

# 量子力学

## Chapter 9. 三维空间中的量子力学

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

*hyang@ustc.edu.cn*

December 11, 2023

# 目录

- ① 有心力场量子力学体系
- ② 氢原子
- ③ 带电粒子在电磁场中的运动
  - 电子的内禀磁矩
  - 正常塞曼效应
  - 朗道能级
  - 碱金属原子光谱的双线结构
  - 反常 Zeeman 效应
  - Aharonov-Bohm 效应
- ④ 氢原子能级的代数解法
- ⑤ 全同粒子体系

# 有心力场

物理学中广泛遭遇处理质点或粒子在中心力场中运动的问题. 例如:

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

中心力场的特点是:

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

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

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

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

那么, 在量子力学中情形如何呢?

## 角动量算符与径向薛定谔方程:

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

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

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

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

且：

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

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

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

- 回忆力学量系综平均值随时间演化遵从的规律:

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

点评:

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

那么, 怎样解除体系能级的简并呢?

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

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

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

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

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

回忆在球坐标系里,

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

上式等价地写为:

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

因此, 中心力场中粒子的能量本征值方程可表为:

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

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

# **Introduction to Mathematical Physics**

**CHARLIE HARPER**

*Department of Physics  
California State University, Hayward*



**1.50** Verify Eqs. (1.83) and (1.85). *Hint:* First show that  $\hat{e}_i = h_i \nabla u^i$  for  $i = 1, 2, 3$ .

since

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{A}) = \mathbf{A} \cdot \nabla \phi + \phi \nabla \cdot \mathbf{A}$$

and (see Problem 1.50)

$$\nabla \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_1}{h_2 h_3} \right) = \nabla \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_2}{h_1 h_3} \right) = \nabla \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_3}{h_1 h_2} \right) = 0. \quad (1.83)$$

since

$$\mathbf{V} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_1}{h_1}(h_1 V_1) + \frac{\hat{\mathbf{e}}_2}{h_2}(h_2 V_2) + \frac{\hat{\mathbf{e}}_3}{h_3}(h_3 V_3)$$

and (see Problem 1.50)

$$\nabla \times \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_1}{h_1} \right) = \nabla \times \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_2}{h_2} \right) = \nabla \times \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_3}{h_3} \right) = 0. \quad (1.85)$$

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

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

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

于是, 径向波函数  $\mathcal{R}_l(r)$  须满足的方程是:

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

倘若进行如下波函数替换,

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

则新的径向波函数  $\chi_l(r)$  须满足方程:

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

## 讨论：

- ① 不同中心力场中粒子的定态波函数的差别仅在于径向波函数  $\mathcal{R}_l(r)$  或  $\chi_l(r)$ ，它们取决于势场  $V(r)$  的具体形式。因此，中心力场的核心问题就是在适当的边界条件下求解径向薛定谔方程。
- ② 径向薛定谔方程与磁量子数  $m$  无关。所以，中心力场中粒子能级的简并度一般为  $(2l+1)$ 。
- ③ 两个典型的有心力场量子力学体系是：

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

## 径向波函数在 $r \rightarrow 0$ 邻域的渐近行为：

假定：

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

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

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

$r = 0$  是此方程的正则奇点. 在其邻域内, 可设

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

代入到前述方程得到:

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

因此, 当  $r \sim 0$ , 或者有:

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

或者有:

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

警示:

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

理由：

按照波函数的概率诠释, 在任何体积元中找到粒子的概率

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

都应有限值.

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

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

它实际上并不是 Schrödinger 方程的解.

# 氢原子

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

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

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

这是一种中心力场. 所以,氢原子中电子的能量本征函数是:

$$\psi_{E(r, \theta, \phi)} = \frac{\chi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

其中,径向波函数  $\chi_l(r)$  服从方程

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



# 原子单位制

为求解氢原子薛定谔方程方便计, 定义原子单位制:

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

注意到普通单位制 (例如 SI 与高斯制) 中出现的基本力学量只有质量  $M$ 、长度  $L$  与时间  $T$ ,

① 采用了原子单位制后, 所有力学量都无量纲化了.

**问题:** 怎样从原子单位制重新返回到普通单位制 ?

在普通单位制里,

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

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

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

① 若要求  $\Omega = a$  具有长度的量纲, 则

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

其解为  $x = 2, y = -1, z = -2$ . 因此,

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

原子单位制中的无量纲长度欲返回到普通单位制, 须乘上此  $a$  (玻尔半径).

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

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

其解为  $x = -2, y = 1, z = 4$ . 因此,

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

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

在高斯单位制基础上进一步采取原子单位制, 可把氢原子的径向薛定谔方程简化为:

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

显然,  $r = 0$  和  $r = \infty$  是此方程的两个奇点.

❶ 如前分析, 径向方程在奇点  $r = 0$  邻域的渐近行为是:

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

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

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

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

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

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

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

待定函数  $u(r)$  须满足渐近条件  $u(r)|_{r \sim 0} \rightarrow \text{有限值}$ . 代入径向方程, 可得:

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

进一步引入无量纲坐标  $\xi = 2\beta r$ , 将此方程改写为:

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

这是一个特殊的合流超几何方程. 将其与标准形式比较,

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

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

现在尝试求合流超几何方程

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

在  $\xi = 0$  邻域内的级数解.  $\xi = 0$  是方程的正则奇点, 我们把方程试探解的形式取为

$$u(\xi) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \xi^{j+s}, \quad c_0 \neq 0$$

实参数  $s$  称为解的指数, 待定. 从而有:

$$\frac{du}{d\xi} = \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s) c_j \xi^{j+s-1} = s c_0 \xi^{s-1} + \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s+1) c_{j+1} \xi^{j+s},$$

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} = s(s-1) c_0 \xi^{s-2} + \sum_{j=0}^{+\infty} (j+s+1)(j+s) c_{j+1} \xi^{j+s-1}$$

把这几式代回到合流超几何方程中, 可知:

$$0 = s(\gamma + s - 1)c_0\xi^{s-1} + \sum_{j=0}^{+\infty} \xi^{j+s} [(\gamma + j + s)(j + s + 1)c_{j+1} - (\alpha + j + s)c_j]$$

所以, 确定指数  $s$  及系数递推关系的方程分别是:

$$s(\gamma + s - 1) = 0$$

和

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

指数  $s$  的取值有两个,  $s = 0$  或者  $s = 1 - \gamma$ .  $\gamma = 1$  情形下  $s$  的两个取值相同, 均为  $s = 0$ .  $\gamma \neq 1$  情形下  $s = 1 - \gamma$  对应的解  $u(\xi)$  会修改径向波函数  $\chi_l(r)$  在  $r \sim 0$  处的渐近行为, 应舍去. 故取  $s = 0$ , 仅考虑合流超几何方程如下形式的级数解:

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

级数解中,系数间的递推关系为:

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

所以,

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

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

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

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

.....

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

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

不难看出:

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

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

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



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

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

利用  $n_r$  可以重新定义一个正整数  $n$ , 称为[主量子数](#):

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

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

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

添上能量的原子单位 ( $\mu e^4/\hbar^2$ ), 即得:

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

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

## 讨论：

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

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

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

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

这就是氢原子能级  $E_n$  的简并度.

- ② 氢原子的束缚态能量本征函数的完整表达式是:

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

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

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

## 几点解释:

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

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

- $\mathcal{N}_{nl}$  是波函数的归一化常数,

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

它可以保证:

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

或者等价地,

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

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

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

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

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

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

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

点评:

- 不计电子自旋时, 氢原子哈密顿算符  $\hat{H}$  的本征值

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

的简并度是  $n^2$ . 换言之, 存在着  $n^2$  个相互正交的能量本征函数

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

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

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

与三者的共同本征函数  $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  之间却有着一一对应的关系. 因此,

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

形成了描写氢原子 (不计电子自旋时) 束缚态的一组相容力学量算符完全集合.

- 氢原子中最低的几条能级的径向波函数如下. 基态 ( $n = 1$ ):

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

第一激发态 ( $n = 2$ ):

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

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

- **径向位置概率分布:** 按照波函数的概率诠释, 若氢原子处于定态  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ , 则在  $(r, r + dr)$  球壳中找到电子的概率为:

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

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

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

所以,

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

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

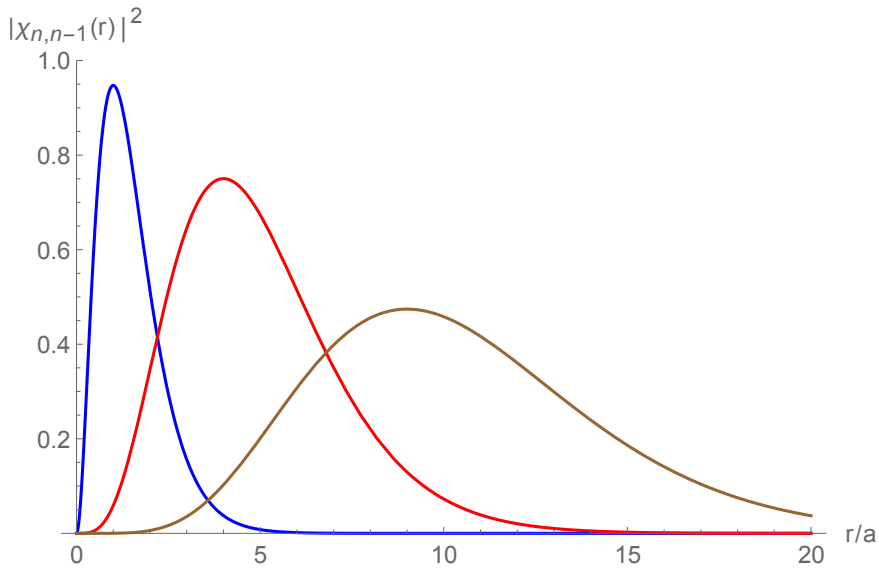
$$r_n = n^2 a, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

证明如下:

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

点评:

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





- 概率密度分布随角度的变化:

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

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

它与方位角  $\phi$  无关. 因此, 概率密度分布关于绕  $z$  轴的旋转是对称的.

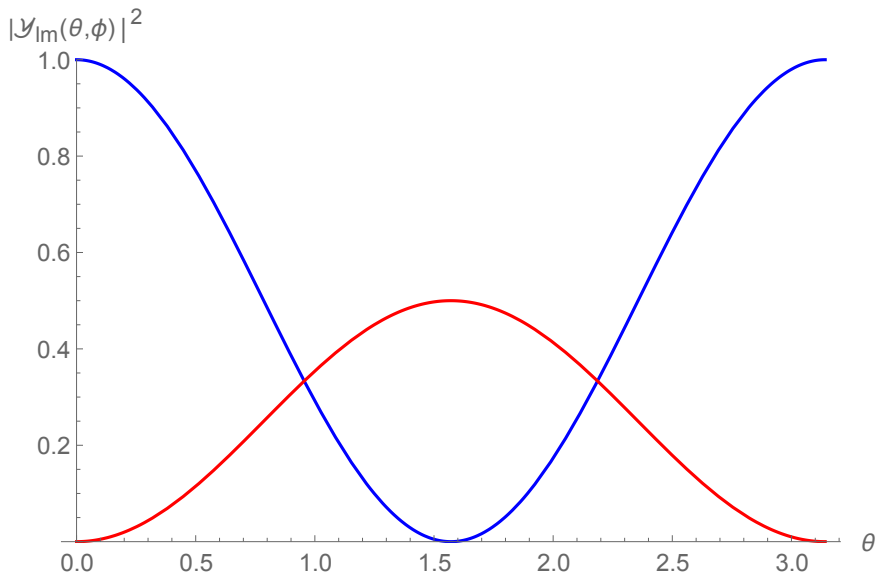
回忆缔合勒让德多项式  $P_l^m(\cos \theta)$  的表达式:

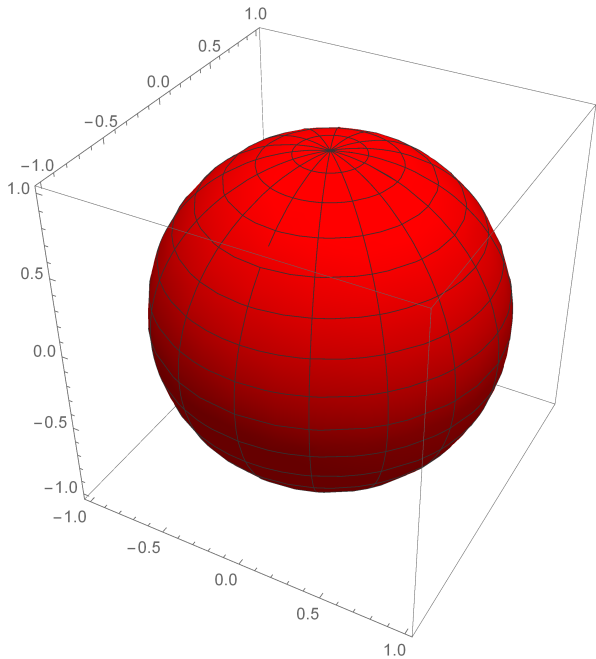
$$P_0^0(\cos \theta) = 1$$

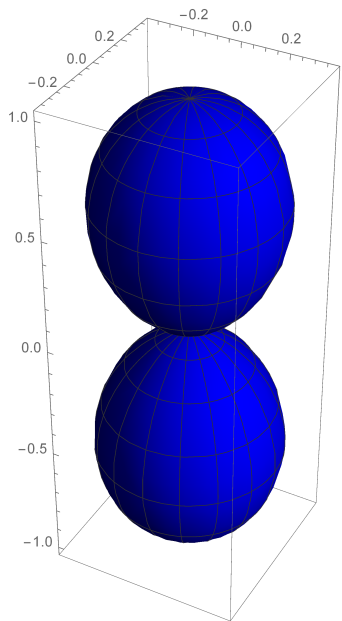
$$P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta$$

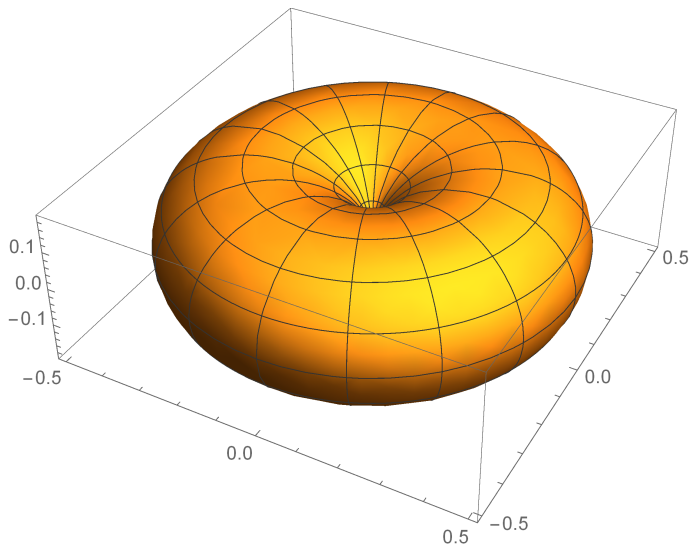
$$P_1^{\pm 1}(\cos \theta) = \sin \theta / \sqrt{2}$$

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









- 电流密度矢量与磁矩:

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

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

现在计算  $\mathbf{j}$  的各分量. 采用球坐标系, 如此

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

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

$$j_r = j_\theta = 0$$

但电子绕  $z$  轴的环电流密度  $j_\phi$  不为零:

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

现在求电子轨道磁矩. 按照经典电动力学,

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

式中的积分是在全空间进行的. 注意到

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

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

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

最后一步使用了波函数的归一化条件. 所以,

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

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

## 点评:

- 1 可以定义电子的轨道磁矩算符

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

把上面计算出的电子轨道磁矩  $M$  解读为  $\hat{\mu}_l$  在量子态  $\psi_{nlm}$  下的系综平均值.

- 2 倘若计及电子自旋, 也可以定义电子的自旋磁矩算符

$$\hat{\mu}_s = -\frac{e}{\mu c} \hat{S}$$

请注意它与轨道磁矩的差别 (理由见下一节).

- 3 原子物理学中常常把磁矩  $\mu_J$  与相应角动量  $J$  的比值称为 [回转磁比率](#), 并引入 [g 因子](#) 加以描述:

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

对于氢原子中电子而言,  $g_l = 1$ ,  $g_s = 2$ .



## 讨论:

- 本章的结果对于类氢离子:

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

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

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

- 量子电动力学中常引入如下无量纲常数

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.036} \approx 0.0073$$

刻画电磁相互作用的强度. 据此, 可以把类氢离子的玻尔能级公式改写为如下容易记忆的表达式:

$$E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \mu c^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

# 数学补遗: Frobenius-Fuchs Theorem

Consider

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + p(x) \frac{dy(x)}{dx} + q(x)y(x) = 0$$

- ❶ If  $p(x)$  and  $q(x)$  are regular at  $x = a$ , the equation possesses two distinct solutions of the form:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x-a)^n, \quad c_0 \neq 0$$

- ❷ If  $p(x)$  and  $q(x)$  are singular at  $x = a$ , but  $xp(x)$  and  $x^2q(x)$  are regular at  $x = a$ , then there will always be at least one solution of the equation of the form:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x-a)^{n+s}, \quad c_0 \neq 0$$

The outstanding parameter  $s$  is called an index of the solution.

## 专题：电磁学物理量在普通单位制之间的转换

电磁学中经常使用的普通单位制有两种：国际单位制和高斯单位制。电磁学的基本规律是麦克斯韦方程组、洛伦兹力公式与电荷守恒定律。麦克斯韦方程组在两种单位制下分别表示为：

❶ 国际单位制：

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \boldsymbol{E} &= \rho / \epsilon_0, & \nabla \times \boldsymbol{E} &= -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B} &= 0, & \nabla \times \boldsymbol{B} &= \mu_0 \boldsymbol{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

❷ 高斯单位制：

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \boldsymbol{E}_g &= 4\pi \rho_g, & \nabla \times \boldsymbol{E}_g &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{B}_g}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B}_g &= 0, & \nabla \times \boldsymbol{B}_g &= \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{j}_g + \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{E}_g}{\partial t}\end{aligned}$$

式中  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$  是真空中光速。

比较以上两组方程, 不难看到所涉及的电磁场量在两种单位制间的转换关系为:

$$E = \frac{E_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}, \quad B = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} B_g, \quad \rho = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \rho_g, \quad j = \sqrt{4\pi\epsilon_0} j_g$$

作为上式的一个推论, 带电粒子的电荷量在两种单位制间的联系是:

$$q = \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g$$

- 电磁场是规范场, 可以引入规范势描写. 在两种单位制中, 规范势  $(A, \phi)$  和  $(A_g, \phi_g)$  的定义式分别是:

$$B = \nabla \times A, \quad E = -\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t}$$

与

$$B_g = \nabla \times A_g, \quad E_g = -\nabla\phi_g - \frac{1}{c} \frac{\partial A_g}{\partial t}$$

显然：

$$A = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} A_g, \quad \phi = \frac{\phi_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

下面考虑这些转换关系的一些应用.

- 带电粒子机械动量  $\mathbf{p}$  与正则动量  $\mathbf{P}$  之间的关系. 在国际单位制中, 倘若电荷量为  $q$  的带电粒子在规范势为  $(A, \phi)$  的外电磁场中运动, 则有:

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}$$

过渡到高斯单位制,

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} A_g = \mathbf{P} - \sqrt{\mu_0\epsilon_0} q_g A_g$$

亦即:

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} - \frac{q_g}{c} A_g$$

- **电荷守恒定律.** 电荷守恒定律在国际单位制中表达为:

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

过渡到高斯制, 我们有:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{4\pi\epsilon_0} \rho_g \right) + \nabla \cdot \left( \sqrt{4\pi\epsilon_0} \mathbf{j}_g \right)$$

亦即,

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

- **洛伦兹力公式.** 外电磁场施加给电荷电流体系的洛伦兹力密度矢量在国际单位制中表达为:

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}$$

过渡到高斯制, 我们有:

$$\mathbf{f} = \rho_g \mathbf{E}_g + \frac{1}{c} \mathbf{j}_g \times \mathbf{B}_g$$

- 带电粒子在静电场中的有效势能. 静电场是保守力场. 带电粒子与静电场之间的相互作用可以用静电势能  $V$  描写. 在国际单位制中,

$$V = q\phi$$

过渡到高斯制:

$$V = \sqrt{4\pi\epsilon_0} q_g \frac{\phi_g}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} = q_g \phi_g$$

特别地, 对于氢原子中的电子 ( $q = -e$ ) 而言,

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}, \quad e = \sqrt{4\pi\epsilon_0} e_g, \quad e_g = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}},$$
$$\phi_g = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \phi = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{e}{r} = \frac{e_g}{r}$$

此处  $\phi$  与  $\phi_g$  是氢原子的原子核提供的静电势在两种单位制中的表达式. 电子与原子核之间的静电势能为:

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

- **介质的磁化强度.** 介质磁化时, 其体内会出现磁化电流分布, 且在整体上形成非零的分子磁偶极矩矢量和. 单位体积内分子磁偶极矩的矢量和称为介质的磁化强度. 介质的磁化强度与其体内磁化电流密度之间的关系在国际单位制和高斯制中分别表为:

$$j_M = \nabla \times M, \quad j_M^{(g)} = c \nabla \times M_g$$

所以,

$$\nabla \times M = j_M = \sqrt{4\pi\epsilon_0} j_M^{(g)} = \sqrt{4\pi\epsilon_0} c \nabla \times M_g$$

这意味着磁化强度 (亦即磁偶极矩) 在两种单位制之间的转换关系是:

$$M = \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0}} M_g$$



- 高斯制中磁偶极矩的表达式. 电流分布激发的磁偶极矩在国际单位制中表达为:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}$$

转换到高斯制, 我们有:

$$\mathbf{M}_g = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \mathbf{M} = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \frac{1}{2} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j} = \frac{1}{2} \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}_g$$

亦即,

$$\mathbf{M}_g = \frac{1}{2c} \int d^3x \mathbf{r} \times \mathbf{j}_g$$

## 电磁场中带电粒子的经典 Hamilton 量:

考虑质量为  $\mu$ , 电荷量为  $q$  的粒子在电磁场中的运动.

2:

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

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

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

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

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

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

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

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

注意到正则动量的定义式意味着,

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

所以:

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

即，

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

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

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

分别是外电磁场的电场强度与磁感应强度.

# 正则量子化：

按照从经典力学向量子力学过渡的[正则量子化程序](#)，在经典哈密顿量中将粒子的正则动量  $P$  替换为如下 Hilbert 空间中的线性厄米算符

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

就得到了位置表象中描写带电粒子在电磁场中运动的哈密顿算符：

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

相应的薛定谔方程表为：

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

# 库仑规范中的薛定谔方程

## 点评:

- ❶ 一般情况下,  $\hat{\mathbf{P}}$  与  $\mathbf{A}$  不对易,

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

但若利用电磁波的横波条件  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , 则可令上式右端为零.

- ❷ 于是, 可以将薛定谔方程在库仑规范中等价地表为:

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

## 讨论:

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

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

与

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

且  $\nabla \cdot A = 0$ , 我们有:

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

即

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

此乃期望中的概率守恒定律, 式中

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

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

注意到电磁场中带电粒子的速度算符是

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

概率流密度矢量又可以写为:

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



- 规范对称性.

电磁场是一种规范场, 当电磁势作下列定域规范变换时,

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

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

那么, 量子力学的情况如何呢?

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

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

验证：

考虑规范变换前的薛定谔方程：

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

现把  $\psi$  用新规范中的波函数  $\psi'$  表出，

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

求其时间导数，有：

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

换言之，

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

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

式中,

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

且:

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

算符  $\hat{\mathcal{M}}$  的计算公式是:

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

通过简单而直接的计算可知：

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

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

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

所以，

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

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

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

借助于算符恒等式,

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

可以把上式右端第一项进一步简化为:

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

所以,

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

因此,  $\psi'$  服从与  $\psi$  形式完全相同的方程:

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

亦即电磁场中的 Schrödinger 方程具有规范变换下的不变性.

点评:

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

## 电子的内禀磁矩:

一个无内部结构的 (非相对论性的) 自由粒子的哈密顿算符通常取为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu}$$

考虑到电子具有内禀自旋, 泡利建议, 自由电子的哈密顿算符应该修改为:

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

- ❶ 在无外电磁场情形下, 由于数学恒等式

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

的存在, 以上两式表示的哈密顿算符是等价的.

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

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

使用数学恒等式

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

可以把前述哈密顿算符展开为：

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

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

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



式中，

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

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

❶ 把上式与电子轨道磁矩的相应表式

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

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

# 正常 Zeeman 效应

原子中的电子可近似地看成在一个中心平均力场中运动, 故其能级一般是简并的.

若将原子置于强磁场中, 实验发现原子所发出的每条光谱线都将分裂为 3 条. 这一现象称为正常 Zeeman 效应.

❶ 2: 能否在薛定谔方程

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

的基础上理解正常 Zeeman 效应?

## 物理机制：

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

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

式中的常系数  $\alpha$  由下式决定：

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

故  $\alpha = -1/2$ 。均匀外磁场的矢势表为：

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

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

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

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

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[ \left( \hat{P}_x - \frac{eB}{2c}y \right)^2 + \left( \hat{P}_y + \frac{eB}{2c}x \right)^2 + \hat{P}_z^2 \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[ \hat{P}^2 + \frac{eB}{c}(x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[ \hat{P}^2 + \frac{eB}{c}\hat{L}_3 + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \right] + V(r)\end{aligned}$$

式中

$$\hat{L}_3 = x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\varphi$$

是电子轨道角动量算符的  $z$  分量. 在原子中,

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

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

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

因此可以在哈密顿算符表达式中略去  $B^2$  项,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu c} \hat{L}_3$$

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

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

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

不过,  $L^2$  与  $L_3$  仍为守恒量. 因此, 能量本征函数可以选择成守恒量完全集  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\}$  的共同本征函数:

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

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

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

相应的能量本征值为:

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

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

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

的本征值.

点评:

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

$$E = E_{n_r l}$$

简并度为  $(2l+1)$ .

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

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

$\omega_L$  称为 Larmor 频率.

由于能级分裂,相应的光谱线也发生分裂.

按照量子跃迁的选择定则<sup>1</sup>:

- ① 无磁场时一条频率为  $\omega$  的谱线当存在外磁场时将分裂为角频率为  $\omega, \omega \pm \omega_L$  的三条谱线.
- ② 外磁场愈强,谱线分裂愈大.

---

<sup>1</sup>原子发光的物理机制是原子中的电子与电磁波之间的电偶极相互作用:

$$H'(r, t) \approx -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \approx e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$$

此作用引起的电子跃迁服从选择定则:

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



# 朗道能级

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

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

电子的 Hamilton 算符为:

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

显然, 电子在  $z$  轴方向不受磁场的作用, 其运动是自由运动:

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

不再赘言.

现专心研究电子在  $xy$  平面上的运动. 相关的哈密顿算符可写为两部分之和:

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

式中,

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

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

## 点评:

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

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2M}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8Mc^2}(x^2 + y^2)$$

在  $xy$  平面上采用极坐标系：

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

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

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

$\hat{H}_0$  与  $\hat{H}'$  可以重新表达为：

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

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

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

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

鉴于此, 我们把  $\hat{H}_2$  的本征函数设为:

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

代入到能量本征方程  $\hat{H}_2\psi = E\psi$ , 得:

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

按下式引入无量纲径向坐标  $\xi$ ,

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

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

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

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

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

亦即,

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

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

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

从而，

$$\mathcal{R}(\xi) \Big|_{\xi \sim 0} \sim \xi^{|m|}$$

当  $\xi \rightarrow \infty$ , 径向薛定谔方程近似为：

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

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

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

从而，

$$\mathcal{R}(\xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \sim e^{-\xi^2/2}$$

现在把  $\mathcal{R}(\rho)$  的精确解设为：

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

不难求出  $u(\xi)$  须满足的方程为：

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

遗憾地是，这个方程不属于数学家建立起来的变系数二阶常微分方程的标准形式。

我们现在考察一下它可否通过自变量的更换化为标准的合流超几何方程。令

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

则有：

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



$u(\zeta)$  满足的方程是:

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

这是合流超几何方程.

- 与合流超几何方程的标准形式

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

相比较, 我们看到:

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

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

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

由于

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

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

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

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

所以, 均匀磁场中的自由电子可以处于束缚态, 其径向能量本征函数由两个量子数  $n_\rho$  和  $|m|$  刻画:

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

相应的能量本征值称为 Landau 能级:

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

## 朗道能级的特点：

- ① 所有  $m \leq 0$  的本征态所对应的能量本征值都相同，其值为

$$E = (2n_\rho + 1)\hbar\omega_L$$

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

- ② 朗道能级  $E$  所示的电子能量可以理解为电子与外磁场之间的相互作用能：

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

等效磁矩为：

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

所以，自由电子在受到外磁场作用时将具有抗磁性。

## 新实验带来的挑战:

二十世纪初,随着量子物理学的发展,人们对于原子发光的规律的认识逐渐深化,特别是认识到了光谱的精细结构和反常 Zeeman 效应:

### ① 碱金属原子光谱的双线结构.

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

### ② 反常 Zeeman 效应.

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

## 警示:

理解上述光谱观测事实需要我们计及电子的自旋角动量.

# 自旋轨道耦合哈密顿算符

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

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

式中

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

$\mu$  为电子质量,  $c$  为真空中的光速.

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

考虑在中心力场  $V(r)$  中运动的电子.

计及自旋轨道耦合哈密顿量之后, 由于

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

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

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

检验:

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

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

不难验证,  $\hat{\mathbf{J}}$  的确是角动量算符:

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

提醒:

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

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

- ② 中心力场中电子的能量本征态可以选择为对易守恒量完全集合

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

的共同本征态.

前面我们讨论角动量加法问题时, 已经求出了对易力学量集合

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

的共同本征态. 总角动量量子数的可能取值只能是:  $j = l \pm 1/2$ .

- 倘若  $j = l + 1/2$ , 力学量集合  $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$  的归一化共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

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



- 倘若  $j = l - 1/2$ ,  $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$  的归一化共同本征函数为:

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

或者等价地,

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

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

现在我们证明  $\Psi_{ljm_j}$  同时也是自旋轨道耦合哈密顿算符

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

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

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

亦即：

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

于是, 当  $l \neq 0$ , 我们有：

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

或者等价地,

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

证毕.

# 碱金属原子光谱的双线结构

碱金属原子的特点是核外只有一个价电子.

原子核与内层满壳电子对于价电子的作用可以近似地表为一屏蔽 Coulomb 场  $V(r)$ . 碱金属原子的低激发能级就来自于价电子在此屏蔽 Coulomb 场中的激发. 价电子的 Hamilton 量为:

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

式中自旋、轨道相互作用的耦合强度由

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

来度量, 系数  $\zeta(r)$  的这一表达式来自于相对论性量子力学的非相对论性极限.

$\hat{H}$  的本征态可选为守恒量完全集

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

的共同本征态：

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

此处的  $\Psi_{ljm_j}$  就是前面求出的  $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{S} \cdot \hat{L}\}$  的共同本征态。代入到定态薛定谔方程

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

不难求出径向波函数  $\mathcal{R}(r)$  服从的方程。

• 对于  $j = l + 1/2$  的情形，径向薛定谔方程是：

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

- 对于  $j = l - 1/2$  ( $l \neq 0$ ) 的情形,

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

点评:

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

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

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

## 碱金属原子能级分析:

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

- ① 钠原子有 11 个电子, 基态的电子组态是:

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

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

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

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

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

## 反常 Zeeman 效应:

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

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

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

按惯例, 令  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$ , 则:

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

点评:

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

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

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

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

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

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



鉴于外磁场很弱，我们假设在哈密顿算符中可以忽略

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

使得，

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

在此近似下，

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

仍为体系的守恒力学量算符完全集合， $\hat{H}$ 的本征态仍可表为

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

相应的能量本征值近似为：

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

## 点评:

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

# Aharonov-Bohm 效应

带电粒子在外电磁场中的运动遵从薛定谔方程：

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

- 尽管上述薛定谔方程具有局域规范变换

$$\begin{aligned} A &\rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r, t), & \phi &\rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c}\partial_t\chi(r, t), \\ \psi &\rightsquigarrow \psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\chi(r, t)\right]\psi \end{aligned}$$

下的不变性，但与经典电动力学中的带电粒子的动力学方程

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q \left[ \mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \right]$$

不同，外电磁场在薛定谔方程中是以规范相关的势的面貌出现的。

- 1959 年, Aharonov 与 Bohm 在理论上预言: 即使带电粒子被限制在磁感应强度为零的区域中运动, 非零的矢量势也可能会影响带电粒子的量子力学行为. 这个预言随后被实验证实.
- 磁场矢量势对带电粒子行为的影响就称为 Aharonov-Bohm 效应.

欲了解 Aharonov-Bohm 效应, 我们考虑电磁学中的载流螺线管. 设载流螺线管在  $z$  轴方向无限延伸, 其横截面为半径为  $r \leq a$  的圆盘面. 如此, 螺线管外部无磁感应强度分布, 但其内部存在着一个均匀磁场:

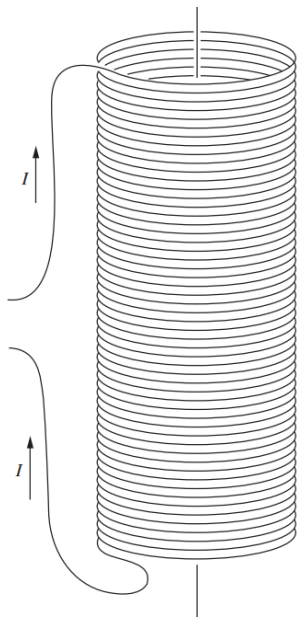
$$\mathbf{B}(r) = B\mathbf{e}_3\theta(a-r)$$

此处取了圆柱坐标系. 试设空间中磁场的矢量势分布为  $\mathbf{A} = A(r)\mathbf{e}_\phi$ . 注意到数学恒等式

$$\nabla \times \frac{\mathbf{e}_\phi}{r} = 0$$

不难看出:

$$\mathbf{A} = \frac{Be_\phi}{2r} \left[ r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right]$$



检验如下. 求上式的旋度有:

$$\begin{aligned}\nabla \times A &= \frac{B}{2} \nabla \left[ r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \times \frac{\mathbf{e}_\phi}{r} \\&= \frac{B}{2r} (\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\phi) \frac{d}{dr} \left[ r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \\&= \frac{B \mathbf{e}_3}{2r} \left[ 2r \theta(a-r) - r^2 \delta(a-r) + a^2 \delta(r-a) \right] \\&= B \mathbf{e}_3 \theta(a-r) \\&= B\end{aligned}$$

恰如预期, 证毕. 此外, 我们看到这是库仑规范中的矢量势:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot A &= \frac{B}{2r} \nabla \left[ r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \cdot \mathbf{e}_\phi \\&= \frac{B}{2r} (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\phi) \frac{d}{dr} \left[ r^2 \theta(a-r) + a^2 \theta(r-a) \right] \\&= 0\end{aligned}$$

这里使用了数学恒等式  $\nabla \cdot \mathbf{e}_\phi = 0$ .

- ① 上述讨论的要点在于指出了事实：虽然载流螺线管外部空间中没有非零的磁感应强度分布，但却有非零的矢量势分布<sup>2</sup>

$$\mathbf{A} = \frac{Ba^2}{2r} \mathbf{e}_\phi = \frac{\Phi}{2\pi r} \mathbf{e}_\phi, \quad a < r < \infty$$

倘若有一个带电粒子在此螺线管外部空间中运动，量子力学能对其运动做出什么判断呢？

假设有一个质量为  $\mu$ 、电荷量为  $q$  的带电粒子在螺线管外部空间一个半径为  $r = b$  的圆环上运动。采取库仑规范，此粒子服从的定态薛定谔方程是：

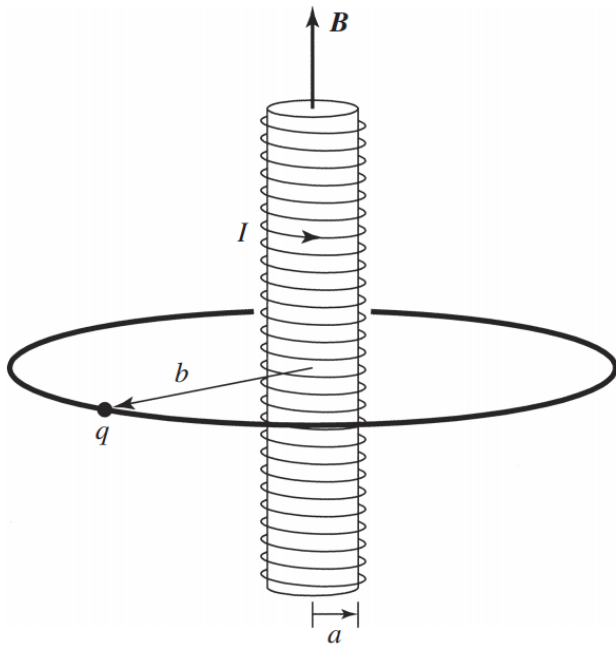
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{i\hbar q}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 \right] \Psi = E \Psi$$

为简单计，假设波函数  $\Psi$  仅仅依赖于极角  $\phi$ ， $\Psi = \Psi(\phi)$ 。这样，

$$\nabla = \frac{\mathbf{e}_\phi}{b} \frac{d}{d\phi}$$

---

<sup>2</sup> $\Phi = \pi a^2 B$  是外磁场穿过螺线管横截面的磁通量。





定态薛定谔方程在柱坐标系中表达为：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu b^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + \frac{i\hbar q\Phi}{2\pi b^2 \mu c} \frac{d}{d\phi} + \frac{q^2 \Phi^2}{8\pi^2 b^2 \mu c^2} \right] \Psi = E \Psi$$

这是一个常系数二阶常微分方程，

$$\frac{d^2 \Psi}{d\phi^2} - 2i\beta \frac{d\Psi}{d\phi} + \epsilon \Psi = 0$$

式中

$$\beta = \frac{q\Phi}{2\pi\hbar c}, \quad \epsilon = \frac{2\mu b^2 E}{\hbar^2} - \beta^2$$

其通解为：

$$\Psi(\phi) = A \exp \left[ i \left( \beta \pm \frac{b}{\hbar} \sqrt{2\mu E} \right) \phi \right]$$

波函数满足的自然边界条件  $\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi)$  意味着

$$\beta \pm \frac{b}{\hbar} \sqrt{2\mu E} = n \in \mathbb{N}$$

亦即,

$$E = E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu b^2} \left( n - \frac{q\Phi}{2\pi\hbar c} \right)^2, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

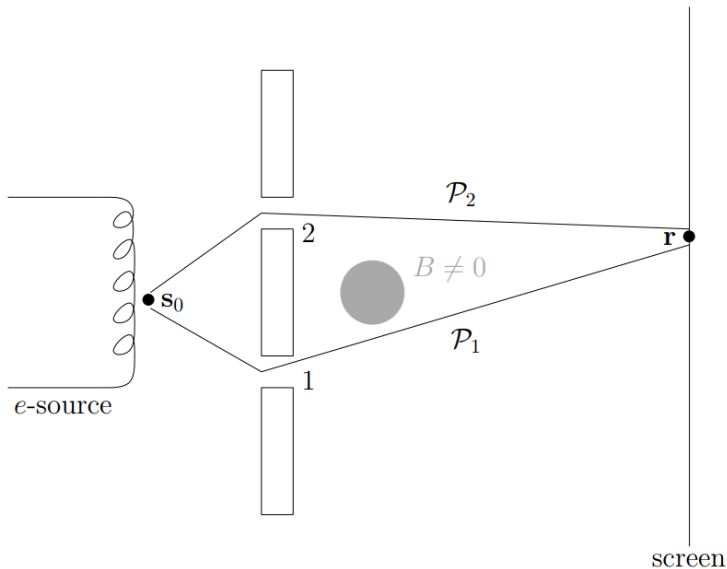
由此可见:

- $n \neq 0$  情形下的能级都是二重简并的.
- 尽管带电粒子在不存在磁场强度分布的区域运动, 但其能量本征值仍依赖于磁场穿过此区域的磁通量. 因为

$$\Phi = \frac{\Phi}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi = \int_0^{2\pi} \left[ \frac{\Phi}{2\pi r} \mathbf{e}_\phi \right] \cdot (r d\phi \mathbf{e}_\phi) = \oint_{r=b} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$$

矢量势产生了可观测的量子力学效应.

原版的 Aharonov-Bohm 方案是设计了一个改良版的电子双狭缝干涉实验：



我们知道:描写带电粒子在外电磁场中运动的薛定谔方程

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

具有局域规范变换

$$A \rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r, t), \quad \phi \rightsquigarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c}\partial_t\chi(r, t),$$

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

下的不变性:

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

在静磁场情形下, 局域规范变换与规范变换前后的薛定谔方程分别为:

$$A \rightsquigarrow A' = A + \nabla\chi(r), \quad \Psi \rightsquigarrow \Psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\chi(r)\right]\Psi$$

与

$$i\hbar\partial_t\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c}A\right)^2\Psi, \quad i\hbar\partial_t\Psi' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla - \frac{iq}{\hbar c}A'\right)^2\Psi'$$

倘若取规范函数  $\chi(r)$  使得  $A' = 0$ , 则规范变换后的波函数满足的方程简化为

$$i\hbar\partial_t\Psi' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi'$$

这是描写自由粒子在无矢势分布的自由空间中运动的薛定谔方程. 欲使  $A' = 0$ , 必须有:

$$\nabla\chi(r) = -A$$

$$\rightsquigarrow A \cdot dr = -\nabla\chi \cdot dr = -\frac{\partial\chi}{\partial x_i}dx_i = -d\chi$$

所以,

$$\chi(r) = - \int_{\mathcal{P}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$$

式中的  $\mathcal{P}$  是  $\mathbf{B} = 0$  区域中连接场点  $\mathbf{r}$  与任意指定参考点  $\mathcal{O}$  的曲线. 规范变换前后的波函数的联系是:

$$\Psi = \Psi' \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right]$$

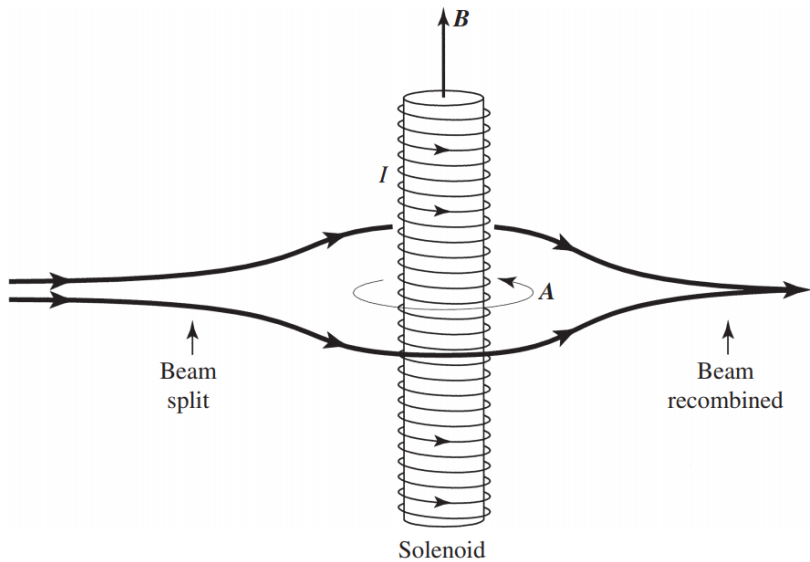
现在考虑电子的双狭缝干涉实验.

- 倘若在狭缝与观测屏之间没有插入载流螺线管, 电子出现在观测屏上的概率幅就是:

$$\Psi' = \Psi'_1 + \Psi'_2$$

- 倘若如 Aharonov-Bohm 方案在狭缝与观测屏之间插入了载流螺线管, 电子出现在观测屏上的概率幅就是:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = \Psi'_1 \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] + \Psi'_2 \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right]$$



此概率幅可进一步改写为：

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi'_1 \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] + \Psi'_2 \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \\ &= \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathcal{P}_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \left\{ \Psi'_1 + \Psi'_2 \exp \left[ \frac{iq}{\hbar c} \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right] \right\}\end{aligned}$$

舍弃物理上无关紧要的整体相因子, 我们看到：

$$\Psi \approx \Psi'_1 + \Psi'_2 \exp \left[ \frac{iq\Phi}{\hbar c} \right]$$

式中  $\Phi = \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$  是载流螺线管中的磁场对于回路  $C$  的磁通量. 把此概率幅与无载流螺线管情形做比较可知: **矢势的存在改变了通过两条狭缝的分波的相对相位差, 从而会引起干涉条纹的移动.**

这就是原版的 Aharonov-Bohm 效应.



## 专题：氢原子能级的代数解法

众所周知量子力学的创始人是海森堡.

但是, 历史上使用量子力学方法求得氢原子的玻尔能级公式的第一人却并不是他<sup>3</sup>.

1926 年, 泡利在矩阵力学的理论框架内, 借力于 Runge-Lenz 矢量算符:

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

通过若干对易关系的计算就得到了正确的结果.

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

---

<sup>3</sup>也不是薛定谔.

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

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

• 若  $V(r) \sim 1/r$ , 会不会出现新的守恒量呢?

以氢原子的玻尔模型中的库仑场为例,

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

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

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

此处  $\mathbf{p}$  是电子的经典动量:

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

求牛顿第二定律两端与轨道角动量矢量的矢量积, 可知:

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

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

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

换言之,

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

是经典库仑场情形下独有的守恒量, 常称为 Runge-Lenz 矢量.

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

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

泡利建议把 Runge-Lenz 算符定义为:

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

如此,  $\hat{\mathbf{A}}$  具有如下重要性质:

- $\hat{\mathbf{A}}$  是厄米算符,

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

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

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

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

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

式中的  $\hat{J}_i$  表示角动量算符的直角分量. 我们曾证明过:

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

同理:

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

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

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

是一个矢量算符:

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

## Theorem:

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

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

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

所以,

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

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

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

•  $\hat{A}$  与轨道角动量正交:

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

证明如下. 首先注意到:

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

再注意到,

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

我们看到:

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

- $\hat{A}$  的诸直角分量之间满足如下的对易关系<sup>4</sup>:

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

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

此情形下, 若引入约化的 Runge-Lenz 算符:

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

则不难看出:

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

---

<sup>4</sup>证明留作本次课的作业题.



现在计算  $\hat{A}^2$ . 因为,

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

我们有:

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

式中,

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\hat{\Omega}_6 &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
\hat{\Omega}_7 &= \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{n}_i \hat{p}_i = \frac{i\hbar}{\mu e^2} ([\hat{n}_i, \hat{p}_i] + \hat{p}_i \hat{n}_i) \\
&= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{x_i}{r} \right) + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
&= -\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \frac{2}{r} + \frac{i\hbar}{\mu e^2} \hat{p}_i \hat{n}_i \\
\hat{\Omega}_8 &= -\frac{1}{\mu e^2} \epsilon_{ilm} \hat{n}_i \hat{p}_l \hat{L}_m = -\frac{1}{\mu e^2} \frac{\hat{L}^2}{r} \\
\hat{\Omega}_9 &= \hat{n}_i \hat{n}_i = I
\end{aligned}$$

以上诸式综合起来, 即有:

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

此处的  $\hat{H}$  显然是氢原子中电子的哈密顿算符.

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

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

或者等价地,

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

引入两个新的厄米算符:

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

不难看出:

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

所以，

$$-\frac{\mu e^4}{2E} = 4J_+^2 + \hbar^2$$

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

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

所以, 氢原子中处于束缚态的电子具有的能级为:

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

即:

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

它就是期望中的玻尔氢原子能级公式:

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

# 全同粒子体系与波函数的交换对称性

## 全同粒子系的交换对称性：

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

在自然界里经常会遭遇由全同粒子组成的多粒子体系。如多电子原子和金属中的电子气。

量子力学中全同粒子体系的基本特征是：**任何客观测量，特别是 Hamilton 量，对于任意两个粒子的交换是不变的。** 这一特征称为“全同粒子系的交换对称性”。

特例：

以氦原子中两个电子组成的体系为例，其 Hamilton 算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

当两个电子交换时， $\hat{H}$  明显不变，即

$$\hat{P}_{12} \hat{H} \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{H}$$

这里  $\hat{P}_{12}$  是交换两个电子所有自由度的么正算符。

值得注意的是(证明见后)：

**交换算符  $\hat{P}_{12}$  既是么正算符，又是厄米算符。**

因此， $\hat{P}_{12}$  是氦原子中二电子体系的守恒量算符。

全同粒子体系的交换对称性,反映到描写其量子态的波函数上,具有极深刻的物理内涵,据此归纳出了量子力学的第五条基本原理.

考虑  $N$  个全同粒子组成的多粒子体系,设其量子态用波函数

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

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

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

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

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



两端再作用一次  $\hat{P}_{ij}$ , 得:

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

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

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

或者关于交换任意两个粒子反对称:

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

迄今一切实验表明, 全同粒子体系的波函数的交换对称性与粒子的自旋角动量有密切的关系:

- ① 凡由自旋角动量的测量值为  $\hbar$  之整数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 **Bose** 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是对称的. 在统计方法上, 它们遵从 **Bose-Einstein** 统计.
- ② 凡由自旋角动量的测量值为  $\hbar$  之半奇数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 **Fermi** 子体系, 波函数对于两个粒子的交换总是反对称的. 在统计方法上, 它们遵从 **Fermi-Dirac** 统计.

证明： $\hat{P}_{12}$  既是厄米算符、又是么正算符。

考虑由两个全同粒子构成的二粒子体系，其量子态为：

$$|\psi_i, \psi_j\rangle := |\psi_i(1)\rangle \otimes |\psi_j(2)\rangle$$

两个粒子的交换算符  $\hat{P}_{12}$  定义为：

$$\hat{P}_{12} |\psi_i, \psi_j\rangle = \hat{P}_{12} \left[ |\psi_i(1)\rangle \otimes |\psi_j(2)\rangle \right] = |\psi_j(1)\rangle \otimes |\psi_i(2)\rangle = |\psi_j, \psi_i\rangle$$

上式意味着  $(\hat{P}_{12})^2 = \hat{I}$ .

- 换言之，

$$\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}$$

- 倘若  $|\psi_i(a)\rangle$  的全体形成了粒子  $a$  态矢量空间中一组正交归一基，我们有：

$$\langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle = \langle \psi_i, \psi_j | \psi_l, \psi_k \rangle = \delta_{il} \delta_{jk}$$

取上式的复共轭, 有:

$$\begin{aligned}\delta_{il}\delta_{jk} &= \langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle^* \\ &= \langle \psi_i, \psi_j | \hat{P}_{12} | \psi_k, \psi_l \rangle^\dagger \\ &= \langle \psi_k, \psi_l | \hat{P}_{12}^\dagger | \psi_i, \psi_j \rangle \quad \rightsquigarrow \quad \hat{P}_{12}^\dagger | \psi_i, \psi_j \rangle = | \psi_j, \psi_i \rangle\end{aligned}$$

把此式与  $\hat{P}_{12}$  的定义式做比较, 不难看出  $\hat{P}_{12}$  是厄米算符:

$$\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}$$

- 联合考虑  $\hat{P}_{12}$  的厄米性以及性质  $\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}$ , 我们看到:

$$\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}^{-1}$$

即  $\hat{P}_{12}$  也是多粒子体系态矢量空间中的么正算符.

下面将讨论在忽略粒子间相互作用的情况下如何构造具有完全交换对称性或反对称性的多粒子体系波函数.

## 两个全同粒子组成的体系：

二全同粒子体系的 Hamilton 算符写为：

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

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

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

设  $\hat{h}(q)$  的本征值方程为：

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

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

现在的问题是:若两个粒子中有一个处在  $\varphi_{k_1}$  态,另一个处在  $\varphi_{k_2}$  态,那么体系的波函数是什么?

玻色子体系:

对于 Bose 子组成的全同粒子体系,体系的波函数对于两个粒子的交换必须是对称的.

于是,若  $k_1 = k_2 = k$ , 体系的归一化波函数为:

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

若  $k_1 \neq k_2$ , 体系的归一化波函数为:

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

## 费米子体系：

对于 Fermi 子组成的全同粒子体系，体系的波函数对于两个粒子的交换必须是反对称的。

于是，若  $k_1 \neq k_2$ ，体系的归一化波函数为：

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

若  $k_1 = k_2 = k$ ，则  $\psi_{kk}^A = 0$ ，即这样的状态是不存在的。这就是著名的泡利不相容原理：

**不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态。**

泡利原理是理解原子结构与元素周期表不可缺少的理论基础。

$N$  个全同 Fermi 子组成的体系：

先考虑三个全同 Fermi 子组成的体系，忽略粒子之间的相互作用。

设三个粒子处于三个不同的单粒子态  $\varphi_{k_1}$ ， $\varphi_{k_2}$  和  $\varphi_{k_3}$ ，则体系的波函数应表为：

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

根据行列式的性质，这样的波函数对于三个粒子中任意两个粒子的交换具有反对称性。

显然，没有两个 Fermi 子可以处于同一单粒子态。

推广到  $N(\geq 4)$  个全同 Fermi 子组成的体系是直截了当的.

设  $N$  个 Fermi 子分别处于  $k_1 < k_2 < \cdots < k_N$  的单粒子态下, 则体系的归一化波函数是:

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



$N$ 个全同 Bose 子组成的体系：

Bose 子体系不受泡利不相容原理的制约，可以有任意数目的 Bose 子同处于某一特定的单粒子态。

考虑粒子总数为  $N$  的全同 Bose 子体系，设有  $n_i$  个 Bose 子处在单粒子态  $\varphi_{k_i}$  上 ( $i = 1, 2, \dots, N$ )， $\sum_{i=1}^N n_i = N$ 。这些  $n_i$  取非负整数，它们中有些可以等于零，有些可以大于 1。于是，体系的符合交换对称性的波函数可以写为：

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

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

这样的置换总数为：

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

因此,  $N$  个全同 Bose 子所组成的体系的归一化波函数是:

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

## 纠缠态:

若多粒子体系的波函数不能表达为各单粒子波函数的直积, 则这样的波函数描写的状态称为**纠缠态**(entangled states).

- ❶ 多费米子体系的量子态  $\psi_{k_1 \dots k_N}^A(q_1, \dots, q_N)$  必为纠缠态.
- ❷ 多玻色子体系可以处在纠缠态  $\psi_{n_1 \dots n_N}^S(q_1, \dots, q_N)$ , 也可以处在非纠缠态  $\psi_N^S(q_1, \dots, q_N)$ .

## 自旋单态与三重态：

中性氮原子有两个电子，研究氮原子的状态涉及到构造两个电子构成体系的自旋态。

设两个电子的自旋角动量算符为  $\hat{S}_1$  和  $\hat{S}_2$ ，则二电子构成的全同粒子体系的总自旋角动量算符定义为：

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

由于  $\hat{S}_1$  与  $\hat{S}_2$  分属两个电子，

$$[\hat{S}_{1i}, \hat{S}_{2j}] = 0$$

式中  $i, j = 1, 2, 3$  代表普通 Cartesian 空间的三个直角分量。

由此知， $\hat{S}$  的三个直角分量算符服从角动量算符必须满足的对易关系：

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

令：

$$\hat{S}^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^2$$

则显然有：

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

两个电子构成的全同粒子体系的自旋自由度数目的是 2. 既可以选择  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  作为自旋力学量算符完全集合, 也可以选择  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  作为自旋力学量算符完全集合.

下面我们求解自旋力学量算符完全集合的共同本征态：

- 选择  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  作为自旋力学量完全集.

$\hat{S}_{13}$  算符在其自身表象中的矩阵表示是<sup>5</sup>

$$\hat{S}_{13} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

---

<sup>5</sup>这是习惯表达式, 数学上并不准确. 严格的表达式参见本章课件末的数学补遗.

显然,  $\hat{S}_{13}$  属于其本征值  $\hbar/2$  的本征矢量是

$$\alpha(1) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

而属于其本征值  $-\hbar/2$  的本征矢量是

$$\beta(1) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

同理,  $\hat{S}_{23}$  也有两个本征值  $\pm\hbar/2$ . 在其自身表象中, 属于这两个本征值的本征矢量分别为  $\alpha(2)$  和  $\beta(2)$ :

$$\alpha(2) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta(2) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

❶ 朴素地讲,  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  的共同本征态有四个候选者, 即:

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \alpha(1) \otimes \beta(2); \quad \beta(1) \otimes \alpha(2); \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

但是, 两个电子构成的体系是全同粒子体系, 物理上可接受的波函数必须对于交换电子具有对称性或反对称性. 显然, 满足全同性原理的自旋态矢量是:

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$

前者关于交换两个电子对称, 后者关于交换两个电子反对称. 但其中的两个纠缠态矢量并不是  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  的本征矢量. 例如,

$$\begin{aligned} & \hat{S}_{13} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1) \otimes \beta(2) \pm \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1) \otimes \beta(2) \mp \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &\neq \text{常数} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1) \otimes \beta(2) \pm \beta(1) \otimes \alpha(2)] \end{aligned}$$

- 选择  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  作为自旋力学量完全集.

下面证明, 前页所示的满足全同性原理要求的波函数是自旋力学量完全集  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  的共同本征态. 显然,

$$\hat{S}_3 \alpha(1) \otimes \alpha(2) = \hbar \alpha(1) \otimes \alpha(2)$$

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

$$\hat{S}_3 \beta(1) \otimes \beta(2) = -\hbar \beta(1) \otimes \beta(2)$$

以及

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

验证这四个波函数是  $\hat{S}^2$  的本征态略微繁琐些. 注意到:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\sigma_1 \cdot \sigma_2$$

以及

$$\sigma_1 \alpha = \beta, \quad \sigma_1 \beta = \alpha, \quad \sigma_2 \alpha = i\beta, \quad \sigma_2 \beta = -i\alpha, \quad \sigma_3 \alpha = \alpha, \quad \sigma_3 \beta = -\beta.$$

我们得到：

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2) &= 2\hbar^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2); \\ \hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &= 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \\ \hat{S}^2 \beta(1) \otimes \beta(2) &= 2\hbar^2 \beta(1) \otimes \beta(2);\end{aligned}$$

和

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0.$$

所以, 对称波函数形成了两电子体系的自旋三重态  $\chi_{1m_s}$ ,

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



而反对称波函数形成了自旋单态  $\chi_{00}$ :

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

### 数学补遗:

在二电子体系的自旋态空间中, 倘若取泡利表象, 我们有:

$$\hat{S}_{13} = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \otimes I_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$
$$\hat{S}_{23} = \frac{\hbar}{2} I_2 \otimes \sigma_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

从而，

$$\hat{S}_3 = \hat{S}_{13} + \hat{S}_{23} = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

诸自旋态波函数表为：

$$\chi_{11} = \alpha(1) \otimes \alpha(2) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$
$$\chi_{1,-1} = \beta(1) \otimes \beta(2) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

其中  $\chi_{10}$  和  $\chi_{00}$  是二电子体系的纠缠态自旋波函数.