k)$$

选积分线路 C 如图 10.5 所示，则

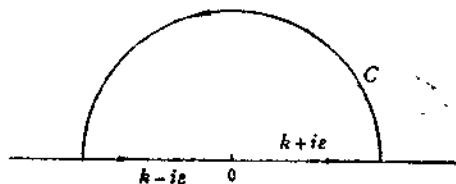


图 10.5

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta d\eta}{k^2 - \eta^2} \exp(i\eta|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -i\pi \exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

从而

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{-\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (10)$$

将(10)式代入(4)式, 且为了能符合边界条件(2)式, 选 $\phi(r) = e^{ikz}$. 这样即得

$$\begin{aligned} \psi(r) &= e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (11) \end{aligned}$$

这是一个关于 $\psi(r)$ 的积分方程。

二、玻恩近似

利用迭代办法, 将(11)式写为

$$\begin{aligned} \psi(r) &= e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{ikz'} d\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{4\pi}\right) \\ &\quad \cdot \int d\mathbf{r}'' \frac{\exp(ik|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} U(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

当入射粒子能量很高时(高能散射), 可把 $V(r)$ 作为微扰处理, 则一级近似时

$$\begin{aligned} \psi(r) &\simeq e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{ikz'} d\mathbf{r}' \quad (12) \end{aligned}$$

(12)式即为一级玻恩近似解。

下面讨论(12)式的渐近形式, 从而找出散射振幅。

实际上, 由于 $V(r)$ 仅在空间的一个小区域中不显著为零, 因此(11)式中的积分仅对空间小区域积分。当 $r \rightarrow \infty$ 时, 有

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^{1/2} \\ &= r \left(1 - \frac{2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2} \right)^{1/2} \\ &\cong r \left(1 - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right) \end{aligned}$$

从而

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{4\pi r} \int \exp \left[i\mathbf{k} \left(z' - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r} \right) \right] U(r') d\mathbf{r}'$$

与边界条件(2)式比较, 得散射振幅为

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp \left[i\mathbf{k} \left(z' - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r} \right) \right] U(r') d\mathbf{r}' \quad (13)$$

下面的问题是计算(13)式中的积分。用 \mathbf{n}_0 表示 z 方向的单位向量, 用 \mathbf{n} 表示散射波出射方向 \mathbf{r} 的单位向量。由于

$$\begin{aligned} z' &= \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}_0 \\ \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r} &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}' \end{aligned}$$

则

$$\mathbf{k} \left(z' - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r} \right) = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}) \cdot \mathbf{r}' \equiv \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}' \quad (14)$$

其中

$$\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})$$

代入(13)式得

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}') U(r') d\mathbf{r}' \quad (15)$$

注意到

$$\begin{aligned} |\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}|^2 &= |\mathbf{n}_0|^2 + |\mathbf{n}|^2 - 2|\mathbf{n}||\mathbf{n}_0|\cos\theta \\ &= 2 - 2\cos\theta = 4\sin^2(\theta/2) \end{aligned}$$

从而 \mathbf{K} 的绝对值为

$$K \equiv |\mathbf{K}| = 2k \sin(\theta/2) \quad (16)$$

将(14)式代入(13)式中，且选 \mathbf{K} 为极轴，则得

$$f(\theta) = -\frac{2m}{K\hbar^2} \int_0^\infty r' V(r') \sin Kr' dr' \quad (17)$$

从而微分散射截面为

$$q(\theta) = \frac{4m^2}{K^2\hbar^4} \left| \int_0^\infty r' V(r') \sin Kr' dr' \right|^2 \quad (18)$$

(18)式即为利用玻恩近似法求得的微分散射截面的一级近似值。

三、库仑散射

散射力场的形式为库仑位

$$V(r) = \frac{a}{r}$$

其中 a 为与电荷相关的量。

将库仑位代入(15)式，积分得

$$\begin{aligned} f(\theta) &= -\frac{ma}{2\pi\hbar^2} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \frac{1}{r'} d\mathbf{r}' \\ &= -\frac{ma}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{4\pi}{K^2} \\ &= -\frac{2ma}{K^2\hbar^2} = -\frac{ma}{2k^2\hbar^2 \sin^2(\theta/2)} \end{aligned} \quad (19)$$

利用(19)式，得微分散射截面为

$$\begin{aligned} q(\theta) &= \frac{m^2 a^2}{4\hbar^4 k^4 \sin^4(\theta/2)} \\ &= \frac{a^2}{4m^2 v^4 \sin^4(\theta/2)} \end{aligned} \quad (20)$$

(20)式即为著名的卢瑟福散射公式。 $q(\theta)$ 的值主要集中在小角

度附近。

§5 质心坐标系和实验室坐标系

散射问题的理论处理，自然以选择质心坐标系最为适宜。但是实验测量却是在实验室坐标系中进行的。所谓实验室坐标系，是指固定在实验室中的坐标系。为了能够对实验测量结果和理论计算结果加以比较，有必要建立质心坐标系和实验室坐标系之间的关系。在本节，首先给出散射角 θ 之间的关系，其次给出截面之间的关系，最后给出能量之间的关系。

一、散射角 θ 之间的关系

设入射粒子和靶粒子的质量分别为 m_1 和 m_2 。在实验室坐标系中，入射粒子以速度 v 沿 z 轴入射，而靶粒子静止不动。在碰撞之后，入射粒子以速度 v_1 沿散射角为 θ_1 的方向出射，而靶粒子则以速度 v_2 沿散射角为 θ_2 的方向出射。

在实验室坐标系中，质心的运动速度为

$$v_C = \frac{m_1 v}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

在实验室坐标系中的图示见图 10.6(a)。

在质心坐标系中，入射粒子在碰撞前的速度为

$$\begin{aligned} v'_1 &= v - v_C \\ &= \frac{m_2 v}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (2)$$

靶粒子在碰撞前的速度为

$$\begin{aligned} v'_2 &= -v_C \\ &= -\frac{m_1 v}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (3)$$

两个粒子在发生碰撞后，入射粒子将沿着散射角为 θ 的方向出

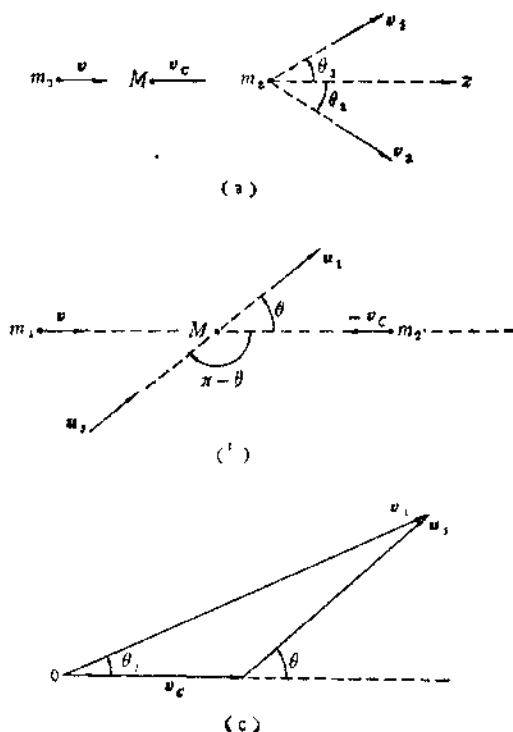


图 10.6

射，且出射速度为 u_1 。由于我们仅讨论弹性散射，因此碰撞前后，速度的大小不变，即

$$|u_1| = |v_1|$$

又由动量守恒可知，靶粒子将沿 $(\pi - \theta)$ 的方向出射，出射速度为 u_2 ，同样有

$$|u_2| = |v_2|$$

在质心坐标系中的图示见图 10.6(b)。

在质心坐标系中，沿 θ 角散射的粒子的速度 u_1 与质心速度 v_c 合成而为在实验室坐标系中的速度 v_1 ，如图 10.6(c) 所示。由此得

$$\begin{cases} v_1 \cos \theta_1 = v_c + u_1 \cos \theta \\ v_1 \sin \theta_1 = u_1 \sin \theta \end{cases} \quad (4)$$

类似地有

$$\begin{cases} v_2 \cos \theta_2 = v_c + u_2 \cos(\pi - \theta) \\ v_2 \sin \theta_2 = u_2 \sin(\pi - \theta) \end{cases} \quad (5)$$

由(4)式得

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + v_c/u_1}$$

利用(1)式及(2)式进而得

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + m_1/m_2} \quad (6)$$

由(5)式, 且利用(1)式及(3)式, 可得

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \theta_2 &= \frac{\sin(\pi - \theta)}{\cos(\pi - \theta) + 1} \\ &= \operatorname{tg} \left(\frac{\pi - \theta}{2} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

令

$$\gamma = \frac{v_c}{u_1} = \frac{m_1}{m_2} \quad (8)$$

则在质心坐标系和实验室坐标系中, 散射角之间的关系为

$$\begin{cases} \operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \gamma} \\ \theta_2 = \frac{\pi - \theta}{2} \\ \gamma = \frac{m_1}{m_2} \end{cases} \quad (9)$$

特别地, 当 $m_1 = m_2$ 时, 由(9)式可得

$$\theta_1 = \frac{\theta}{2}$$

$$\theta_2 = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$$

说明质量相等的两个散射粒子将成直角出射($\theta_1 \leq \pi/2$, $\theta_2 \leq \pi/2$)。

二、截面之间的关系

由§1(1)式可知,微分截面 $q(\theta, \varphi)$ 由 dN/N 定义,而 N/N 与坐标系的选择无关,因此有

$$q(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 = q(\theta, \varphi) d\Omega \quad (10)$$

其中

$$d\Omega_1 = \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$$

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

由(9)式有

$$\cos \theta_1 = \frac{\cos \theta + \gamma}{(\gamma^2 + 2\gamma \cos \theta + 1)^{1/2}}$$

将其微分整理得

$$\sin \theta_1 d\theta_1 = \sin \theta d\theta \cdot \frac{1 + \gamma \cos \theta}{(\gamma^2 + 2\gamma \cos \theta + 1)^{3/2}} \quad (11)$$

且由 $\varphi_1 = \varphi$ 知

$$d\varphi_1 = d\varphi \quad (12)$$

将(11)式及(12)式代入(10)式得

$$q(\theta_1, \varphi_1) = \frac{(\gamma^2 + 2\gamma \cos \theta + 1)^{3/2}}{|1 + \gamma \cos \theta|} q(\theta, \varphi) \quad (13)$$

$$q(\theta_1, \varphi_1) = \frac{(m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos \theta)^{3/2}}{m_2^2 |m_2 + m_1 \cos \theta|} q(\theta, \varphi) \quad (14)$$

(13)式或(14)式就是在实验室坐标系和质心坐标系中微分截面的关系。

特别地,当 $m_1 = m_2$ 时,有

$$q(\theta_1, \varphi_1) = 4 \cos(\theta/2) \cdot q(\theta, \varphi)$$

当 $m_2 \gg m_1$ 时, $\gamma \simeq 0$, 则

$$q(\theta_1, \varphi_1) = q(\theta, \varphi)$$

这时, 质心近似地取在 m_2 粒子所在处。这样, 实验室坐标系和质心坐标系合二而一。

三、能量之间的关系

在实验室坐标系中, 靶粒子不动, 入射粒子的能量为

$$E_{LA} = \frac{1}{2} m_1 v^2 \quad (15)$$

在质心坐标系中, 入射粒子和靶粒子的总能量为

$$E_{MC} = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2$$

利用(2)及(3)式, 可得

$$E_{MC} = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (16)$$

其中 μ 为折合质量。利用(15)式及(16)式, 即得

$$E_{LA} = (1 + \gamma) E_{MC} \quad (17)$$

或

$$E_{MC} = \frac{1}{1 + \gamma} E_{LA} \quad (18)$$

(17)式或(18)式即为在两个坐标系中能量的关系式。特别地, 当 $\gamma = 1$ ($m_1 = m_2$) 时

$$E_{MC} = \frac{1}{2} E_{LA}$$

小 结

讨论的中心问题是如何在质心坐标系中, 利用分波法和玻恩近似法计算弹性散射的角分布。分波法较适用于低能散射的情况, 玻恩近似法较适用于高能散射的情况。

II

§1 分波法及举例

一、散射问题归结求解

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \\ \psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i k r} + f(\theta) \frac{e^{i k r}}{r} \end{cases}$$

所谓分波法，实质上是把入射平面波按球面波分解，从而使对平面波的散射问题，转化为各 l 分波的散射问题。散射的情况就表现在散射振幅 $f(\theta)$ 上，或者说，表现在第 l 个分波的相移 η_l 上。

二、用分波法计算截面的公式

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{i \eta_l} \sin \eta_l \quad (1)$$

$$q(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad (2)$$

$$Q = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (3)$$

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (4)$$

三、用分波法解题的基本步骤

1. 利用判据 $l \leq ka$ 来确定要计算的分波。
2. 依题建立和求解相应的径向方程，当作用半径明确时，问题归结为：

- (1) 分别求解内区、外区的径向方程

$$\begin{cases} \nabla^2 u_{\text{外}}(r) + [k^2 - V_{\text{外}}(r)]u_{\text{外}}(r) = 0 & r > a \\ \nabla^2 u_{\text{内}}(r) + [k^2 - V_{\text{内}}(r)]u_{\text{内}}(r) = 0 & r \leq a \\ u_{\text{内}}(r)|_{r=0} = 0 \end{cases}$$

其中 $V(r) = \frac{2m}{\hbar^2} U(r)$, $U(r)$ 为散射势。

(2) 利用内区、外区波函数的对数导数连续的条件

$$\left. \frac{u'_{\text{外}}}{u_{\text{外}}} \right|_{r=a} = \left. \frac{u'_{\text{内}}}{u_{\text{内}}} \right|_{r=a}$$

定解。

3. 寻找 $f(\theta)$ 或 η_l 。

(1) 将外区波函数与散射边界条件比较, 可以求出 $f(\theta)$;

(2) 将外区波函数与外区的一般解形式

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{1}{2} l \pi + \eta_l \right)$$

进行比较, 可以求出 η_l 。

也可以将所得外区波函数与入射波的渐近表达式

$$e^{ikx} \sim \frac{1}{2ik} \left[\frac{e^{i(kr - \pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr - \pi/2)}}{r} \right]$$

比较求 η_l 。其位相之差即为第 l 个分波的相移 η_l 。

4. 用公式求出各种截面。

例 1 对于低能中子-质子散射, 设其假想作用势为

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \sigma_1 \cdot \sigma_2 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

若只考虑弹性散射, 且只计及 S 分波, 试计算其散射截面。

σ_1, σ_2 分别为中子、质子的泡利矩阵, V_0, a 为大于零的常数。

解 依题归结为求解下列方程

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, s_z) = E \psi(r, s_z) & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} & (2) \end{cases}$$

其中 μ 为折合质量, k 为波数.

注意到哈密顿量可按空间坐标和自旋分离变量, 若取 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, S^2, S_z\}$ 为完整力学数量组, 则

$$\psi(r, s_z) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) |sm_s\rangle$$

其中 $|sm_s\rangle$ 是总自旋算符的本征函数, 其解是已知的, 再注意到

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = \frac{2}{\hbar^2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2)$$

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 |00\rangle = -3|00\rangle \quad (3)$$

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 |1m_s\rangle = |1m_s\rangle \quad (m_s = 1, 0, -1)$$

将 (2) 代入 (1) 且注意 (3), 可见 s 的取值不同, 情况将不同, 下面分别进行讨论.

$s = 0$ 时有

$$\begin{cases} u'' + k_1^2 u = 0 & r \leq a \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} u'' + k^2 u = 0 & r > a \end{cases} \quad (5)$$

其中

$$k^2 = 2\mu E / \hbar^2, \quad k_1^2 = 2\mu(E + 3V_0) / \hbar^2$$

得解

$$\begin{cases} u_{\text{内}} = A \sin(k_1 r + \delta_1) & r \leq a \\ u_{\text{外}} = B \sin(kr + \delta_2) & r > a \end{cases}$$

由于当 $r \rightarrow 0$ 时 $u_{\text{内}} \rightarrow 0$, 所以 δ_1 取为 0. 再利用 $r = a$ 处波函数的对数导数连续, 有

$$\text{tg } k_1 a = \frac{k_1}{k} \text{tg}(ka + \delta_2)$$

$$\delta_2 = \arctg \left[\frac{k}{k_1} \text{tg } k_1 a - ka \right] \quad (6)$$

从而得外区径向波函数

$$R(r) = B \frac{\sin(kr + \delta_2)}{r} \quad (7)$$

其中 δ_2 如 (6) 式所示。

改写 (7) 式

$$R(r) = \frac{B}{2i} \left[\frac{e^{i(kr + \delta_2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr + \delta_2)}}{r} \right]$$

与入射波渐近表达式

$$e^{ikz} \sim \frac{1}{2ik} \left[\frac{e^{i(kr - \pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr - \pi/2)}}{r} \right]$$

比较可知当 $l = 0$ 时, δ_2 即为 s 分波的相移 η_0 。从而得

$$\begin{aligned} (Q_0)_{s=0} &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_2 \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \left[\arctg \left(\frac{k}{k_1} \operatorname{tg} k_1 a - ka \right) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

$s = 1$ 时有

$$\begin{cases} u'' + k_2^2 u = 0 & r \leq a \\ u'' + k^2 u = 0 & r > a \end{cases}$$

其中 $k_2^2 = 2\mu(E - V_0)/\hbar^2$ 。解得

$$\begin{cases} u_{\text{内}} = C \sin(k_2 r + \delta_3) & r \leq a \\ u_{\text{外}} = D \sin(kr + \delta_4) & r > a \end{cases}$$

与 $s = 0$ 时相同的讨论得

$$\begin{aligned} \delta_4 &= \arctg \left[\frac{k}{k_2} \operatorname{tg} k_2 a - ka \right] \\ (Q_0)_{s=1} &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_4 \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \left[\arctg \left(\frac{k}{k_2} \operatorname{tg} k_2 a - ka \right) \right] \quad (9) \end{aligned}$$

在无极化的情况下, 两粒子的自旋态有 $3/4$ 的几率处于三重态, $1/4$ 的几率处于单态。现在中子和质子均未极化, 所以体系的有效散射截面应为

$$Q_0 = -\frac{3}{4} (Q_0)_{r=1} + \frac{1}{4} (Q_0)_{r=0}$$

例2 一粒子质量为 m , 受到中心场

$$V(r) = \frac{2\hbar^2}{mr^2}$$

的散射, 求 s 波和 p 波的相移.

解 依题可给出 l 分波的径向方程为

$$-\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{4}{r} \right] R(r) = 0 \quad (1)$$

令 $\rho = kr$, (1) 式变为

$$-\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{4}{\rho} \right] R(\rho) = 0 \quad (2)$$

取变换

$$R(\rho) = W(\rho) / \sqrt{\rho}$$

从而 (2) 式变为

$$-\frac{d^2 W}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dW}{d\rho} + \left[1 - \frac{\nu^2}{\rho^2} \right] W(\rho) = 0 \quad (3)$$

其中

$$\nu^2 = \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + 4$$

(3) 式是熟知的 ν 阶贝塞尔方程, 具有两个线性独立的解 $J_\nu(\rho)$, $J_{-\nu}(\rho)$. 由有限条件的要求, 后者应舍去. 再由贝塞尔函数的渐近性质有

$$J_\nu(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \sin \left[\rho - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \right] \quad (4)$$

$$R(\rho) = \frac{1}{\rho} \sin \left[\rho - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \right] \quad (5)$$

$$R(r) = \frac{1}{kr} \sin \left[kr - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \right] \quad (6)$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时, 方程(1)解的形式为

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right) \quad (7)$$

比较(6)式和(7)式得第 l 个分波的相移为

$$\begin{aligned} \eta_l = \delta_l &= \frac{1}{2}l\pi - \nu \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \\ &= \left(l - \nu + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} \\ &= \left[\left(l + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + 4}\right] \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

对于 s 分波, $l = 0$, 有

$$\eta_0 = \left[1 - \sqrt{17}\right] \frac{\pi}{4}$$

对于 p 分波, $l = 1$, 有

$$\eta_1 = -\frac{\pi}{2}$$

§2 玻恩近似法及其举例

散射问题归结为求解

方程

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = V(r) \psi \quad (1)$$

在粒子动能很大的情况下, 方程一般解的形式为

$$\psi = e^{ikz} + u(r) \quad (2)$$

一级玻恩近似解为

$$u(r) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{V(r') e^{ikz'} \exp(ik|r-r'|)}{|r-r'|} d\tau' \quad (3)$$

显然当 $|u(r)| \ll |e^{ikz}|$, 即 $|u(r)| \ll 1$ 时一级近似就足够精确

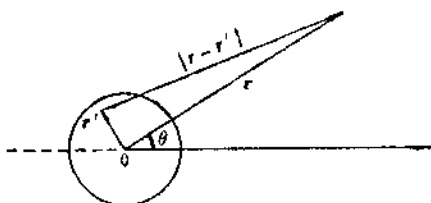


图 10.7

了。为此作如下的估计：

就 $r=0$ 、势场为中心力场进行讨论。由(3)有

$$\begin{aligned} |u(0)| &= \frac{1}{4\pi} \left| \iint \frac{V(r') e^{i k r' (1 + \cos \theta)}}{r'} dr' \right| \\ &= \frac{1}{2} \left| \int_0^\infty \int_0^\pi e^{i k r' (1 + \cos \theta)} V(r') r' dr' \sin \theta d\theta \right| \\ &= \frac{1}{2k} \left| \int_0^\infty (e^{2 i k r'} - 1) V(r') dr' \right| \quad (4) \end{aligned}$$

再进一步假设势场为球方势垒

$$V(r) = \begin{cases} \frac{2\mu}{\hbar^2} V_0 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (5)$$

则得

$$\begin{aligned} |u(0)| &= \frac{1}{2k} \frac{2\mu}{\hbar^2} V_0 \left| \int_0^a (e^{2 i k r'} - 1) dr' \right| \\ &= \frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} |e^{2 i k a} - 2 i k a - 1| \\ &= \frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} [(\cos 2 k a - 1)^2 \\ &\quad + (\sin 2 k a - 2 k a)^2]^{1/2} \quad (6) \end{aligned}$$

令 $\alpha = 2 k a$ ，上式可表为

$$|u(0)| = \frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} [\alpha^2 - 2 \alpha \sin \alpha + 2 - 2 \cos \alpha]^{1/2} \quad (7)$$

讨论：

(1) 当入射粒子能量很低

$$\alpha \ll 1, \quad \sin \alpha \approx \alpha$$

$$\cos \alpha \approx (1 - \alpha^2)^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2} \alpha^2 - \frac{1}{8} \alpha^4$$

则玻恩近似条件可表为

$$\frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} \left[\alpha^2 - 2 \alpha^2 + 2 - 2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^4}{8} \right) \right]^{1/2} \ll 1$$

則

$$\frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} \cdot \frac{\alpha^2}{2} \ll 1$$

进而

$$\frac{\mu V_0}{\hbar^2} \cdot \alpha^2 \ll 1 \quad (8)$$

这说明在低能情况下，只当势场很弱、作用力程特别短时，玻恩近似公式才好用。

(2) 当入射粒子能量很高，可有

$$\frac{\mu V_0}{2 \hbar^2 k^2} \alpha = \frac{V_0 a}{\hbar v} \ll 1$$

其中 $v = \frac{\hbar k}{\mu}$ 。

这说明，当入射能量很高时，即使势场不很弱，力程也不短，玻恩近似也是足够精确的，且入射能量越高，玻恩近似法越精确。

例 粒子受到势场

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2}{r} - \frac{r}{b} & r < a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

的散射，试用玻恩近似法求微分散射截面。式中 $b = \frac{a^2}{Ze^2}$ 。

$$\text{解} \quad f(\theta) = -\frac{2\mu}{K\hbar^2} \int_0^\infty r V(r) \sin Kr \, dr \quad (1)$$

将 $V(r)$ 代入得

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{K\hbar^2} \int_0^a r \sin Kr \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{r}{b} \right) dr$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{2\mu}{K\hbar^2} \int_0^a Z e^2 \sin Kr \, dr \\
&\quad + \frac{2\mu}{K\hbar^2 b} \int_0^a r^2 \sin Kr \, dr \quad (2)
\end{aligned}$$

计算式中积分：

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int_0^a \sin Kr \, dr = \frac{1}{K} (1 - \cos Ka) \\
I_2 &= \int_0^a r^2 \sin Kr \, dr \\
&= -\frac{1}{K} \int_0^a r^2 d(\cos Kr) \\
&= \left(\frac{2}{K^3} - \frac{a^2}{K} \right) \cos Ka + \frac{2a}{K^2} \sin Ka - \frac{2}{K^3}
\end{aligned}$$

将 I_1 和 I_2 代入 (2) 式得

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= \frac{2\mu Z e^2}{K^2 \hbar^2} (\cos Ka - 1) + \frac{2\mu}{K\hbar^2 b} \left[\left(\frac{2}{K^3} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{a^2}{K} \right) \cos Ka + \frac{2a}{K^2} \sin Ka - \frac{2}{K^3} \right]
\end{aligned}$$

将 b 的值代入并整理得

$$\begin{aligned}
f(\theta) &= \frac{4\mu Z e^2}{K^4 \hbar^2 a^2} \cos Ka + \frac{4\mu Z e^2}{K^3 \hbar^2 a} \sin Ka \\
&\quad - \frac{2\mu Z e^2}{K^4 \hbar^2 a^2} [K^2 a^2 + 2] \\
&= \frac{4\mu Z e^2}{K^4 \hbar^2 a^2} \left[\cos Ka + a K \sin Ka - \left(\frac{K^2 a^2}{2} + 1 \right) \right]
\end{aligned}$$

微分散射截面

$$\begin{aligned}
q(\theta) &= |f(\theta)|^2 \\
&= \frac{16\mu^2 Z^2 e^4}{K^8 \hbar^4 a^4} \left[\cos Ka + a K \sin Ka - \left(\frac{K^2 a^2}{2} + 1 \right) \right]^2
\end{aligned}$$

式中 $K = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ (k 为入射粒子波数, θ 为散射角)。

习 题

1. 一个自旋为零的粒子, 沿 z 方向运动, 被一具有有限力程的中心势所散射。

(1) 对低能散射, 若计算到 p 波, 求微分散射截面的最大值。

(2) 设 Q 为散射总截面, 求证

$$Q = \frac{4\pi}{k} I_{\infty}[f(\theta=0)]$$

(k 为波数, $f(\theta)$ 为散射振幅, $I_{\infty}[f(\theta)]$ 表 $f(\theta)$ 虚部)。

2. 粒子受到势能为 $V(r) = \frac{a}{r^4}$ 的场散射, 求 s 分波的微分散射截面。

3. 在计及 $l=0, 1, 2$ 分波的情况下, 给出截面与散射角依赖关系的一般表示式。

4. 质量为 m 、能量为 E 的粒子, 受到球对称势

$$V(r) = \frac{\hbar^2 V_0}{2ma} \delta(r-a)$$

的散射。式中 V_0, a 均为大于零的常数。

(1) 在能量很低的情况下, 计算 l 分波的相移和相应的散射截面。

(2) 在高能非相对论的情况下, 计算微分散射截面。

5. 只考虑 s 分波, 试求慢中子受到势场

$$V(r) = \frac{\alpha}{r^4}$$

的散射时的散射截面。

6. 用玻恩近似法, 求在下列势场中的微分散射截面:

$$(1) \quad V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

$$(2) \quad V(r) = V_0 e^{-\alpha r^2}$$

$$(3) \quad V(r) = V_0 \frac{e^{-\alpha r}}{r}$$

$$(4) \quad V(r) = V_0 e^{-\alpha r}$$

$$(5) \quad V(r) = \frac{\alpha}{r^2}$$

式中 α 为大于零的常数。

7. 用玻恩近似法计算粒子对 $V(r) = V_0 \delta(r)$ ($V_0 > 0$) 的散射截面。

8. 考虑中子束对双原子分子 H_2 的散射。中子沿 z 轴入射，两个氢原子位于 $x = \pm a$ 处。只考虑中子与氢原子核（即质子）的作用，因为是短程力，作用位可表为

$$V(r) = -V_0 [\delta(x-a)\delta(y)\delta(z) + \delta(x+a)\delta(y)\delta(z)]$$

不考虑反冲，试用玻恩近似法计算散射振幅及微分截面。

第十一章 多体体系及多电子原子

I

所谓多体体系,是指由 $N \geq 2$ 个微观粒子构成的体系。如 ^{103}Ir (铱),就是由 103 个电子和铱核构成的多体体系。

我们将把单体问题的量子力学基本原则直接推广到 N 体问题上,亦即,单体理论中的物理解释和数学形式对于多体也是适用的。大量的实验资料证实了这种推广的正确性。

多体体系的波函数,具有 $4N$ 维自由度

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t)$$

其中

$$q_i = (x_i, y_i, z_i, s_i), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

描述物理量的线性厄米算符一般地自然也应与 q_i ($i = 1, 2, \dots, N$) 相关。同样,基本运动方程及其它相关的物理量关系式均应在 $4N$ 维空间写出。如薛定格方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t) \\ = \hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t) \end{aligned}$$

又如定态薛定格方程

$$\begin{aligned} \hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N) \psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ = E \psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N) \end{aligned}$$

但是多体体系除了有与单体体系的共同特性外,还有它自己作为“多体”的特性,这个特性将作为量子理论体系中最后一个原理——“全同性原理”给出。

§1 全同性原理

一、全同粒子和全同粒子体系

质量、电荷、自旋等固有属性完全相同的粒子，称为全同粒子。它们在相同的条件下有着相同的行为和状态。

由多个全同粒子组成的体系称为全同粒子体系。本章仅就全同粒子体系讨论之。对全同粒子体系性质的研究，具有广泛的实践意义。如原子虽然是一个由电子、质子、中子构成的非全同粒子体系，但可以近似地认为原子核相对电子是不动的，因此就可以把原子的内部运动归结为核外 Z 个电子的运动（ Z 为原子序数），这样，多电子原子就是一个由 Z 个电子构成的全同粒子体系。

二、全同粒子体系哈密顿算符 \hat{H} 的特点

由于每个粒子的质量相同，因此 \hat{H} 的动能算符部分是 N 个形式相同的单粒子动能算符之和；又由于全同粒子在同一力场中的行为相同，因此每个粒子的位能算符形式相同，设为 $U(q_i)$ ； N 个粒子之间的相互作用如仅考虑二体力的话，则为 $W(q_i, q_j, t)$ ，因此全同粒子体系 \hat{H} 的表达式为

$$\begin{aligned} \hat{H}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N; t) \\ = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(q_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N W(q_i, q_j, t) \quad (1) \end{aligned}$$

由(1)式可以明显看出，交换体系中任意一对粒子（或等价地说，交换任意一对坐标）， \hat{H} 不变。为了在数学上表示 \hat{H} 的这种对称性，我们引进置换算符 \hat{P}_{ij} 。

对任意函数 $f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$ ，若总有

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

$$= f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

则 \hat{P}_{ij} 称为置换算符。显然，它是线性算符。

设 $\Psi(q_1, \dots, q_1, \dots, q_i, \dots, q_N; t)$ 是任意波函数，以 \hat{P}_{ij}, \hat{H} 从左边作用其上且考虑 \hat{H} 的交换对称性，得

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ij} \hat{H}(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots) \Psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots; t) \\ &= \hat{H}(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \Psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots; t) \\ &= \hat{H}(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) \Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots; t) \\ &= \hat{H}(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots) \hat{P}_{ij} \Psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots; t) \end{aligned}$$

(这里再次利用了 \hat{P}_{ij} 的定义)。由于 Ψ 的任意性，由上式立即可得

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

即

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (2)$$

(2) 式说明，全同粒子体系的哈密顿算符与置换算符对易。它即是全同粒子体系 \hat{H} 交换对称性的数学表达式。

三、全同性原理

全同性原理的内容是：全同粒子体系的波函数 $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N; t)$ 不仅必须满足薛定格方程，同时还应满足置换算符的本征方程。

这个结论作为一条基本原理出现在量子力学的基本理论构架之中。

下面将分三个步骤加以讨论分析。

(1) 设 $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N; t)$ 是 N 个全同粒子体系的一个在给定物理条件下的可能的状态波函数，因此它必须满足薛定格方程

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N; t) \\ &= \hat{H}(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N; t) \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N; t) \end{aligned}$$

以置换算符 \hat{P}_{ij} 从左边，用到上式两侧，且注意到(2)式有

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_{ij} \Psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots; t) \\ &= \hat{H}(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) \hat{P}_{ij} \Psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots; t) \end{aligned}$$

由此可以看出

$$\begin{aligned} \Psi'(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots; t) &\equiv \hat{P}_{ij} \Psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots; t) \\ &= \Psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots; t) \end{aligned}$$

也是体系的一个可能实现的状态波函数。故而有结论： Ψ 和 Ψ' 都是描述在相同物理条件下体系状态的波函数。两者的差异仅在于交换了一对坐标。

那么， Ψ 和 Ψ' 是否描述同一状态呢？为此让我们做第二步的讨论。

(2) 全同粒子的不可分辨性（或不可区分性）。为了论述简单，仅以两个粒子的体系为例。

我们要问：有没有办法，能够在体系运动的过程中，明确地区分出哪一个电子是最初标记的第一个电子，哪个电子是第二个电子？为了做到这种区分，只能有两个途径：

其一，通过粒子的固有属性加以区别。但对全同粒子来说，固有属性全同，因此无法区分。

其二，通过单个粒子的运动状态加以区别。在经典理论中，这一点在原则上总是可以做到的。人们总可以在时间的过程中，紧紧追随着它们各自的轨道去识别第1个和第2个粒子。但这种沿着轨道“追踪”粒子的办法，对微观粒子已失去了意义。因为微观粒子无轨道可言。即使在 t_0 时刻，确实可以确定粒子1在 x_1 点，粒子2在 x_2 点，它们分别用两个波函数描述之，但在 $t > t_0$ 时，这两个波函数将发生重叠，在重叠的区域内，即有发现粒子1的几率又有发现粒子2的几率，因此通过粒子在空间的位置来区分粒子是办不到的。同样，试图通过粒子的其它物理量（如动量、能量）也是无法区分粒子的。

总之，全同粒子具有不可分辨性。

令 $\Psi(q_1, q_2, t)$ 是两个全同粒子体系的波函数，则 $\Psi'(q_1, q_2; t) = \Psi(q_2, q_1; t)$ 也是该体系可以实现的态。

$\Psi(q_1, q_2; t)$ 描述的是两个粒子构成的体系作为整体的状态，它不能回答每个单粒子处于什么样的状态，就是说，无法指明哪个粒子处于 q_1 ，哪个粒子处于 q_2 ，只能说有一个粒子处于 q_1 ，有一个粒子处于 q_2 。 $\Psi(q_2, q_1; t)$ 也是描述整体的状态，也是无法指明哪个粒子处于 q_1 ，哪个粒子处于 q_2 。因此，我们可以假定，交换一对粒子并不引起任何物理效应，并不引起体系整体状态的改变，从而 $\Psi(q_1, q_2; t)$ 和 $\Psi(q_2, q_1; t)$ 描述的是同一状态。

上述讨论完全适合于 N 个全同粒子体系 ($N > 2$)。这样我们就可以给出一个基本原理——全同性原理：

全同粒子体系的状态在任意两个粒子相互交换时不改变。

(3) 全同性原理的数学表达式。

由于 $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N; t)$ 与 $\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N; t)$ 描述的是同一状态，因此它们之间只能相差一常数因子 λ ，即

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N; t) \\ = \lambda\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N; t) \\ i, j = 1, 2, \dots, N (i \neq j) \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式即为 \hat{P}_{ij} 的本征方程，亦即：全同粒子体系可实现的状态不仅满足薛定格方程，也应满足 \hat{P}_{ij} 的本征方程。

四、对称及反对称波函数

将 \hat{P}_{ij} 作用到 (3) 式两边

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots; t) = \lambda\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots; t)$$

利用

$$\hat{p}_i, \hat{p}_i = I$$

及(3)式得

$$\begin{aligned} & \Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots, t) \\ &= \lambda \cdot \lambda \Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots, t) \end{aligned}$$

从而

$$\lambda^2 = 1 \quad \lambda = \pm 1$$

Symmetry

对应本征值 $\lambda = +1$ 的波函数记为 Ψ_s , 在交换一对粒子时, Ψ_s 不变, 称 Ψ_s 为对称波函数。对应本征值 $\lambda = -1$ 的波函数记为 Ψ_A 。在交换一对粒子时, Ψ_A 改变一符号, 称 Ψ_A 为反对称波函数。

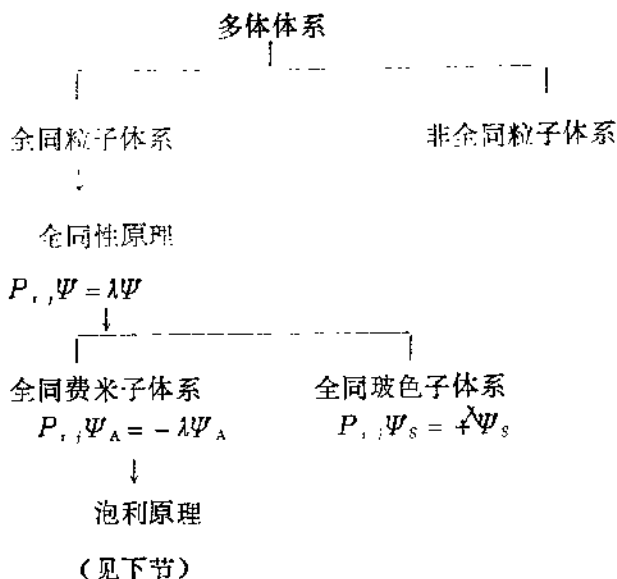
可以证明, Ψ 对于所有粒子对的交换, 或者全为对称的, 或者全为反对称的, 而且这种对称性不随时间改变。这样全同粒子体系的波函数就被整齐地划分为两类: 用 Ψ_s 描述的全同粒子体系和用 Ψ_A 描述的全同粒子体系。前者称为玻色子 (Bose) 体系, 后者称为费米子 (Fermi) 体系。

Fermion

Boson

实验证明, 凡由自旋量子数为整数的粒子组成的全同粒子体系是玻色子体系, 这样的粒子叫玻色子, 如光子 ($s=1$), π 介子, K 介子 ($s=0$) 等等。凡自旋量子数为半整数的粒子组成的全同粒子体系是费米子体系, 这样的粒子叫费米子, 如电子、质子、中子 ($s=1/2$) 等等。

至此, 可将多体体系加以分类, 如下:



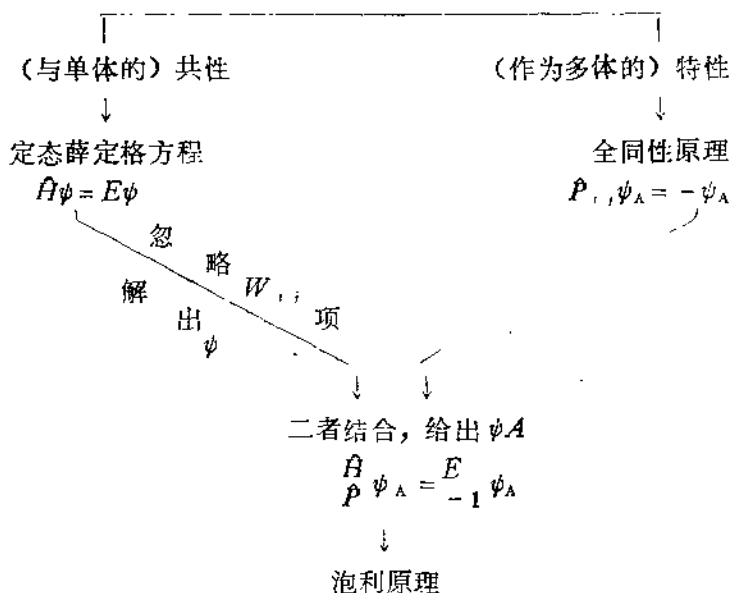
§2 泡利不相容原理

从本节开始，我们将主要讨论全同费米子体系。

早在量子力学建立之前，人们就从大量的实验资料中，总结出了泡利原理的最早条文。作为一个经验的总结，人们把它称之为“原理”。但在量子力学产生之后，人们发现，这个“原理”实际上只是量子力学理论结构中的一个直接的推断，因此应该是个“定理”。但我们仍然延用历史上的习惯，而称它为泡利原理。

本节将用量子力学的方法推导泡利原理。推导的基本思路如下表示之。

全同费米子体系



一、全同费米子体系的定态问题解

为论述简单, 不失一般性地考虑由两个全同费米子构成的体系, 它们的坐标分别为 q_1, q_2 。体系的能量算符形式为

$$\begin{aligned} \hat{H}(q_1, q_2) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + U(q_1) + U(q_2) \\ &\quad + W(q_1, q_2) \\ &= \sum_{i=1}^2 \hat{H}(q_i) + W(q_1, q_2) \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$\hat{H}(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U(q_i)$$

定态薛定格方程为

$$\hat{H}(q_1, q_2)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad (2)$$

一般来说, (2)式无法严格求解。在下面的讨论中, 我们将略去 $W(q_1, q_2)$ 项 (这种“忽略”是允许的吗? 事实上, 在某些情况下, $W(q_1, q_2)$ 是很重要的, 不容许完全忽略。因此本节的做法是否合宜? 这个问题将留待下节讨论)。这时 $\hat{H}(q_1, q_2)$ 就可以写成单粒能量算符之和, 记为

$$\hat{H}_0(q_1, q_2) = \sum_{i=1}^2 \hat{H}(q_i) \quad (3)$$

\hat{H}_0 的本征方程为

$$\hat{H}_0(q_1, q_2)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad (4)$$

(4)式具有分离变量解

$$\psi(q_1, q_2) = \phi(q_1)\phi(q_2) \quad (5)$$

其中 $\phi(q_i)$ 满足单粒子方程

$$\hat{H}(q_i)\phi(q_i) = \epsilon\phi(q_i) \quad i=1, 2 \quad (6)$$

(6)式的解在单体问题中就已解决。设其本征值为 ϵ_α , 本征函数为 $\phi_\alpha(q)$, $\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha$ 表示包括 $\hat{H}(q)$ 在内的完整力学数量组的量子数集合, 如对电子而言, $\alpha = nlm, m$, (或 $\alpha = nljm_j$)。一般来说, ϵ_α 仅与 (nl) 有关。当 (nl) 相同, 而 (m, m_s)

(或 (jm_j))不同时, 相应的 ϵ_α 应理解为相等的。这样, 可以同时概括了退化的情况。

取(6)式的解为

$$\hat{H}_0(q_1)\phi(q_1) = \epsilon'\phi(q_1)$$

$$\hat{H}_0(q_2)\phi(q_2) = \epsilon''\phi(q_2)$$

设

$$\begin{cases} \epsilon' = \epsilon_{\alpha_1}, & \epsilon'' = \epsilon_{\alpha_2} \\ \phi(q_1) = \phi_{\alpha_1}(q_1), & \phi(q_2) = \phi_{\alpha_2}(q_2) \end{cases} \quad (7)$$

以及

$$\begin{cases} \varepsilon' = \varepsilon_{\alpha_2}, & \varepsilon'' = \varepsilon_{\alpha_1} \\ \phi(q_1) = \phi_{\alpha_2}(q_1), & \phi(q_2) = \phi_{\alpha_1}(q_1) \end{cases} \quad (8)$$

从而(4)式具有特解:

对应(7)式有

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} \\ \psi^{(A)}(q_1, q_2) &= \phi_{\alpha_1}(q_2) \phi_{\alpha_2}(q_2) \end{aligned} \quad (9)$$

对应(8)式有

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_{\alpha_2} + \varepsilon_{\alpha_1} \\ \psi^{(B)}(q_1, q_2) &= \phi_{\alpha_2}(q_1) \phi_{\alpha_1}(q_2) \end{aligned} \quad (10)$$

(9)式与(10)式具有相同的能量, 且 $\psi^{(A)}$ 和 $\psi^{(B)}$ 线性独立, 因此对应 $E = \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2}$ 存有退化, 退化波函数 $\psi^{(A)}$ 和 $\psi^{(B)}$ 的差别仅仅在于交换了 q_1, q_2 两个坐标, 即

$$\psi^{(B)}(q_1, q_2) = \hat{P}_{12} \psi^{(A)}(q_1, q_2)$$

因此这种退化又叫“交换退化”。“交换退化”的起因就在于粒子的全同性。

(4)式的通解为

$$\psi(q_1, q_2) = a \phi_{\alpha_1}(q_1) \phi_{\alpha_2}(q_2) + b \phi_{\alpha_2}(q_1) \phi_{\alpha_1}(q_2) \quad (11)$$

我们可以将对于 $N=2$ 时的结论直接推广到 $N>2$ 的全同费米子体系, 即

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} + \cdots + \varepsilon_{\alpha_i} + \cdots + \varepsilon_{\alpha_j} + \cdots + \varepsilon_{\alpha_N} \\ \psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) \\ &= \phi_{\alpha_1}(q_1) \cdots \phi_{\alpha_i}(q_i) \cdots \phi_{\alpha_j}(q_j) \cdots \phi_{\alpha_N}(q_N) \end{aligned} \quad (12)$$

应该特别强调的是, 之所以得到(11)式、(12)式的结果, 是

由于将体系的能量算符由(1)式的形式变成了(3)式的形式,即变成了单粒子能量算符之和的形式。

二、反对称波函数 ψ_A

对于全同费米子体系,并不是 a, b 取任意值时(11)式总是它的可以实现的定态波函数,这是因为全同费米子体系的定态波函数同时还应该是反对称波函数,为此,我们应该适当选择 a 和 b ,使 $\psi(q_1, q_2)$ 满足

$$\hat{P}_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2) \quad (13)$$

由(13)式及归一化条件容易给出

$$a = -b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

从而得反对称波函数

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{a_1}(q_1)\phi_{a_2}(q_2) - \phi_{a_2}(q_1)\phi_{a_1}(q_2))$$

将其改写成

$$\psi_{A|a_1, a_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}!} \begin{vmatrix} \phi_{a_1}(q_1) & \phi_{a_1}(q_2) \\ \phi_{a_2}(q_1) & \phi_{a_2}(q_2) \end{vmatrix}$$

相应的本征值为

$$E = \varepsilon_{a_1} + \varepsilon_{a_2}$$

上述结果可以直接推广到 $N(\geq 2)$ 个全同费米子体系,即

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{a_i} \quad (14)$$

及

$$\psi_{A|a_1, a_2, \dots, a_N}(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}(q_1) & \phi_{\alpha_1}(q_2) & \cdots & \phi_{\alpha_1}(q_N) \\ \phi_{\alpha_2}(q_1) & \phi_{\alpha_2}(q_2) & \cdots & \phi_{\alpha_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_{\alpha_N}(q_1) & \phi_{\alpha_N}(q_2) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

(15)式称之为斯莱特(Slater)行列式。

三、泡利原理

斯莱特行列式具有以下性质：

(1) $\psi_{A(\alpha_1, \dots, \alpha_N)}(q_1, \dots, q_N)$ 具有反对称性。交换任意两个粒子的坐标，相当于交换(15)式中任意两列元素，因此行列式将变个符号，从而保证了 ψ_A 的反对称性。

(2) 从 ψ_A 的表达式可以看出：我们无法指明哪个粒子处于哪个单粒子态上，我们只能说整个体系处于用 ψ_A 描述的态上，而这个态用量子数组的集合 $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ 来标志。

(3) 由(15)式可看出：如果在 $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ 中有任意两个 α 或两个以上的 α 相等，则使行列式中有两行或两行以上的元素相同，从而 $\psi_A = 0$ 。这个结论可以如下表述：

全同费米子体系不能实现这样的状态：标志该状态的单粒子量子数组的集合中，有两个或两个以上的量子数组是相同的。

此即为泡利原理的条文。

四、多电子原子

原子序数为 Z 的原子可以近似地看做是由 Z 个电子构成的全同费米子体系。体系处于原子核产生的库仑场中。

单电子的能量为 ϵ_{n, l, m, m_s} ，单电子定态波函数为 ϕ_{n, l, m, m_s} （或 ψ_{n, l, m, m_s} ），从而反对称的定态波函数为

$$\begin{aligned} & \psi_{A(n_1 m_1, n_2, \dots, n_N)}(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \phi_{(n_1 m_1, n_2)}(q_1) & \dots & \phi_{(n_1 m_1, n_2)}(q_N) \\ \phi_{(n_1 m_1, n_2)}(q_1) & \dots & \phi_{(n_1 m_1, n_2)}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{(n_1 m_1, n_N)}(q_1) & \dots & \phi_{(n_1 m_1, n_N)}(q_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

定态能量为

$$E = \sum_{i=1}^Z \varepsilon_{n_i, l_i} \quad (15)$$

泡利原理在多电子原子的情况下，可以表述成虽非严格但却简明的条文：

在同一单粒子态 $\phi_{n, l, m}$ 上，最多只能有一个电子处于该态上。

或者说，在一单粒子态上，不能同时占据（或填充）二个或二个以上的电子。（具有严格的排斥性！）

这就是泡利原理的最早条文。

§3 全同粒子的散射

作为一种纯粹的量子效应，全同粒子的散射存在着一些特有的物理性质。 α - α 粒子散射、电子-电子散射、核子-核子散射均是重要的全同粒子散射。

全同粒子体系的基本特征体现在它的波函数应具有交换对称性。用 $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ 表示相对坐标，交换两个粒子，意即将 \mathbf{r} 变为 $-\mathbf{r} = (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$ 。

在质心坐标系中，未对称化的散射波函数的渐近形式为

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

由它构成的对称波函数的渐近形式为

$$\psi_s \longrightarrow (e^{ikz} + e^{-ikz}) + [f(\theta, \varphi) + f(\pi - \theta, \pi + \varphi)] \frac{e^{ikr}}{r}$$

由它构成的反对称波函数的渐近形式为

$$\psi_A \longrightarrow (e^{ikz} - e^{-ikz}) + [f(\theta, \varphi) - f(\pi - \theta, \pi + \varphi)] \frac{e^{ikr}}{r}$$

在通常情况下, $f(\theta, \varphi)$ 与 φ 无关, 从而在质心坐标系中的微分截面分别为

$$q_s(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (1)$$

$$q_A(\theta) = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \quad (2)$$

进而可写成

$$q_s(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + [f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \quad (3)$$

$$q_A(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + [f^*(\theta)f(\pi - \theta) - f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \quad (4)$$

(3)式及(4)式中的最后一项为干涉项。当入射粒子与靶粒子不是全同粒子时, 干涉项为零, 故此时

$$q(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \quad (5)$$

(5)式表明, 在 θ 方向测得入射粒子或靶粒子的微分截面等于入射粒子沿 θ 方向的散射截面与靶粒子沿 θ 方向的散射截面 (即入射粒子沿 $(\pi - \theta)$ 方向的散射截面) 之和。

在质心坐标系中, 由(1)式及(2)式可以看出, 全同粒子散射

截面 $q(\theta)$ 相对于 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 是对称的。

事实上, 散射角为 $(\frac{\pi}{2} \pm \beta)$ 时有

$$q(\frac{\pi}{2} + \beta) = |f(\frac{\pi}{2} + \beta) \pm f(\frac{\pi}{2} - \beta)|^2$$

$$q(\frac{\pi}{2} - \beta) = |f(\frac{\pi}{2} - \beta) \pm f(\frac{\pi}{2} + \beta)|^2$$

说明

$$q(\frac{\pi}{2} + \beta) = q(\frac{\pi}{2} - \beta)$$

一、 α - α 粒子散射

这是一个全同玻色子体系, 其波函数是对称波函数, 因此微分散射截面应按(3)式计算之。

如果考虑 α - α 粒子的库仑散射, 利用第十章§4之(19)式

$$f(\theta) = -\frac{ma}{2k^2\hbar^2\sin^2(\theta/2)}$$

$$= -\frac{a}{2mv^2\sin^2(\theta/2)}$$

可得

$$q(\theta) = \frac{a^2}{4m^2v^4} \left(\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} + \frac{2}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)} \right) \quad (6)$$

二、电子-电子散射

电子-电子体系作为费米子体系, 它的波函数应该是反对称

波函数，因此对于单态和三重态，微分截面分别为

$$q_s(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (s=0) \quad (7)$$

$$q_A(\theta) = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \quad (s=1) \quad (8)$$

如果电子自旋的取向是无规则的（即无极化），则统计地来看，电子处于 $|sm_s\rangle$ ($s=0, m_s=0; s=1, m_s=0, \pm 1$) 四个态上的几率是相同的，因此微分散射截面为

$$q(\theta) = \frac{1}{4}q_s(\theta) + \frac{3}{4}q_A(\theta) \quad (9)$$

即

$$q(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \\ - \frac{1}{2}[f^*(\theta)f(\pi - \theta) + f(\theta)f^*(\pi - \theta)]$$

特别地，当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时，有

$$q(\frac{\pi}{2}) = |f(\pi/2)|^2 \quad (10)$$

§4 原子的电子壳层结构

当把原子核近似地看成相对电子不动时，原子的运动规律将主要取决于核外电子的运动规律。这些核外电子就构成了一个全同费米子体系。它的能量算符为

$$\hat{H}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(q_i, q_j)$$

其中相互作用项应包括：电子之间的排斥作用以及磁性相互作用，后者的贡献较小，可略去。从而

$$\hat{H}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_0'(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{r_{ij}}$$

其中

$$\hat{H}_0'(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$

一般来说, \hat{H} 中的相互作用项不能随便扔掉。即使每一项 e^2/r_{ij} 都较小, 但它们的总和却不一定也很小。实际的数值计算也证明了这一点。如 He 原子, 若将核外两电子的排斥作用当做微扰处理 (并非完全略去), 得到的基态能量值与实际值竟相差 4.19 eV。可见, 随便略去 W 项是不行的。但如果保留相互作用 W 项, 则 \hat{H} 不能写成单粒子能量算符之和, 因此就不能应用斯莱特行列式了。为了解决这一问题, 我们引入中心场近似。

一、中心场近似

中心场近似作为一种近似方法, 它必须达到两个目的:

(1) 即使我们无法顾及到 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{r_{ij}}$ 的全部效应, 但也要顾及到它的主要效应。

(2) 在顾及到主要效应的同时, 还要将 \hat{H} 写成单粒子能量算符 $\hat{H}(q_i)$ 之和。

为了达到以上目地, 首先做一些数学上的变化。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z U(r_i) + \sum_{i=1}^Z U(r_i) \\ &\equiv \hat{H}_1 + \sum_{i=1}^Z U(r_i) \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $U(r_i)$ 是 $|\mathbf{r}_i|$ 的函数, 为单粒子算符; \hat{H}_1 为

$$\hat{H}_1 \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{r_{i1}} - \sum_{i=1}^Z U(r_i) \quad (2)$$

如果我们能够选择一恰当的 $U(r_i)$ ，使得 \hat{H}_1 确实很小，则此时即可略去 \hat{H}_1 项，从而体系的能量算符可写为

$$\begin{aligned} \hat{H} &\simeq \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \left(-\frac{Ze^2}{r_i} + U(r_i) \right) \right] \\ &= \sum_{i=1}^Z \hat{H}(q_i) \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H}(q_i) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \\ V(r_i) &= -\frac{Ze^2}{r_i} + U(r_i) \end{aligned} \quad (4)$$

这样， \hat{H} 确实写成了单粒子能量算符之和。只不过单粒子位能算符除了库仑吸引位外，还有一反映排斥作用的单粒位 $U(r_i)$ 。因此 $V(r_i)$ 相当于一个被屏蔽了的库仑场。通常，称 \hat{H}_1 为残余库仑相互作用。

采取上述近似，就叫中心场近似。

每一个电子都在相同的中心场 $V(r_i)$ 中运动，而且在中心场中运动的电子之间没有相互作用。亦即它们相互独立地在中心场中运动。

至于 $U(r_i)$ 的选择，办法是多种的。选择得越恰当，计算的结果就越好。

二、原子的电子壳层结构

采取了中心场近似后，§2的结论就可以直接使用了。

(1) 原子的总能量 E

总能量 E 应为

$$E = Z_1 \varepsilon_{n_1, l_1} + Z_2 \varepsilon_{n_2, l_2} + \cdots + Z_i \varepsilon_{n_i, l_i} + \cdots \quad (5)$$

显然, Z_i 应满足

$$Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_i + \cdots = Z$$

$Z_i (i=1, 2, \cdots)$ 的取值应以不违背泡利原理为原则。 Z_i 的最大取值可以由泡利原理给出。原子的能量 E 取决于电子在各单粒能级 ε_{n_i, l_i} 上的电子数目, 即取决于电子按 $\{(n_1, l_1)^{Z_1} (n_2, l_2)^{Z_2} \cdots (n_i, l_i)^{Z_i} \cdots\}$ 的分布。这种分布就叫原子的组态。核外电子的分布在违背泡利原理的同时, 还应使原子体系保持稳定, 为此就需要使体系的能量尽可能的低。这就是能量最小原理。在泡利原理和能量最小原理的约束下, 给出原子的组态, 就等于给出了原子的总能量。

(2) 主量子数 n 的影响

最可能发现电子的球壳距原子核的距离设为 \bar{r} , 而 \bar{r} 与 n^2 成比例 (可参看氢原子的径向几率分布图)。 n 越大, \bar{r} 就越大。随着 n 的增加, 能量也将增加。因此具有较低能量的电子最易处于距核较近的地方, 具有较高能量的电子则出现在较远的地方。

(3) 当 n 一定时, 轨道量子数 l 越小, 相应的能量 ε 就越低。

综合上述三点, 核外电子的分布情况可以用图 11.1 示意之。核外电子呈现壳层状分布。

具有 ε_{n_i, l_i} 的电子数为 Z_i 。 Z_i 的取值应有一最大值的限制, 否则将会违背泡利原理。

对于固定的 n 值, 存在有 $2n^2$ 个不同的单粒子态, 因此根据泡利原理, 每个单粒子态上顶多容纳一个电子, 则在主量子数为 n 的壳层上, 最多能容纳 $2n^2$ 个电子。

对于一定的 (nl) 值, 有 $2(2l+1)$ 个不同的单粒子态, 因此

根据泡利原理，在 (nl) “支壳”上，最多可以填充 $2(2l+1)$ 个电子。

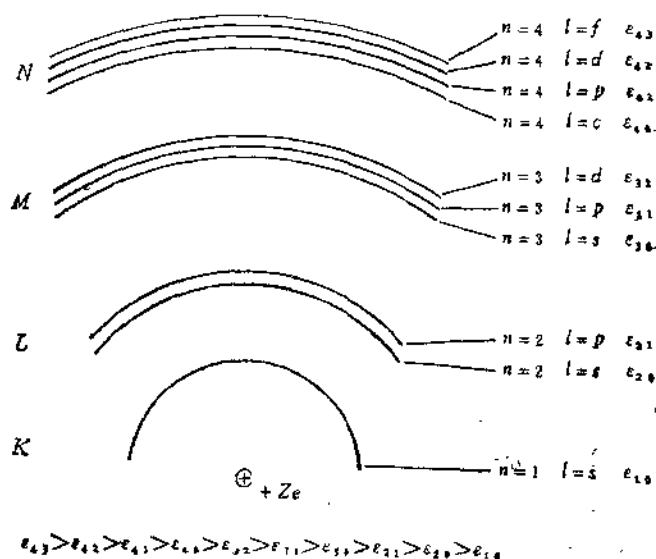


图 11.1

核外电子壳层的分布情况可以列表如下：

主量子数 n	1	2	3	4	5	...
壳层名称	K	L	M	N	O	...
支壳名称	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f	s, p, d, f, g	...
最大容纳电子数目	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14	2, 6, 10, 14, 18	...
$2n^2$	2	8	18	32	50	...

当原子处于基态时，原子的能量最低。按照泡利原理和能量最小原理，原子基态的组态分布的“理想形式”应为：

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6 \\ (4d)^{10}(4f)^{14} \dots$$

当然，实际上只是基本符合这种分布，因为中心场近似毕竟是

一种近似。

通常将原子组态画成单粒子能级图，然后在能级上标以填充的粒子数。

如 C 原子，基态组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ ，可表示为如图 11.2 所示的形式。K 壳全充满，L 壳的 s 支壳充满，而 L 壳的 p 支壳没有填满，仅填充了两个电子。



图11.2

三、泡利原理的简单应用示例

1. 原子的大小

下表列举了某些元素的原子半径的实验资料：

元 素	质量数 A	Z	原子半径 $r(\text{\AA})$
Li	7	3	1.6
Al	27	13	1.6
S	32	16	1.8
Cu	63	29	1.4
Pb	207	82	1.9

由上表看出，不同原子的半径几乎都差不多。

按玻尔理论，随着 Z 的增加，电子与核的库仑吸引力将增加，从而电子离核的距离将减小。而每个电子均取最低能量位置，因此随着 Z 的增加，原子半径将会越来越小。这种解释与实验资料不符。

按泡利原理，虽然最内层的壳层半径随 Z 的增加变小了，但电子不能都处于这一壳层上，否则将违背泡利原理，因此电子填充的壳层将依次增加，最终将使不同 Z 的原子的尺度相差不多。

2. 金属受热时电子吸热甚微

金属在被加热时有一特征：原子核与核外电子并非平均分摊得到能量，而是由原子核得到几乎全部的能量，电子得到的能量甚微。用泡利原理可以解释这一现象。

按泡利原理，要使内层的电子得到能量而激发是十分困难的，因为它附近的能态都被占满了，因此它只有吸收很大的能量使它一下子被电离才行。但一般的加热却达不到电离所需的能量。电子欲得到一个电子伏的能量就需要将金属加热到约一万度。但是许多金属在加热到几百度时就熔化了。因此除了少数价电子之外，金属中的电子几乎不能从加热中得到能量。

§5 多电子原子的能级

一、问题的提出

在中心场近似下，多电子原子的能量算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_R + \hat{H}_{\text{外}}$$

其中

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + U(r_i) \right)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z U(r_i) \quad (\text{残余库仑相互作用})$$

\hat{H}_{LS} ——自旋-轨道相互作用

\hat{H}_R ——除 \hat{H}_{LS} 外的其它磁性相互作用

$\hat{H}_{\text{外}}$ ——由外场提供的能量算符部分（本节将假定不存在外场）

在一般情况下，以上各量的贡献依大小次序大致排列为

$$\hat{H}_0 > \hat{H}_1 > H_{LS} > \hat{H}_B$$

一般来说, \hat{H}_B 因太小而略去。因此多电子原子在无外场时能量算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{LS}$$

作为初级近似, \hat{H} 可仅仅考虑 \hat{H}_0 项, 即

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0$$

此时按§3讨论, 可知原子的能量及定态波函数为

$$E = \sum_{i=1}^Z e_{n_i l_i}$$

$$\psi^{(n_1 l_1 m_1, \dots, n_Z l_Z m_Z)}(q_1, q_2, \dots, q_Z)$$

能量取决于 $\{(n_1 l_1), (n_2 l_2), \dots, (n_Z l_Z)\}$ 。

本节欲讨论的问题是:

当 \hat{H} 进而考虑 \hat{H}_1 时, 即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

当 \hat{H} 再进而考虑 \hat{H}_{LS} 时, 即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{LS}$$

原子的能级与 $\hat{H} \approx \hat{H}_0$ 时相比较将发生什么变化? 这时, 原子的能量将不仅与原子组态有关, 而且也将与其它一些量子数有关。下面仅做一些定性的讨论。

二、耦合方式

一般来说, 每个电子都有自己的轨道角动量 l_i 和自旋角动量 s_i 。在一般情况下 (如无外场或仅存弱场时) 所有这些向量均可耦合成原子的总角动量 J 。耦合的方式主要有两种:

(1) L - S 耦合

每个电子的轨道角动量和自旋角动量分别耦合成总轨道角动量 L 和总自旋 S , 然后再耦合成总角动量 J , 即

$$\sum_{i=1}^Z l_i = L$$

$$\sum_{i=1}^Z s_i = S$$

$$J = L + S$$

(2) j - j 耦合

每个电子的 l_i 和 s_i 耦合成 j_i ，然后所有的 j_i 耦合成 J ，即

$$l_i + s_i = j_i$$

$$\sum_{i=1}^Z j_i = J$$

两种耦合方式都给出相同的总角动量 J ，给出相同的原子可能的状态数。至于采取哪种耦合方式要靠对大量实验资料特别是光谱分析的结果来决定。一般来说，在多数情况下，残余库仑相互作用大于 H_{LS} ，用 L - S 耦合较为合宜。下面仅就这种情况讨论之。

三、好量子数及能级图

在 L - S 耦合下，引进原子整体的物理量算符——总轨道角动量算符、总自旋算符、总角动量算符：

$$\begin{cases} \hat{L} = \sum_{i=1}^Z \hat{l}_i \\ \hat{S} = \sum_{i=1}^Z \hat{s}_i \\ \hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \end{cases}$$

$\hat{L}, \hat{S}, \hat{J}$ 均具有角动量性质。它们的量子化取值为：

$$\hat{L}^2 \longrightarrow \hbar^2 L(L+1) \quad L = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{S}^2 \longrightarrow \hbar^2 S(S+1) \quad S = 0, 1, 2, \dots$$

$$\begin{aligned}
J^2 &= \hbar^2 J(J+1) & \text{或} &= 1/2, 3/2, 5/2, \dots \\
\hat{L}_z &= \hbar M_L & J &= L+S, \dots, |L-S| \\
\hat{S}_z &= \hbar M_S & M_L &= 0, \pm 1, \dots, \pm L \\
& & M_S &= 0, \pm 1, \dots, \pm S \\
& & & (S \text{ 为整数时}) \\
& & & = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm S \\
& & & (S \text{ 为半整数时}) \\
J_z &= \hbar M_J & M_J &= 0, \pm 1, \dots, \pm J \\
& & & (J \text{ 为整数时}) \\
& & & = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J \\
& & & (J \text{ 为半整数时})
\end{aligned}$$

1. 当 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ 时

可以证明这种情况下存在完整力学数量组:

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z\}$$

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$$

选 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z\}$ 时, 原子定态波函数除了用

$(nlm, m_z)_1 (nlm, m_z)_2 \dots (nlm, m_z)_Z$ 标志外, 还应用 L, S, M_L, M_S 标志, 即

$$\psi_{A(n_1 m_1 m_z)_1 (n_2 m_2 m_z)_2 \dots (n_Z m_Z m_z)_Z L S M_L M_S} (q_1, q_2, \dots, q_Z) \quad (2)$$

相应的能量为

$$E_{(n_1 l_1) \dots (n_Z l_Z) L S} \quad (3)$$

称 L, S, M_L, M_S 为好量子数。选 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 时, 原子定态波函数除了用 $(nlm, m_z)_1 (nlm, m_z)_2 \dots (nlm, m_z)_Z$ 标志外, 还应用 L, S, J, M_J 标志, 即

$$\psi_{A(n_1 m_1 m_z)_1 (n_2 m_2 m_z)_2 \dots (n_Z m_Z m_z)_Z L S J M_J} (q_1, q_2, \dots, q_Z) \quad (4)$$

相应的能量为

$$E_{(n_1 l_1) \dots (n_Z l_Z) L S} \quad (5)$$

称 L, S, J, M_J 为好量子数。

至此，得到结论：

当计及 \hat{H}_1 时，能级将因 L, S 的不同而发生劈裂。

2. 当 $H = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{LS}$ 时

可近似认为 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 构成完整力学数量组。这时定态波函数与能量分别为：

$$\psi_{A(n_1 l_1 m_1 n_2) \cdot (n_2 l_2 m_2) LSJM_J}(q_1, q_2, \dots, q_Z) \quad (6)$$

$$E_{(n_1 l_1) \cdot (n_2 l_2) LSJ} \quad (7)$$

说明在又计及 \hat{H}_{LS} 时，能级将因 J 的不同而进一步劈裂。

四、举例

C原子的基态原子组态为

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

当 $\hat{H} = \hat{H}_0$ 时

$$E = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 2\varepsilon_{2p} \quad (8)$$

$$\psi_{A(1001/2)(100-1/2)(2001/2)(200-1/2)(21m_1 m_2)(21m_1 m_2)}$$

$$m_1, m_1' = 0, \pm 1$$

$$m_2, m_2' = \pm 1/2$$

退化度 $f = C_4^2 = 15$

当 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ 时，在满支壳上的总轨道角动量及总的自旋为零，因此C的总轨道角动量和总自旋取决于在 $(2p)$ 支壳上的两个电子，且由于这两个“价电子”处于同一壳上，因此要求 $L + S = \text{偶数}$ 。

由两个 $l = 1$ 的电子可耦合成 $L = 0, 1, 2$ ，由两个 $S = 1/2$ 的电子可耦合成 $S = 0, 1$ 。从而 L 和 S 可取值为：

$$(LS) = (00), (11), (20).$$

此时原子的能量为:

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)00} \quad (9)$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)11} \quad (10)$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)20} \quad (11)$$

由于

$$(L, S) = (0, 0) \text{ 耦合成 } J = 0$$

$$(L, S) = (1, 1) \text{ 耦合成 } J = 0, 1, 2$$

$$(L, S) = (2, 0) \text{ 耦合成 } J = 2$$

因此

对应(9)式的退化度 $f = 1$

对应(10)式的退化度 $f = \sum_{J=0}^2 (2J+1) = 9$

对应(11)式的退化度 $f = 5$

当 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{LS}$ 时能量为:

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)000}$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)110}$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)111}$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)112}$$

$$E_{((1s)^2(2s)^2(2p)^2)202}$$

相应的退化度分别为:

$$f = 1; f = 1; f = 3; f = 5; f = 5$$

将以上的能级劈裂情况以图11.3示意之。图中()内的数字表示退化度。

由图可看出, 4C 的基态能级即使在计及了残余库仑相互作用和轨道-自旋相互作用后, 退化也没有完全消除。

至于在各种情况下, E 的具体取值及波函数的具体形式, 需要进行仔细的定量计算。

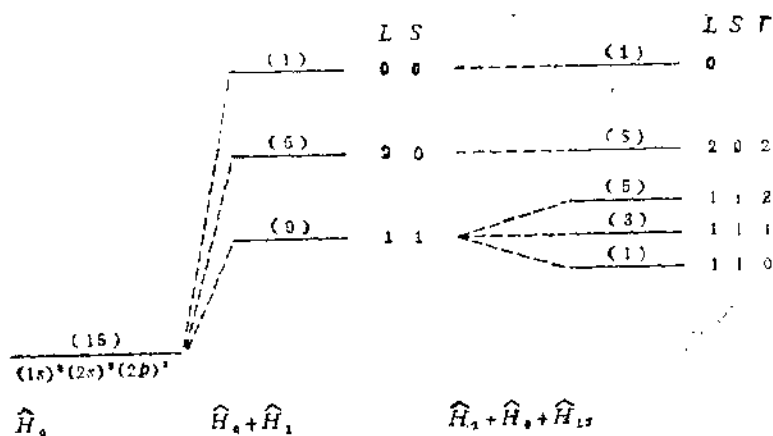


图11.3

小 结

本节的重点是泡利原理。它是在量子力学的一个基本原理——全同性原理的基础上，针对全同费米子体系推导出来的一个定理。它既反映了多体量子体系的特性，又体现了作为量子体系所必需遵从的共同的运动规律。

应准确掌握泡利原理的内容，并学会运用它解释一些基本的物理事实，特别是原子的结构。

全同粒子散射一节实质上只是第十章内容的应用和延伸，因此该节也可以放在第十章中讨论。

II

§1 多粒子体系的波函数的求解

设体系由 N 个粒子组成, 质量分别为 $m_i (i = 1, 2, \dots, N)$. 以 q_i 表示第 i 个粒子的坐标和自旋 $q_i = (r_i, s_i)$, $V(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ 表示体系具有的位能, 则体系的波函数 $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ 应满足下面的薛定格方程

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \\ & = \hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \quad (2)$$

如果体系的哈密顿量不显含时间, 即 $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, 且假设 \hat{H} 具有分立谱, 则 t 时刻波函数的一般形式为

$$\begin{aligned} & \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \\ & = \sum_k C_k \psi_k(q_1, q_2, \dots, q_N) \exp[-iE_k t / \hbar] \end{aligned} \quad (3)$$

其中 C_k 由起始条件确定. $\psi_k(q_1, \dots, q_N)$ 为 \hat{H} 的本征函数.

可见, 对于多粒子体系, 当 $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, 寻找体系波函数的问题, 将和单粒子体系的情形一样, 归结为求解体系 \hat{H} 的定态波函数.

如果体系的粒子是全同的, 体系要遵从全同性原理, 描述体系的波函数应该是对称化的. 这时, 体系的波函数不仅要满足薛定格方程, 还要满足交换算符 \hat{P}_{ij} 的本征方程. 若设 $V(q_i, t)$

表示第 i 个粒子在外场中的位能, $W(q_i, q_j)$ 表示第 i 个粒子和第 j 个粒子之间的相互作用能, 那么体系波函数满足下面方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = \left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(q_i, t) \right] + \sum_{i < j} W(q_i, q_j) \right\} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \quad (4)$$

$$\hat{P}_{ij} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = \lambda \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \quad (5)$$

当 $\lambda = 1$ 时, Ψ 是对称的, 描述的是玻色子体系。当 $\lambda = -1$ 时, Ψ 是反对称的, 描述的是费米子体系。

一般情况下, 方程(4)并不好解。如果 $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, 且采用中心场近似时, 哈密顿量可写为

$$\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i(q_i) \quad (6)$$

其中 \hat{H}_i 为第 i 个粒子的哈密顿量。

若设 φ_{α_i} 为单个粒子的状态波函数

$$\hat{H}_i \varphi_{\alpha_i} = \varepsilon_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i} \quad (7)$$

其中 α_i 表示单粒子状态的一组量子数, 则玻色子和费米子体系的波函数均可用单粒子的波函数表示。

对于玻色子体系

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \hat{P} \varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) \cdots \varphi_{\alpha_N}(N) \quad (8)$$

P 表示 N 个粒子的所有置换方式。 (8) 式共有 $N!$ 项, 由 N 个粒子

的各种可能的互换而得。 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 是归一化常数。由(8)可知, 交换任何一对粒子 ψ 不变号, 即 ψ 是对称的。

对于费米子体系

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \varphi_{a_1}(1) \varphi_{a_2}(2) \cdots \varphi_{a_N}(N) \quad (9)$$

其中 P 的意义同前， $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 仍为归一化常数。由(9)式可见，每交换一对粒子 ψ 将改变一次符号，即 ψ 是反对称的。(9)式也可用斯莱特行列式表示为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(1) & \varphi_{a_1}(2) & \cdots & \varphi_{a_1}(N) \\ \varphi_{a_2}(1) & \varphi_{a_2}(2) & \cdots & \varphi_{a_2}(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{a_N}(1) & \varphi_{a_N}(2) & \cdots & \varphi_{a_N}(N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

由上面的讨论可知，求解全同粒子体系波函数的问题归结为首先求解单粒子的定态薛定格方程(7)，求出可能有的单粒子态 φ_{a_i} ，然后可按(8)式构造描述玻色子体系的波函数，可按(9)或(10)式构造描述费米子体系的波函数。相应的体系的能量应为

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{a_i}$$

例1 两个自旋为 $1/2$ 的非全同粒子构成一个体系，粒子间相互作用为 $\alpha \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$ 。设 $t=0$ 时，粒子1处于 $s_{z1} = \hbar/2$ 的态，粒子2处于 $s_{z2} = \hbar/2$ 的态，试求 $t>0$ 时，体系总自旋 $S=0$ 的几率。

解 依题，体系与自旋有关的哈密顿量为

$$\hat{H}_S = \alpha \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$$

因为只讨论自旋的测量，所以只解与 \hat{H}_S 相关的本征方程

$$\hat{H}_S \xi(1,2) = E_S \xi(1,2)$$

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

$$\frac{4\alpha}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \xi(1,2) = E_s \xi(1,2)$$

$$\frac{2\alpha}{\hbar^2} [\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2] \xi(1,2) = E_s \xi(1,2)$$

解得

$$\xi(1,2) = |s, m_s\rangle \quad s=0,1; \quad m_s = -s, \dots, s$$

$$E_s = 2[s(s+1) - \frac{3}{2}] \alpha \Rightarrow \begin{aligned} E_0 &= -3\alpha \\ E_1 &= \alpha \end{aligned}$$

$$\xi(t) = C_1 |00\rangle \exp(i3\alpha t/\hbar) + [C_2 |10\rangle + C_3 |11\rangle + C_4 |1-1\rangle] \exp(-i\alpha t/\hbar)$$

已知 $t=0$ 时

$$\xi(0) = |+\rangle_1 |+\rangle_2$$

为定系数，必先将 $\xi(t)$, $\xi(0)$ 在同一表象中给出，即

$$\begin{aligned} \xi(0) &= |+\rangle_1 \sqrt{\frac{1}{2}} (|+\rangle_2 + |-\rangle_2) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|++\rangle + |+-\rangle) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} |11\rangle + \frac{1}{2} (|10\rangle + |00\rangle) \end{aligned}$$

从而得

$$\begin{aligned} \xi(t) &= \frac{1}{2} |00\rangle \exp(i3\alpha t/\hbar) + (\frac{1}{2} |10\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} |11\rangle) \\ &\quad \cdot \exp(-i\alpha t/\hbar) \end{aligned}$$

在 $\xi(t)$ 下测量 \hat{S}^2 得 $S=0$ 的几率为：

$$W(s=0) = \frac{1}{4}$$

例2 两个 $s=1/2$ 的全同粒子，质量为 m ，同处于宽为 a 的无穷深阱中，若两粒子的相互作用可以忽略，试求最低两能

级的波函数和能量，并讨论其退化度。

解 体系哈密顿量

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2) \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2\end{aligned}$$

其中

$$V(x_i) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a \\ \infty & |x| > a \end{cases}, \quad (i=1, 2)$$

\hat{H}_1 的本征解为

$$E_{n_1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n_1^2$$

$$\psi(i) = \varphi_{n_i} \xi_{m_i} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n_i}{a} x_i\right) \xi_{m_i} & |x_i| \leq a \\ 0 & |x_i| > a \end{cases}$$

$$n_i = 1, 2, 3, \dots, m_i, \quad m_i = \pm \frac{1}{2}$$

\hat{H} 的本征解

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2}$$

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \varphi_{n_1}(1) \xi_{m_1}(1) \varphi_{n_2}(2) \xi_{m_2}(2) \\ &= \varphi_{n_1}(1) |m_{s_1}\rangle_1 \varphi_{n_2}(2) |m_{s_2}\rangle_2\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \varphi_{n_1}(2) \xi_{m_1}(2) \varphi_{n_2}(1) \xi_{m_2}(1) \\ &= \varphi_{n_1}(2) |m_{s_1}\rangle_2 \varphi_{n_2}(1) |m_{s_2}\rangle_1\end{aligned}$$

下面分别给出基态和第一激发态的结果：

基态： $n_1 = n_2 = 1$

$$E_1 = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{n^2 \hbar^2}{ma^2}$$

可能的单粒子态

$$(n, m_z): (1 \ 1/2), (1 \ -1/2)$$

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) | + \rangle_1 & \varphi_1(2) | + \rangle_2 \\ \varphi_1(1) | - \rangle_1 & \varphi_1(2) | - \rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(1) \varphi_1(2) | + - \rangle - \varphi_1(2) \varphi_1(1) | - + \rangle \right] \\ &= \varphi_1(1) \varphi_1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (| + - \rangle - | - + \rangle) \quad (1)\end{aligned}$$

第一激发态: $n_1 = 1, n_2 = 2$

$$E_2 = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

可能的单粒子态

$$\varphi_1 | + \rangle, \varphi_1 | - \rangle, \varphi_2 | + \rangle, \varphi_2 | - \rangle$$

所以

$$\begin{aligned}\psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) | + \rangle_1 & \varphi_1(2) | + \rangle_2 \\ \varphi_2(1) | + \rangle_1 & \varphi_2(2) | + \rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) | ++ \rangle - \varphi_1(2) \varphi_2(1) | ++ \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)) | ++ \rangle \quad (2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) | - \rangle_1 & \varphi_1(2) | - \rangle_2 \\ \varphi_2(1) | - \rangle_1 & \varphi_2(2) | - \rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) | -- \rangle - \varphi_1(2) \varphi_2(1) | -- \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)) | -- \rangle \quad (3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) | + \rangle_1 & \varphi_1(2) | + \rangle_2 \\ \varphi_2(1) | - \rangle_1 & \varphi_2(2) | - \rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) | + - \rangle - \varphi_1(2) \varphi_2(1) | - + \rangle) \quad (4)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_{24} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) | - \rangle_1 & \varphi_1(2) | - \rangle_2 \\ \varphi_2(1) | + \rangle_1 & \varphi_2(2) | + \rangle_2 \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) | - + \rangle - \varphi_1(2)\varphi_2(1) | + - \rangle)
\end{aligned}
\tag{5}$$

可见对于第一激发态能量的退化度 $f=4$ 。

现在让我们再来分析所得结果。可以看到：

基态：由(1)式可有

$$\psi_1 = \varphi_1(1)\varphi_1(2) | 10 \rangle$$

第一激发态：当注意到

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) \mp \varphi_1(2)\varphi_2(1)) \frac{1}{\sqrt{2}} (| + - \rangle \pm | - + \rangle) \\
&= \frac{1}{2} [(\varphi_1(1)\varphi_2(2) | + - \rangle - \varphi_1(2)\varphi_2(1) | - + \rangle) \\
&\quad \pm (\varphi_1(1)\varphi_2(2) | - + \rangle - \varphi_1(2)\varphi_2(1) | + - \rangle)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{21} \pm \psi_{24})
\end{aligned}$$

从而由(2)、(3)、(4)、(5)可有

$$\psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)) | 11 \rangle$$

$$\psi_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)) | 1-1 \rangle$$

$$\psi_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)) | 10 \rangle$$

$$\psi_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)) | 00 \rangle$$

也就是说体系波函数也可在自旋的耦合表象中给出。由此我们得出结论且推广到一般。

若体系哈密顿量满足 $\partial \hat{H} / \partial t = 0$ ，且可按坐标和自旋分离变量，则全同粒子体系的总波函数可由坐标和自旋分别对称化的波函数再组合而得：

费米子体系，总波函数反对称：

(空间反对称波函数) \times (自旋对称波函数)

(空间对称波函数) \times (自旋反对称波函数)

玻色子体系，总波函数对称：

(空间对称波函数) \times (自旋对称波函数)

(空间反对称波函数) \times (自旋反对称波函数)

特别对 ($s = 1/2$) 的两粒子体系：

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) - \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)) |1m_s\rangle$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) + \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)) |00\rangle$$

其中 n_1 和 n_2 可以相同，也可不同。

例3 两个全同玻色子构成一体系，处于谐振子位中。忽略两粒子间的相互作用，并设体系的空间波函数可表为

$$\psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \varphi_{n_1}(x_1 + x_2) \varphi_{n_2}(x_1 - x_2)$$

自旋波函数为 ψ_{SM} ， S ， M_s 为总自旋量子数及自旋磁量子数。试讨论体系总波函数中的各量子数的取值情况。

解 这里是玻色子体系，总波函数应是对称的。

(1) 可以看到，空间波函数中 $\varphi_n(x_1 + x_2)$ 是交换对称的，而 $\varphi_n(x_1 - x_2)$ 的对称性决定于 $(-1)^n$ ，当 n 为偶数时为对称的， n 为奇数时为反对称的。

(2) 自旋波函数

$$\psi_{SM}(1, 2) = \sum_{m_1, m_2} C_{s_1 m_1, s_2 m_2}^{SM} \varphi_{s_1 m_1}(1) \varphi_{s_2 m_2}(2)$$

$$P_{1,2} \psi_{SM}(1, 2) = \sum_{m_1, m_2} C_{s_1 m_1, s_2 m_2}^{SM} \varphi_{s_1 m_1}(2) \varphi_{s_2 m_2}(1)$$

$$= \sum_{m_1 m_2} C_{s_2 m_2 s_1 m_1}^{SM} \varphi_{s_2 m_2}(2) \varphi_{s_1 m_1}(2) \\ = (-1)^{s_1 + s_2 - S} \psi_{SM}(12)$$

因为 $s_1 = s_2$ ，且注意到粒子是玻色子，则 $s_1 + s_2$ 一定为偶数，所以当 S 为偶数时 ψ_{SM} 是对称自旋波函数； S 为奇数时 ψ_{SM} 为反对称自旋波函数

综上可得结论：总波函数中 m 是任意正整数。当 n 为偶数时， S 也取偶数； n 为奇数时， S 也为奇数。

例4 两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的全同粒子，同处于一维的、宽为 a 的无穷深势阱中，不考虑两个粒子之间的相互作用，并设一个粒子处于基态，另一粒子处于第一激发态。若对体系施加一微扰

$$\hat{W} = \alpha \hat{S}_{1z} + \beta \hat{S}_{2z}$$

问体系的能级将发生什么样的变化？

解 依题可知，体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \hat{W} \\ = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$$

1. 解 \hat{H}_0 的本征方程

由 \hat{H}_0 的形式可以看到

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

且 $\hat{H}_i (i=1, 2)$ 中不含有自旋算符，所以有单粒子解为

$$\psi(x, s_z) = \varphi_n(x) \xi_{m_s}(s_z)$$

式中

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$\xi_{m_s}(s_z)$ 为 \hat{S}_z 的本征函数。相应的能量是

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m\alpha^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

2. 两粒子体系波函数

现在两粒子构成的是费米子体系，波函数要反对称化。可分别在自旋耦合和非耦合表象中给出波函数的具体形式。

(1) 自旋耦合表象

由于哈密顿量不显含自旋，坐标变量和自旋变量可以分离，从而可将与坐标有关和与自旋有关的波函数分别对称化，然后再配合成反对称化的总波函数。

现在已知单粒子状态相应于 $n=1$ 和 $n=2$ ，从而空间对称化的波函数为

$$\varphi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]$$

$$\varphi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]$$

总波函数为

$$\psi_1^0 = \varphi_S(1,2) |00\rangle$$

$$\psi_{2, \pm 1}^0 = \varphi_1(1,2) |1m_s\rangle \quad m_s = -1, 0, 1$$

相应的能量为

$$E^0 = E(1) + E(2) = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2m\alpha^2}$$

可见 E^0 有四度退化。

(2) 自旋的非耦合表象

由前面讨论可知，单粒子可有的状态为

$$\varphi_1 |+\rangle, \quad \varphi_1 |-\rangle, \quad \varphi_2 |+\rangle, \varphi_2 |-\rangle$$

两个粒子可占据的单态数为

$$f = C_{\frac{1}{2}}^1 \cdot C_{\frac{1}{2}}^1 = 4$$

因为必须一个粒子的 $n=1$, 另一粒子 $n=2$, 相应的波函数为

$$\begin{aligned}\psi_1^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)|+\rangle_1 & \varphi_1(2)|+\rangle_2 \\ \varphi_2(1)|+\rangle_1 & \varphi_2(2)|+\rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]|++\rangle\end{aligned}$$

同理, 取两单态为 $\varphi_1|-\rangle, \varphi_2|-\rangle$ 时有

$$\psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]|--\rangle$$

取两单态为 $\varphi_1|+\rangle, \varphi_2|-\rangle$ 时有

$$\psi_3^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2)|+-\rangle - \varphi_1(2)\varphi_2(1)|-+\rangle]$$

取两单态为 $\varphi_1|-\rangle, \varphi_2|+\rangle$ 时有

$$\psi_4^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2)|-+\rangle - \varphi_1(2)\varphi_2(1)|+-\rangle]$$

3. 计算 \hat{W} 的能级的修正

现在要处理的是四度退化的微扰问题。无论在那一表象下进行计算, 首先碰到的问题都是要计算矩阵元。表象的选取直接关系到计算的繁简。我们应选取有较多算符与 \hat{W} 对易的表象。根据 \hat{W} 的具体形式可看出, 选择耦合或非耦合表象都是方便的。分别处理如下:

(1) 自旋耦合表象 (基底顺序如前)

$$\hat{W} = \frac{\alpha + \beta}{2} \hat{S}_z + \frac{\alpha - \beta}{2} (\hat{S}_{1z} - \hat{S}_{2z}) = \hat{W}_1 + \hat{W}_2$$

其中

$$\hat{W}_1 = \frac{\alpha + \beta}{2} \hat{S}_z, \quad \hat{W}_2 = \frac{\alpha - \beta}{2} (\hat{S}_{1z} - \hat{S}_{2z})$$

在该表象中, 第一项对角化。注意到 \hat{W}_2 中 $\hat{S}_{1z} - \hat{S}_{2z}$ 在交换一对粒子时将变一符号, 因此按交换对称性分类时, \hat{W}_1 是奇算

符，从而只在具有不同自旋对称性的波函数下，矩阵元才不为零。注意 \hat{W}_2 与 \hat{S}_2 对易，所以真正可不为零的矩阵元只有

$$\langle 10 | \hat{W}_2 | 00 \rangle = \langle 00 | \hat{W}_2 | 10 \rangle$$

当具体计算时将发现这两个矩阵元均为零，这是因为空间波函数的正交性引起的。

综上，所有非对角元均为零，从而有退化的微扰可化成为无退化问题处理。结果是：

$$E_1 = E_3 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$E_2 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{\alpha + \beta}{2}$$

$$E_4 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{\alpha + \beta}{2}$$

(2) 非耦合表象

先计算 \hat{W} 对四个基底的作用

$$\hat{W}\psi_1^0 = \frac{\alpha + \beta}{2}\psi_1^0$$

$$\hat{W}\psi_2^0 = -\frac{\alpha + \beta}{2}\psi_2^0$$

$$\begin{aligned} \hat{W}\psi_3^0 &= \frac{1}{2}(\alpha - \beta) \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) | + - \rangle \\ &\quad + \varphi_1(2)\varphi_2(1) | - + \rangle] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{W}\psi_4^0 &= -\frac{1}{2}(\alpha - \beta) \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) | - + \rangle \\ &\quad + \varphi_1(2)\varphi_2(1) | + - \rangle] \end{aligned}$$

由于空间波函数的正交性， $W_{33} = W_{44} = 0$ ，则相应的久期方程为

$$\begin{vmatrix}
 \frac{\alpha+\beta}{2} - \lambda E^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{\alpha+\beta}{2} - \lambda E^{(1)} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 - \lambda E^{(1)} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 - \lambda E^{(1)}
 \end{vmatrix} = 0$$

得

$$E_1 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{\alpha + \beta}{2}$$

$$E_2 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{\alpha + \beta}{2}$$

$$E_3 = E_4 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

所得能级劈裂情况与在耦合表象中所得结果一样。

§2 全同粒子的散射举例

对于全同粒子，由于总波函数必须是对称化的，从而计算截面的公式将有所修正。

当哈密顿量可按空间坐标和自旋分离变量时，我们知道总波函数可以由空间、自旋分别对称化的波函数组合而成。当空间波函数对称时，相应的微分截面公式应为

$$q(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2$$

当空间波函数反对称时，则相应的微分截面公式应为

$$q(\theta) = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2$$

例 考察零能中子-中子散射，假想的作用位为

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \sigma_1 \cdot \sigma_2 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

求总散射截面。其中 $V_0 > 0$, σ_1, σ_2 分别是粒子 1 和粒子 2 的泡利算符。

解 依题意, 现在的问题归结为求解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, s_z) = 0 \quad (1)$$

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 + f(\theta)/r \quad (2)$$

式中 μ 为折合质量, r 为相对运动坐标。

由于中子-中子散射体系是一个费米子体系, 总波函数应是反对称的, 注意到体系的哈密顿量可以按自旋和空间坐标分离变量, 从而反对称的总波函数可由空间部分和自旋部分分别对称化的波函数组合而成。再注意到在零能散射的情况下, 当用分波法处理时, 只需考虑 s 分波, 即 $l=0$ 。由此可知空间波函数是对称的, 而相应的自旋波函数应是反对称的, 即 $|sm_s\rangle = |00\rangle$ (s 为总自旋, m_s 为总自旋的磁量子数)。从而总波函数为

$$\psi(r, s_z) = \psi(r) |00\rangle \quad (3)$$

对于全同粒子体系, 在空间波函数是对称的情况下有

$$q(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2$$

接下来的问题是求出 $f(\theta)$ 。将(3)代入(1), 且注意

$$\begin{aligned} \sigma_1 \cdot \sigma_2 &= \left(\frac{2}{\hbar}\right)^2 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \\ &= \left(\frac{2}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2 |00\rangle &= -3 |00\rangle \end{aligned}$$

从而有

$$\begin{cases} \nabla^2 \psi(r) + \frac{6\mu V_0}{\hbar^2} \psi(r) = 0 & r \leq 0 \\ \nabla^2 \psi(r) = 0 & r > 0 \end{cases} \quad (4)$$

令

$$\psi(r) = R(r)Y_{00} \quad (5)$$

从而得

$$\begin{aligned} u''(r) + k_0^2 u(r) &= 0 & r \leq a \\ u''(r) &= 0 & r > a \end{aligned} \quad (6)$$

式中

$$k_0^2 = 6\mu V_0 / \hbar^2$$

(6)式的解为

$$u(r) = \begin{cases} A \sin k_0 r & r \leq a \\ B(r + C) & r > a \end{cases} \quad (7)$$

利用波函数的对数导数在 $r = a$ 处连续可得

$$\operatorname{tg} k_0 a = k_0 (a + C)$$

$$C = a \left(\frac{1}{k_0 a} \operatorname{tg} k_0 a - 1 \right) \quad (8)$$

从而得 $r > a$ 区域的解

$$\psi(r) = B \left(1 + \frac{C}{r} \right) Y_{00}$$

与零能时的散射边界条件(2)比较, 则得

$$B = \sqrt{4\pi}$$

$$f(\theta) = C = a \left(\frac{1}{k_0 a} \operatorname{tg} k_0 a - 1 \right)$$

可见散射振幅与 θ 无关, 具有球对称的特性.

$$q(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 = |2C|^2$$

$$= 4a^2 \left(\frac{1}{k_0 a} \operatorname{tg} k_0 a - 1 \right)^2 \quad (9)$$

再注意到入射粒子和靶均未极化, 体系处于 $s = 0$ 的几率只有 $\frac{1}{4}$,

所以有效微分截面应为

$$q(\theta) = a^2 \left(\frac{1}{k_0 a} \operatorname{tg} k_0 a - 1 \right)^2$$

习 题

1. 有三个全同粒子，每个粒子可有的单态为6个，问：

(1) 若粒子为费米子，体系有几个可能状态？

(2) 若粒子为玻色子，体系有几个可能状态？

2. 设有两个全同的自由粒子，均处于动量本征态（本征值为 $\hbar k_\alpha$, $\hbar k_\beta$ ），试分别对以下三种情况讨论它们在空间相对位置的几率分布：

(1) 没有交换对称；

(2) 交换反对称；

(3) 交换对称。

3. 证明对于多粒子体系，如果不受外力作用，则总动量

$$\hat{p} = \sum_i \hat{p}_i \text{ 守恒。} \hat{p}_i \text{ 为第 } i \text{ 个粒子的动量算符。}$$

4. 证明对于多粒子体系，如所受外力矩为零，则总角动

$$\text{量 } \hat{L} = \sum_i \hat{L}_i \text{ 是守恒量。} \hat{L}_i \text{ 为第 } i \text{ 个粒子的角动量算符。}$$

5. n 个粒子组成的体系，处于下列外场中，指出哪些力学量（例如动量、能量、角动量、宇称等，或它们的组合）是守恒量：

(1) 自由粒子（无相互作用，也不受外力），

(2) 无限、均匀柱对称场；

(3) 无限、均匀平面场；

(4) 中心力场。

6. 设两个电子处于同一单粒子能级 $E_{i,1}$ ，试根据角动

量耦合理论, 证明总角动量 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ 的量子数 J 只能取偶数。

7. 设有两个电子, 自旋态分别为 $\chi_{1/2}(s_{1z}), \chi_{1/2}(s_{2z})$, 求两个电子处于自旋单态 ($s=0$) 及三重态 ($s=1$) 的几率。

8. 设两个自旋为 $3/2$ 的全同粒子组成一个体系, 体系的对称自旋波函数有几个? 反对称自旋波函数有几个?

若对一般自旋为 s 的全同粒子组成的体系, 对称及反对称的自旋波函数各有几个?

9. 试论证: n 个电子组成的体系的总自旋平方算符属于最大本征值的所有本征函数都是对称的。

10. 假定质子和中子的相互作用势可以近似地用方位阱

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq b \\ 0 & r > b \end{cases}$$

表示, 其中 r 是质子和中子之间的距离。视质子和中子的质量近似相等, 均为 m , 它们的自旋均为 $1/2$, 问:

(1) 若取 $b = 2 \times 10^{-15} \text{m}$, 已知

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2}{m} = 1.02 \times 10^{-1} \text{MeV} \cdot \text{m}$$

V_0 至少要多大才能使中子和质子结合成氘核?

(2) 实验发现氘核的总角动量子数 $j=1$ 而不是 0, 这一事实和上面用简单的核力位所得的结果有没有矛盾? 怎样才能解释这一现象?

11. 考察两个质量均为 m 的粒子组成的一个物理体系, 它们同处于无穷深阱 (宽为 a) 中, 若两个粒子不是全同粒子, 则

(1) 求体系总哈密顿量的本征值和本征函数, 并给出最低两能级的退化度;

(2) 假设 $t=0$ 时, 体系处于状态

$$\begin{aligned} |\Psi(0)\rangle = & \sqrt{\frac{1}{6}} |\varphi_1 \varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |\varphi_1 \varphi_2\rangle \\ & + \sqrt{\frac{1}{6}} |\varphi_2 \varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |\varphi_2 \varphi_2\rangle \end{aligned}$$

(a) 求体系 t 时刻的波函数;

(b) 测量总能量所可取的值和相应的几率;

(c) 测量粒子 1 的能量的可能取值和相应的几率.

(d) 计算在 $|\Psi(0)\rangle$, $|\Psi(t)\rangle$ 下 $\hat{H}(1)$ 的平均值, 两种态下所得的结果一样吗? 为什么?

若两粒子全同, 试给出问题(1)和问题(2)中(a)问的答案.

12. 两个自旋 $1/2$ 的粒子组成的体系, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = \omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z}$$

(1) 若 $t=0$ 时, 体系处于

$$|\Psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} [|+-\rangle + |-+\rangle]$$

的态下, 求 $t=0$ 时, 总自旋平方算符 \hat{S}^2 及自旋 z 分量 \hat{S}_z 的可能取值和相应的几率.

(2) 若 $t=0$ 时, 状态波函数为

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{2} (|++\rangle + |--\rangle + |+-\rangle + |-+\rangle)$$

问: \hat{S}^2 的平均值 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 包含哪些频率? 何时 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 最大? 何时最小?

13. 两个自旋为 $1/2$ 的全同粒子, 同处于一维谐振子位阱中, 试给出最低两能级的能量值和相应的波函数, 并讨论其退化度 (不考虑两粒子间的相互作用).

现在若对体系施加一微扰

$$\hat{W} = \beta \hat{S}_y$$

式中 \hat{S}_y 为体系总自旋的 y 分量, $\beta \ll 1$. 试求次低能级修正到一级的能量值.

14. 两个质量为 m_1, m_2 的粒子, 同时置于谐振子位中, 两粒子间还存有强度为 k 的弹性力的作用, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_1\omega^2 x_1^2 + \frac{1}{2}m_2\omega^2 x_2^2 + \frac{1}{2}k(x_1 - x_2)^2$$

(1) 求 \hat{H} 本征方程的精确解;

(2) 画出弱耦合 $k \ll \mu\omega^2$ 极限情况下, 体系的能谱图, 其中 μ 是折合质量;

(3) 若两粒子是全同粒子, 质量为 m , 自旋为 s , 试给出 \hat{H} 的本征函数。

15. 两自旋为 $1/2$ 的粒子相碰撞, 设它们之间的相互作用为

$$\hat{H}' = \alpha \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

其中 α 是耦合系数, 碰撞前后 α 均为零。若碰撞前粒子 1 处于自旋向上的态, 粒子 2 处于自旋向下的态, 问:

(1) 碰撞后体系处于什么状态?

(2) 体系发生自旋反转的最短时间是多少?

16. 设有两个电子, 自旋态分别为

$$\chi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \xi = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\theta/2)e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

(1) 证明两个电子处于自旋单态 $s=0$ 及三重态 $s=1$ 的几率分别为

$$W_s = \frac{1}{2} [1 - \cos^2 \frac{\theta}{2}]$$

$$W_t = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 \frac{\theta}{2}]$$

(2) 设有两束这样的极化电子散射, 证明

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{4} [(3 + \cos\theta)\sigma_s + (1 - \cos\theta)\sigma_a]$$

式中 σ_s 与 σ_a 分别表示两个电子处于三重态及单重态下的散

射截面。

17. 两电子体系的能量算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + V_0(r) \left(a + b \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right)$$

其中 \hat{T} 为动能算符, $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ 分别为两电子的自旋算符。若 a, b 均为正实数, $V_0(r) < 0$, 问 a, b 间应有何种关系时, 才能使体系的自旋三重态为束缚态, 同时使自旋单态为非束缚态?

18. 两个质量均为 m , 自旋均为 $1/2$ 的全同粒子, 它们之间的相互作用势为

$$V_{1,2} = V(r) + k \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

其中

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > a \\ 0 & r < a \end{cases}$$

式中 k, a 均为常数。试求此双粒子体系的 s 态能级和波函数。

19. 实际的氦原子是两个电子在核库仑位作用下做三维运动。用微扰法求出的基态一级近似能量为

$$E = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (m \text{ 为电子质量})$$

为简化基态能量的计算, 请给出一个“一维氦原子”的简化模型, 并用该模型进行计算, 来说明模型是可取的。

20. 考虑非相对论性的中子-中子弹性散射。相互作用势是

$$V = \begin{cases} V_0 \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}_i (i=1,2)$ 分别为两个中子的泡利矩阵, V_0, a 均为大于零的常数, r 是两中子的相对坐标。当相对运动的能量较高, 势能可视为微扰时, 若两个中子均已沿同一固定方向极化, 试求微分散射截面。

附 录

一、常用物理常数

真空中光速	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
普朗克常数	$h = 6.626\,18 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = h/2\pi = 1.054\,588\,7 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
基本电荷	$e = 1.602\,189\,2 \times 10^{-19} \text{ C}$
电子静止质量	$m_e = 9.109\,534 \times 10^{-31} \text{ kg}$
质子静止质量	$m_p = 1.672\,648\,5 \times 10^{-27} \text{ kg}$
中子静止质量	$m_n = 1.674\,954\,3 \times 10^{-27} \text{ kg}$
原子质量单位	$u = 1.660\,565\,5 \times 10^{-27} \text{ kg}$
精细结构常数	$\alpha = 1/137.036\,04$
阿伏加德罗常数	$N_A = 6.022\,045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
玻耳兹曼常数	$k = 1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
里德伯常数	$R_\infty = 1.097\,373\,177 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
玻尔半径	$a_0 = 5.291\,770\,6 \times 10^{-11} \text{ m}$
核磁子	$\mu_N = 5.050\,824 \times 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
电子康普顿波长	$\lambda_c = 2.426\,308\,9 \times 10^{-12} \text{ m}$
质子康普顿波长	$\lambda_p = 1.321\,409\,9 \times 10^{-15} \text{ m}$
中子康普顿波长	$\lambda_n = 1.319\,590\,9 \times 10^{-15} \text{ m}$
法拉第常数	$F = 9.648\,456 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
经典电子半径	$r_e = 2.817\,938\,0 \times 10^{-15} \text{ m}$
玻尔磁子	$\mu_B = 9.274\,078 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
电子磁矩	$\mu_e = 9.284\,883\,2 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
质子磁矩	$\mu_p = 1.410\,617\,1 \times 10^{-26} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

摩尔气体常数

$$R = 8.31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

斯忒藩-玻耳兹曼常数

$$\sigma = 5.67032 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

万有引力常数

$$G = 6.6720 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$$

二、能量、功、热单位换算

	电子伏 (eV)	尔格* (erg)	焦耳 (J)	卡* (cal)	马力小时 (hp·h)	千瓦小时 (kW·h)
电子伏	1	1.602×10^{-12}	1.602×10^{-19}	3.827×10^{-20}	5.987×10^{-26}	4.450×10^{-26}
尔格*	6.242×10^{11}	1	10^{-7}	2.389×10^{-8}	3.725×10^{-14}	2.778×10^{-14}
焦耳	6.242×10^{18}	10^7	1	0.2389	3.725×10^{-7}	2.778×10^{-7}
卡*	2.613×10^{19}	4.186×10^7	4.186	1	1.559×10^{-6}	1.163×10^{-6}
马力小时*	1.676×10^{25}	2.685×10^{13}	2.685×10^6	6.414×10^5	1	0.7454
千瓦小时	2.247×10^{25}	3.6×10^{13}	3.6×10^6	8.601×10^5	1.341	1

*非法定计量单位，根据《中华人民共和国法定计量单位》规定，不得使用。

三、我国的法定计量单位

选自《中华人民共和国计量单位》

表 1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	千克(公斤)	kg
时 间	秒	s
电 流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

表 2 国际单位制的辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号
平面角	弧 度	rad
立体角	球 面 度	sr

表 3 国际单位制中具有专门名称的导出单位

量 的 名 称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频率	赫[兹]	Hz	s^{-1}
力; 重力	牛[顿]	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
压力, 压强; 应力	帕[斯卡]	Pa	N/m^2
能量; 功; 热	焦[耳]	J	$N \cdot m$
功率; 辐射通量	瓦[特]	W	J/s
电荷量	库[仑]	C	$A \cdot s$
电位; 电压; 电动势	伏[特]	V	W/A
电容	法[拉]	F	C/V
电阻	欧[姆]	Ω	V/A
电导	西[门子]	S	A/V
磁通量	韦[伯]	Wb	$V \cdot s$
磁通量密度, 磁感应强度	特[斯拉]	T	Wb/m^2
电感	亨[利]	H	Wb/A
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}C$	
光通量	流[明]	lm	$cd \cdot sr$
光照度	勒[克斯]	lx	lm/m^2
放射性活度	贝可[勒尔]	Bq	s^{-1}
吸收剂量	戈[瑞]	Gy	J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	J/kg

表 4 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时 间	分	min	1 min=60 s
	〔小〕时	h	1 h=60 min=3 600 s
	天(日)	d	1 d=24 h=86 400 s
平 面 角	〔角〕秒	($''$)	1 $''$ =($\pi/648 000$) rad (π 为圆周率)
	〔角〕分	($'$)	1 $'$ =60 $''$ =($\pi/10 800$) rad
	度	($^{\circ}$)	1 $^{\circ}$ =60 $'$ =($\pi/180$) rad
旋转速度	转每分	r/min	1 r/min=(1/60) s $^{-1}$
长 度	海里	n mile	1 n mile=1 852 m (只用于航程)
速 度	节	kn	1 kn=10 n mile/h=(1 852/3 600)m/s ² (只用于航行)
质 量	吨	t	1 t=10 ³ kg
	原子质量单位	u	1 u \approx 1.660 565 5 \times 10 ⁻²⁷ kg
体 积	升	L, (l)	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
能	电子伏	eV	1 eV \approx 1.602 189 2 \times 10 ⁻¹⁹ J
级 差	分贝	dB	
线 密 度	特〔克斯〕	tex	1 tex=10 ⁻⁶ kg/m

表5 用于构成十进倍数和
分数单位的词头

所表示的因数	词头名称	词头符号
10^{18}	艾[可萨]	E
10^{15}	拍[它]	P
10^{12}	太[拉]	T
10^9	吉[咖]	G
10^6	兆	M
10^3	千	k
10^2	百	h
10^1	十	da
10^{-1}	分	d
10^{-2}	厘	c
10^{-3}	毫	m
10^{-6}	微	μ
10^{-9}	纳[诺]	n
10^{-12}	皮[可]	p
10^{-15}	飞[母托]	f
10^{-18}	阿[托]	a

注：1. 周、月、年（年的符号为a）为一般常用时间单位。

2. [] 内的字，是在不致混淆的情况下，可以省略的字。

3. () 内的字为前者的同义语。

4. 角度单位度、分、秒的符号不处于数字后时，用括弧。

5. 升的符号中，小写字母l为备用符号。

6. r为“转”的符号。

7. 人民生活和贸易中，质量习惯称为重量。

8. 公里为千米的俗称，符号为km。

9. 10^4 称为万， 10^8 称为亿， 10^{12} 称为万亿。这类数词的使用不受词头名称的影响，但不应与词头混淆。

四、常用数学公式

$$\cos \theta = \frac{1}{2} (e^{i\theta} + e^{-i\theta})$$

$$\sin \theta = \frac{1}{2i} (e^{i\theta} - e^{-i\theta})$$

$$\begin{aligned} \sqrt{1 \pm x} &= 1 \pm \frac{1}{2}x - \frac{1 \cdot 1}{2 \cdot 4}x^2 \pm \frac{1 \cdot 1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3 \\ &\quad - \frac{1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8}x^4 \pm \cdots \quad (|x| \leq 1) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\sqrt{1 \pm x}} = 1 \mp \frac{1}{2}x + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}x^2 \mp \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3$$

$$+ \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} x^4 + \dots \quad (|x| < 1)$$

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + x^4 \mp \dots \quad (|x| < 1)$$

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (|x| < \infty)$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots + (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} + \dots \quad (|x| < \infty)$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + \dots \quad (|x| < \infty)$$

$$\int x^n e^{ax} dx = e^{ax} \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} \frac{x^{n-m}}{a^{m+1}}$$

$$\int x^n \sin ax dx = -\frac{x^n \cos ax}{a} + \frac{n}{a} \int x^{n-1} \cos ax dx$$

$$\int x^n \cos ax dx = \frac{x^n \sin ax}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} \sin ax dx \quad (n > 0)$$

$$\int \sin^n ax dx = -\frac{\sin^{n-1} ax \cdot \cos ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} ax dx$$

(n 为正整数)

$$\int \cos^n ax dx = \frac{\cos^{n-1} ax \cdot \sin ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} ax dx$$

(n 为正整数)

$$\int \sin^2 x dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \sin x \cdot \cos x$$

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a} \sin 2ax - \frac{1}{8a^2} \cos 2ax$$

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{1}{2} \left[x\sqrt{a^2 - x^2} + a^2 \arcsin \frac{x}{a} \right]$$

$$\int \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} dx = \sqrt{a^2 + x^2}$$

$$\int \frac{1}{\sqrt{a^2 + x^2}} dx = \ln(x + \sqrt{a^2 + x^2})$$

$$\int_b^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-ab}}{a^{n+1}} \left[1 + ab + \frac{(ab)^2}{2!} + \dots + \frac{(ab)^n}{n!} \right]$$

(n 为正整数)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \text{ 为正整数})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} \cos bx e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-b^2/4a}$$

$$\int_0^{\infty} \sin bx e^{-ax^2} dx = \frac{b}{a^2 + b^2}$$

$$\int_0^{\infty} \cos bxe^{-ax^2} dx = \frac{a}{a^2 + b^2}$$

五、向量运算公式

在直角坐标系中, 向量 \boldsymbol{v} 可表为

$$\boldsymbol{v} = v_1 \boldsymbol{i} + v_2 \boldsymbol{j} + v_3 \boldsymbol{k}$$

标量积

$$\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B} = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3$$

向量积

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix}$$

标量三重积

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = \begin{vmatrix} A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{vmatrix}$$

向量三重积

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{C} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})\mathbf{A}$$

向量的微分

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C} + \dots) = \frac{d\mathbf{A}}{dt} + \frac{d\mathbf{B}}{dt} + \frac{d\mathbf{C}}{dt} + \dots$$

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{dA_1}{dt}\mathbf{i} + \frac{dA_2}{dt}\mathbf{j} + \frac{dA_3}{dt}\mathbf{k}$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \frac{d\mathbf{A}}{dt} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{A} \cdot \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \frac{d\mathbf{A}}{dt} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

φ 的梯度

$$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\mathbf{k}$$

\mathbf{A} 的散度

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_1}{\partial x} + \frac{\partial A_2}{\partial y} + \frac{\partial A_3}{\partial z}$$

\mathbf{A} 的旋度

$$\nabla \times \mathbf{A} = \left(\frac{\partial A_3}{\partial y} - \frac{\partial A_2}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial A_1}{\partial z} - \frac{\partial A_3}{\partial x} \right) \mathbf{j}$$

$$+ \left(\frac{\partial A_2}{\partial x} - \frac{\partial A_1}{\partial y} \right) k$$

φ 的拉普拉斯算符作用

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

六、正交曲线坐标

(一) 圆柱坐标 ρ, φ, z

$$\begin{cases} x = \rho \cos \varphi \\ y = \rho \sin \varphi \\ z = z \end{cases}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(二) 球极坐标 r, θ, φ

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

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

(三) 椭圆柱坐标 ξ, η, z

设椭圆的两个焦点 A 和 B 的坐标分别为 $(a, 0)$ 与 $(-a, 0)$, 任一点 P 离焦点的距离各为 r_A 和 r_B . 定义椭圆柱坐标 ξ, η, z 为

$$\xi = (r_B + r_A)/2a$$

$$\eta = (r_B - r_A)/2a$$

$$z = z$$

則

$$x = a\xi\eta$$

$$y = a\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$$

$$z = z$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & a^2(\xi^2 - \eta^2) \left\{ \sqrt{\xi^2 - 1} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sqrt{\xi^2 - 1} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \right. \\ & \left. + \sqrt{1 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sqrt{1 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right\} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$

(四) 拋物綫柱坐標 λ, μ, z

$$x = \frac{1}{2}(\lambda - \mu)$$

$$y = \sqrt{\lambda\mu}$$

$$z = z$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{4}{\lambda + \mu} \left\{ \sqrt{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\sqrt{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \right. \\ & \left. + \sqrt{\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\sqrt{\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \right\} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$

七、 δ 函数的性质

$$\delta(y) = \lim_{a \rightarrow \infty} \sin ay / \pi y$$

$$\delta(y) = \lim_{a \rightarrow 0} \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-y^2/a^2}$$

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iky} dk$$

$$\delta(y) = \delta(-y)$$

$$y\delta(y) = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) dy = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y) \delta(y) dy = f(0)$$

$$\delta(ay) = |a|^{-1} \delta(y)$$

$$\delta(y^2 - a^2) = (2a)^{-1} [\delta(y-a) + \delta(y+a)]$$

$$f(y)\delta(y-a) = f(a)\delta(y-a)$$

$$y\delta'(y) = -\delta(y)$$

$$\delta'(y) = -\delta'(-y)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(y-a)\delta(y-b) dy = \delta(a-b)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta'(y)f(y) dy = -f'(0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y)\delta[g(y)-a] dy = \frac{f(y)}{dg/dy} \bigg|_{y=g^{-1}(a)}$$

八、特殊函数

(一) 厄米多项式与谐振子波函数

厄米方程

$$H'' - 2qH' + (\lambda - 1)H = 0$$

只有当 $\lambda - 1 = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$ 时, 才有一个多项式解

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n}{dq^n} e^{-q^2}$$

称 $H_n(q)$ 为厄米多项式。

厄米多项式的生成函数为

$$e^{-s^2 + 2qs} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!} s^n$$

厄米多项式的递推关系与有关公式为

$$H_{n+1}(q) + 2nH_{n-1}(q) - 2qH_n(q) = 0$$

$$H'_n(q) = 2nH_{n-1}(q)$$

$$H_n(-q) = (-1)^n H_n(q)$$

厄米多项式的正交关系与有关公式为

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(q) H_n(q) e^{-q^2} dq = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

厄米多项式前五项的具体形式是

$$H_0(q) = 1$$

$$H_1(q) = 2q$$

$$H_2(q) = 4q^2 - 2$$

$$H_3(q) = 8q^3 - 12q$$

$$H_4(q) = 16q^4 - 48q^2 + 12$$

线谐振子的薛定格方程可以化成

$$\psi'' + (\lambda - q^2)\psi = 0$$

其中

$$q = \alpha x$$

$$\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$$

$$\lambda = 2E/\hbar\omega$$

考虑到 $q \rightarrow \pm\infty$ 时波函数的渐近行为，可令方程的一般解为

$$\psi \approx e^{-(1/2)q^2} u(q)$$

将其代回薛定格方程，立即得到厄米方程，进而可求得线谐振子的本征函数

$$\psi_n(x) = N_n e^{-(1/2)\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$

其中

$$N_n = [\alpha / (\sqrt{\pi} 2^n n!)]^{1/2}$$

(二) 勒让德多项式及球谐函数

1. 勒让德多项式

勒让德方程

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{dP}{dx}] + \lambda P = 0$$

的解为勒让德多项式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

此时

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

生成函数为

$$[1 - 2xt + t^2]^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l$$

递推关系为

$$(l+1)P_{l+1} - (2l+1)xP_l + lP_{l-1} = 0$$

$$xP'_l - P'_{l-1} = lP_l$$

$$P'_{l+1} = xP'_l + (l+1)P_l$$

$$P'_{l+1} - P'_{l-1} = (2l+1)P_l$$

$$(x^2 - 1)P'_l = x l P_l - l P_{l-1}$$

$$(2l+1)(x^2 - 1)P'_l = l(l+1)(P_{l+1} - P_{l-1})$$

正交关系为

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

前几个勒让德多项式为

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{3}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

2. 连带勒让德函数

连带勒让德方程

$$(1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2}\right)P = 0$$

的物理上允许的解为连带勒让德函数

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

式中 m 可正可负。

递推关系为

$$\begin{aligned} (2l+1)xP_l^m &= (l+m)P_{l-1}^m + (l-m+1)P_{l+1}^m \\ (2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^m &= P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1} \\ (2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^m &= (l+m)(l+m-1)P_{l-1}^{m-1} - (l-m+2)(l-m+1)P_{l-1}^{m-1} \\ &= (l+1)(l+m)P_{l-1}^m - l(l-m+1)P_{l+1}^m \end{aligned}$$

正交关系为

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_l^n(x) dx = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \delta_{ln}$$

前几个连带勒让德函数为

$$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}$$

$$P_1^{-1}(x) = -\frac{1}{2}(1-x^2)^{1/2}$$

$$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}$$

$$P_2^{-1}(x) = -\frac{1}{2}x(1-x^2)^{1/2}$$

$$P_1^1(x) = 3(1-x^2)$$

$$P_2^{-2}(x) = -\frac{1}{8}(1-x^2)$$

3. 球諧函数

球諧函数定义为

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \\ \cdot P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

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

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

递推公式为

$$\cos\theta Y_{l,m} = a_{l,m} Y_{l+1,m} + a_{l-1,m} Y_{l-1,m}$$

$$\sin\theta e^{i\varphi} Y_{l,m} = b_{l-1,m+1} Y_{l-1,m+1} - b_{l,m} Y_{l+1,m+1}$$

$$\sin\theta e^{-i\varphi} Y_{l,m} = -b_{l-1,m-1} Y_{l-1,m-1} + b_{l,m-1} Y_{l+1,m-1}$$

式中

$$a_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}}$$

$$b_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

正交关系为

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l',m'}^* Y_{l,m} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

加法公式为

$$P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$$

特别当 $\theta = 0$ 时, 有

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{2l+1}{4\pi}$$

平面波展开公式

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i k r \cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l j_l(kr) Y_{l0}(\theta)$$

若平面波波矢 \mathbf{k} 的方向为 (θ_k, φ_k) , 则

$$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

(三) 连带拉盖尔函数与氢原子径向波函数

1. 连带拉盖尔函数

微分方程

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (k+1-z) \frac{d}{dz} + n \right] L_n^k = 0$$

的解为连带拉盖尔函数

$$L_n^k = (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} L_n^0 \quad n, k = 0, 1, 2, \dots$$

其中

$$L_n^0 = e^z \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^n)$$

为拉盖尔多项式.

生成函数为

$$\frac{e^{-t/(1-t)}}{(1-t)^{k+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{(n+k)!} L_n^k(z) \quad |t| < 1$$

正交关系为

$$\int_0^{\infty} e^{-z} z^k L_n^k L_m^k dz = \frac{[(n+k)!]}{n!} \delta_{nm}$$

递推关系为

$$(n+1)L_{n+1}^k + (z-k-2n-1)L_n^k + (n+k)L_{n-1}^k = 0$$

$$(L_n^k)' - (L_{n-1}^k)' + L_{n-1}^k = 0$$

$$(n+1)(L_{n+1}^k)' + (z-n-1)(L_n^k)' - (n-1)L_{n+2}^k + (k+2n+2-z)L_n^k = 0$$

$$z(L_n^k)' = nL_n^k - (n+k)L_{n-1}^k$$

$$L_n^k = L_{n+1}^{k+1} - L_{n-1}^{k+1}$$

拉盖尔函数可写为

$$L_{n+l}^{l+1}(z) = \sum_{k=0}^{n+l-1} (-1)^{k+2l+1} \cdot \frac{[(n+l)!] z^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!}$$

前几个拉盖尔多项式为

$$L_0(z) = 1$$

$$L_1(z) = -z + 1$$

$$L_2(z) = z^2 - 4z + 2$$

$$L_3(z) = -z^3 + 9z^2 - 18z + 6$$

$$L_4(z) = z^4 - 16z^3 + 72z^2 - 96z + 24$$

$$L_5(z) = -z^5 + 25z^4 - 200z^3 + 600z^2 - 600z + 120$$

2. 氢原子径向波函数

氢原子的径向方程可化为

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[e + \frac{2z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0$$

其解为

$$\begin{aligned} R_{n,l}(r) &= u_{n,l}(r)/r \\ &= N_{n,l} e^{-l/2} \xi^l L_{n-l-1}^{l+1}(\xi) \end{aligned}$$

式中

$$N_{nl} = - \left\{ \left(\frac{2z}{na} \right)^2 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2}$$

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

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

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

氢原子前几个能级的径向波函数为

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

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

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/(2a)}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3} a^{3/2}} \left[1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] e^{-r/(3a)}$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6} a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a} \right) e^{-r/(3a)}$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30} a^{3/2}} \left(\frac{r}{a} \right)^2 e^{-r/(3a)}$$

(四) 伽马函数

伽马函数定义为

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

递推关系为

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin \pi z}$$

设 n 为正整数, 则

$$\Gamma(n+z) = (z+n-1)(z+n-2)\cdots(z+1)(z)\Gamma(z)$$

特别是, 当 $z=1$ 时

$$\Gamma(n+1) = n \cdot (n-1) \cdots 2 \cdot 1 = n!$$

$$\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1$$

而

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi}$$

若 β 是任意实数, 则

$$|\Gamma(1+i\beta)|^2 = \frac{\pi\beta}{\sin \pi\beta}$$

(五) 合流超几何函数

1. 超几何函数

微分方程

$$\left\{ z(1-z) \frac{d^2}{dz^2} + [c - (a+b+1)z] \frac{d}{dz} - ab \right\} F = 0$$

满足 $c \neq -n$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 的解为超几何级数 $F(a, b, c; z)$, 其表达式为

$$\begin{aligned} F(a, b, c; z) = & 1 + \frac{ab}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} \\ & + \frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

在单位圆 $|z| < 1$ 内部所有点上级数是收敛的。

将其解析开拓到全 z 平面, 可能除去 $z=1$ 和 $z=\infty$ 两点, 称这样开拓后的函数为超几何函数。

积分表示为

$$F(a, b, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} dt$$

$$\cdot (1-zt)^{-a} dt$$

其中 $\operatorname{Re}(c) > \operatorname{Re}(b) > 0, |\arg(1-z)| < \pi$.

若 $\operatorname{Re}(c-a-b) > 0$, 则

$$\Gamma(a, b, c, 1) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}$$

超几何函数与一些函数之间的关系如下:

$$(1+z)^a = F(-a, \beta, \beta, -z)$$

$$\arcsin z = z F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, z^2\right)$$

$$\operatorname{arctg} z = z F\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, -z^2\right)$$

$$\ln(1+z) = z F(1, 1, 2, -z)$$

$$\cos \mu z = F\left(\frac{\mu}{2}, -\frac{\mu}{2}, \frac{1}{2}, \sin^2 z\right)$$

$$\sin \mu z = \mu \sin z F\left(\frac{1+\mu}{2}, \frac{1-\mu}{2}, \frac{3}{2}, \sin^2 z\right)$$

$$P_l^m(z) = \frac{\Gamma(l+m+1)}{\Gamma(l-m+1)} \frac{(z^2-1)^{m/2}}{2^m \Gamma(m+1)} \cdot F(m-l, m+l+1, m+1, \frac{1-z}{2})$$

$$P_l(z) = F(-l, l+1, 1, \frac{1-z}{2})$$

2. 合流超几何函数

微分方程

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (c-z) \frac{d}{dz} - a\right] u = 0$$

的通解为

$$u = c_1 F(a, c, z) + c_2 z^{1-c} F(a-c+1, 2-c, z)$$

其中

$$F(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!}$$

$$+ \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots$$

称为合流超几何函数。

与超几何函数关系为

$$F(a, c; z) = \lim_{b \rightarrow \infty} F(a, b, c; \frac{z}{b})$$

与其它特殊函数的关系为

$$L_n^k(z) = \frac{[(n+k)!]^2}{n!k!} F(-n, k+1; z)$$

$$H_n(z) = \begin{cases} (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{(2p)!}{p!} F(-p, \frac{1}{2}; z^2), & n=2p \\ (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{(2p+1)!}{p!} z F(-p, \frac{3}{2}; z^2), & n=2p+1 \end{cases}$$

(六) 贝塞尔函数

1. 第一类贝塞尔函数

贝塞尔方程

$$x^2 \frac{d^2 F}{dx^2} + x \frac{dF}{dx} + (x^2 - \nu^2) F = 0$$

的两个独立解为第一类贝塞尔函数

$$J_\nu(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k+1+\nu)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+\nu}$$

$$J_{-\nu}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k+1-\nu)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k-\nu}$$

上两式中,前者 ν 不能为负整数,后者 ν 不能为正整数。

当 $\nu = n = 0, 1, 2, \dots$ 时

$$J_{\nu}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(n+k)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+n}$$

$$J_{-\nu}(x) = (-1)^n J_{\nu}(x)$$

渐近表达式: $x \rightarrow 0$ 时为

$$J_{\nu}(x) \sim \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu} / \Gamma(1+\nu)$$

$$J_{-\nu}(x) \sim \left(\frac{x}{2}\right)^{-\nu} / \Gamma(1-\nu)$$

$$J_n(x) \sim \left(\frac{x}{2}\right)^n / n!$$

$x \rightarrow \infty$ 时为

$$J_{\nu}(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)$$

递推关系为

$$2J'_{\nu} = J_{\nu-1} - J_{\nu+1}$$

$$2\nu J_{\nu} = x(J_{\nu-1} + J_{\nu+1})$$

半整阶贝塞尔函数

$$J_{l+1/2}(x) = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi x}} x^{l+1} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \left(\frac{\sin x}{x}\right)$$

$$J_{-l-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} x^{l+1} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \left(\frac{\cos x}{x}\right)$$

特别是, 当 $l=0$ 时

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x$$

$$J_{-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x$$

2. 球贝塞尔函数

球贝塞尔函数 $j_l(x)$ 、埃诺曼函数 $n_l(x)$ 及第一、二类汉

克耳函数 $h_l^{(\pm)}(x)$ 都是球贝塞尔方程

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} + 1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f_l = 0$$

的解，它们与第一类贝塞尔函数的关系为

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{l+1/2}(x)$$

$$n_l(x) = (-1)^l \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{-l-1/2}(x)$$

$$h_l^{(\pm)}(x) = n_l(x) \pm i j_l(x)$$

递推公式为

$$(2l+1)j'_l(x) = l j_{l-1}(x) - (l+1)j_{l+1}(x)$$

$$-\frac{1}{x} \cdot (2l+1)j_l(x) = j_{l-1}(x) + j_{l+1}(x)$$

前几个球贝塞尔函数为

$$j_0 = \frac{\sin x}{x}$$

$$j_{-1} = -\frac{\cos x}{x}$$

$$j_1 = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}$$

九、克莱布许-高登系数

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$$

$$= (-1)^{j_1+j_2-j} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 j m \rangle$$

$j_1=1/2$	$j_2=1/2$	$j=1$			$j=0$
m_1	m_2	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	$m=0$
1/2	1/2	1			
1/2	-1/2		$\sqrt{1/2}$		$\sqrt{1/2}$
-1/2	1/2		$\sqrt{1/2}$		$-\sqrt{1/2}$
-1/2	-1/2			1	

$j_1=1$	$j_2=1/2$	$j=3/2$				$j=1/2$	
m_1	m_2	$m=3/2$	$m=1/2$	$m=-1/2$	$m=-3/2$	$m=1/2$	$m=-1/2$
1	1/2	1					
1	-1/2		$\sqrt{1/3}$			$\sqrt{2/3}$	
0	1/2		$\sqrt{2/3}$			$-\sqrt{1/3}$	
0	-1/2			$\sqrt{2/3}$			$\sqrt{1/3}$
-1	1/2			$\sqrt{1/3}$			$-\sqrt{2/3}$
-1	-1/2				1		

$j_1=3/2$	$j_2=1/2$	$j=2$					$j=1$		
m_1	m_2	$m=2$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	$m=-2$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$
3/2	1/2	1							
3/2	-1/2		1/2				$\sqrt{3/2}$		
1/2	1/2		$\sqrt{3/2}$				-1/2		
1/2	-1/2			$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$	
-1/2	1/2			$\sqrt{1/2}$				$-\sqrt{1/2}$	
-1/2	-1/2				$\sqrt{3/2}$				1/2
-3/2	1/2				1/2				$-\sqrt{3/2}$
-3/2	-1/2					1			

$j_1=1$		$j=2$					$j=1$			$j=0$
m_1	m_2	$m=2$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	$m=-2$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	$m=0$
1	1	1								
1	0		$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$			
1	-1			$\sqrt{1/6}$				$\sqrt{1/2}$		$\sqrt{1/3}$
0	1		$\sqrt{1/2}$				$-\sqrt{1/2}$			
0	0			$\sqrt{2/3}$				0		$-\sqrt{1/3}$
0	-1				$\sqrt{1/2}$				$\sqrt{1/2}$	
-1	1			$\sqrt{1/6}$				$-\sqrt{1/2}$		$\sqrt{1/3}$
-1	0				$\sqrt{1/2}$				$-\sqrt{1/2}$	
-1	-1					1				

$j_1=2$		$j=5/2$										$j=3/2$			
m_1	m_2	$m=5/2$	$m=3/2$	$m=1/2$	$m=-1/2$	$m=-3/2$	$m=-5/2$	$m=3/2$	$m=1/2$	$m=-1/2$	$m=-3/2$				
2	1/2	1													
2	-1/2		$\sqrt{1/5}$					$\sqrt{4/5}$							
1	1/2		$\sqrt{4/5}$					$-\sqrt{1/5}$							
1	-1/2			$\sqrt{2/5}$					$\sqrt{3/5}$						
0	1/2			$\sqrt{3/5}$					$-\sqrt{2/5}$						
0	-1/2				$\sqrt{3/5}$					$\sqrt{2/5}$					
-1	1/2				$\sqrt{2/5}$					$-\sqrt{3/5}$					
-1	-1/2					$\sqrt{4/5}$					$\sqrt{1/5}$				
-2	1/2					$\sqrt{1/5}$					$-\sqrt{4/5}$				
-2	-1/2						1								

人名对照表

B

巴耳末	Balmer, J. J.
玻尔	Bohr, N.
玻耳兹曼	Boltzmann, L. E.
玻恩	Born, M.

C

康普顿	Compton, A. H.
库仑	Coulomb, C. A. de

D

戴维逊	Davisson, C. J.
德布罗意	de Broglie, L.
笛卡儿	Descartes, R.
狄拉克	Dirac, P. A. M.

E

爱因斯坦	Einstein, A.
------	--------------

F

费米	Fermi, E.
费曼	Feynmann, R. P.
傅立叶	Fourier, J.

G

伽莫夫	Gamow, G.
高斯	Gauss, C. F.
盖拉赫	Gerlach, W.
革末	Germer, L. H.
古兹米特	Goudsmit, S. A.

H

哈密顿	Hamilton, W. R.
海森堡	Heisenberg, W.
希尔伯特	Hilbert, D.

J

金斯	Jeans, J. H.
----	--------------

L

朗德	Lande, A.
朗之万	Langevin, P.
拉普拉斯	Laplace, P. S. M. de
拉摩	Larmor, J.
勒让德	Legendre, A. M.
洛仑兹	Lorentz, H. A.

M

麦克斯韦	Maxwell, J. C.
------	----------------

N

牛顿	Newton, I.
----	------------

P

帕邢	Paschen, F.
泡利	Pauli, W.
普朗克	Planck, Max, K.E.L.

R

瑞利	Rayleigh, (J.W.Strutt).
卢瑟福	Rutherford, E.
里德伯	Rydberg, J.R.

S

薛定格	Schrodinger, E.
索末非	Sommerfeld, A.
斯塔克	Stark, J.
史特恩	Stern, O.

U

乌仑贝克	Uhlenbeck, G.E.
------	-----------------

W

韦伯	Weber, W.
维恩	Wien, W.
威尔逊	Wilson, C.T.R.
塞曼	Zeeman, Pz.

[General Information]

书名=量子力学（下册）

作者=

页数=311

SS号=0

出版日期=

封面	-6
书名	-5
版权	-4
目录	-3
正文	1