

Quantum Mechanics_ CH 05, 06, 07, 08

- [5.1. 中心力场中粒子运动的一般性质](#)
 - [5.1.1 角动量守恒与径向方程](#)
 - [5.1.2. 径向波函数的渐进行为](#)
 - [5.1.3. 两体问题转化为单体问题\(没讲\)](#)
- [5.2. 无限深球方势阱](#)
- [5.3. 三维各向同性谐振子](#)
- [5.4. 氢原子](#)
- [5.5. 二维各向同性谐振子](#)
- [6.1. 电磁场中荷电粒子的运动, 两类动量](#)
- [6.2. 正常Zeeman 效应](#)
- [6.3. Landau 能级](#)
- [7.1. 量子态的不同表象, 么正变换](#)
- [7.2. 力学量 \(算符\) 的矩阵表示](#)
 - [7.2.1. 内积符号描述](#)
 - [7.2.2. 狄拉克符号描述](#)
 - [7.2.2.1. 矩阵表示](#)
 - [7.2.2.2. 表象变换](#)
- [7.3. 量子力学的矩阵形式](#)
 - [7.3.1. Schrödinger 方程](#)
 - [7.3.2. 平均值](#)
 - [7.3.3. 本征方程](#)
- [7.4. Dirac 符号](#)
 - [7.4.1. 右矢\(ket\)与左矢\(bra\)](#)
 - [7.4.2. 标积](#)
 - [7.4.3. 态矢在具体表象中的表示](#)
 - [7.4.4. 算符在具体表象中的表示](#)
 - [7.4.5. Schrödinger 方程](#)
 - [7.4.6. 表象变换](#)
 - [7.4.7. 坐标表象与动量表象 \(略\)](#)
 - [7.4.7.1. 坐标表象](#)
 - [7.4.7.2. 动量表象](#)
- [8.1. 电子自旋态与自旋算符](#)
 - [8.1.1. 电子自旋态的描述](#)

- [8.1.2. 自旋算符、Pauli 算符](#)
- [8.2. 总角动量的本征态](#)
- [8.3. 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应](#)
- [8.4. 多电子体系的自旋态、纠缠态](#)
- [8.5. 自旋-量子信息相关](#)
 - [8.5.1. 量子比特\(qubit\)](#)
 - [8.5.2. 量子比特的表示和性质](#)
 - [8.5.3. Pauli 矩阵](#)
 - [8.5.4. 量子纠缠](#)
 - [8.5.5. 可分离性、判据](#)
 - [8.5.6. 几种常用的量子纠缠态](#)

5. 中心力场

5.1. 中心力场中粒子运动的一般性质

在中心力场运动的粒子，角动量是守恒量。中心力场的粒子运动必为平面运动。

5.1.1 角动量守恒与径向方程

球坐标系中动量平方算符表达式

$$\begin{aligned}
 \hat{p}^2 &= -\hbar^2 \nabla^2 \\
 &= -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l^2}{r^2} \\
 &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{l^2}{r^2} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l^2}{r^2}
 \end{aligned}$$

能量本征方程

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r}_{\text{径向动能算符}} + \underbrace{\frac{l^2}{2\mu r^2}}_{\text{离心势能}} + V(r) \right] \psi = E\psi$$

离心势能 (*centrifugal potential*)

径向动量算符平方的表达式有多种

$$\hat{p}_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r^2} r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r^2} \frac{\partial}{\partial r} = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2$$

体系的对易守恒量完全集可以是 $(H, \hat{l}^2, l_z)$, 即能量本征方程的解同时也可选为 $\hat{l}^2$ 和 l_z 的本征态, 即

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \varphi) &= R_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ m &= l, l-1, \dots, -l\end{aligned}$$

代入本征方程, 可得出径向波函数 $R_l(r)$ 满足的“径向方程”

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

作替换

$$R_l(r) = \chi_l(r)/r$$

则 $\chi_l(r)$ 满足

$$\chi_l''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \quad (8)$$

径向方程中不出现刻画 l_z 本征值的磁量子数 m , 因此能量本征值 E 与 m 无关。

对于给定的 l, m 有 $2l+1$ 个取值, 所以简并度为 $(2l+1)$

当选用了 **对易守恒量完全集** $(H, \hat{l}^2, l_z)$ 后, 同一能级的各简并态的标记以及正交性就可以解决。

非束缚态: E 连续变化。

束缚态: E 取离散值, 出现径向量子数 $n_r = 0, 1, 2, \dots$, 代表径向波函数的节点 (不包括 $r=0, r=\infty$). 同时 E 还依赖于 l , 因此记为 $E_{n_r l}$.

5.1.2. 径向波函数的渐进行为

假定 $V(r)$ 满足

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

在此条件下, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 径向方程渐近地表示成

$$\frac{d^2}{dr^2} R_l(r) + \frac{2}{r} \frac{dR_l(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l(r) = 0$$

在正则奇点 $r=0$ 邻域, 设 $R_l(r) \propto r^s$, 代入上式, 得

$$s(s+1) - l(l+1) = 0$$

解之, 得两个根, $s = l, -(l+1)$, 即

当 $r \rightarrow 0$ 时, $R_l(r) \propto r^l$ 或 $r^{-(l+1)}$

按照波函数的统计诠释, 在任何体积元中找到粒子的概率都应为有限值. 当 $r \rightarrow 0$ 时, 若 $R_l(r) \propto 1/r^r$, 则要求 $s < 3/2$ ([见 1.1.7 节](#)). 因此, 当 $l \geq 1$ 时, $R_l(r) \propto r^{-(l+1)}$ 解必须抛弃.

因此, 求解径向方程时, $r \rightarrow 0$ 处只有 $R_l(r) \propto r^l$ 的解才是物理上可以接受的.
或等价地, 要求径向方程的解 $\chi_l(r) = rR_l(r)$ 满足

$$\lim_{r \rightarrow 0} \chi_l(r) = 0$$

5.1.3. 两体问题转化为单体问题(没讲)

5.2. 无限深球方势阱

考虑质量为 μ 的粒子在半径为 a 的球形匣子中运动. 相当于粒子在一个无限深球方势阱中运动,

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < a \\ \infty, & r > a \end{cases}$$

只存在束缚态.

- 先考虑 s 态 ($l = 0$). 此时, 5.1 节中的径向方程变成

$$\chi_0''(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]\chi_0(r) = 0 \quad (2)$$

边界条件为

$$\chi_0(0) = 0 \quad (3a)$$

$$\chi_0(a) = 0 \quad (3b)$$

在势阱内 ($0 \leq r \leq a$), 方程 (2) 化为

$$\chi_0'' + k^2 \chi_0 = 0 \quad (4)$$

式中

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, \quad E > 0 \quad (5)$$

按边条件 (3a), 方程 (4) 的解可表示为 $A \sin kr$ 的形式, 再按边条件 (3b), 则要求 $A \sin ka = 0$, 即

$$ka = (n_r + 1)\pi, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

利用式 (5), 可得出粒子的能量本征值

$$E = E_{n_r 0} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_r + 1)^2}{2\mu a^2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

相应的归一化波函数可表示为

$$\chi_{n_r 0}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n_r + 1)\pi r}{a}, \quad 0 \leq r \leq a$$

$$\int_0^a [\chi_{n_r 0}(r)]^2 dr = 1$$

- 其次考虑 $l \neq 0$ 情况. 此时, 径向方程可表示为 (5.1 节)

$$R_l(r)'' + \frac{2}{r} R_l(r)' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0 \quad (10)$$

$$(0 \leq r \leq a)$$

边界条件

$$R_l(a) = 0 \quad (11)$$

引进无量纲变量 $\rho = kr$, 则式 (10) 化为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_l + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R_l + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R_l$$

此即球 Bessel 方程, 其解可取为球 Bessel 函数 $j_l(\rho)$ 与球 Neumann 函数 $n_l(\rho)$. 它们在 $\rho \rightarrow 0$ 时的渐近行为是

$$j_l(\rho) \rightarrow \rho^l / (2l+1)!!$$

$$n_l(\rho) \rightarrow -(2l-1)!! \rho^{-(l+1)}$$

而按 5.1.2 节的讨论, 如把 $\rho = 0$ 点包括在内, $n_l(\rho)$ 解是物理上不能接受的. 因此, 在球方势阱内的解应取

$$R_l(r) \propto j_l(kr)$$

k 由边界条件 (11) 确定, 即

$$j_l(ka) = 0 \quad (15)$$

当 a 取有限值时, k 只能取一系列离散值. 令 $j_l(\xi) = 0$ 的根依次记为

$$ka = \xi_{n_r, l}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

则由粒子的能量本征值由 (6) 式表示为

$$E_{n_r, l} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \xi_{n_r, l}^2, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

与 E_{n_l} 相应的径向本征函数表示为

$$R_{n_r l}(r) = C_{n_r l} j_l(k_{n_r l} r), \quad k_{n_r l} = \xi_{n_r l} / a$$

$$C_{n_r l} = \left[-\frac{2}{a^3} j_{l-1}(k_{n_r l} a) j_{l+1}(k_{n_r l} a) \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$\int_0^a R_{n_r l}(r) R_{n_r' l}(r) r^2 dr = \delta_{n_r' l}$$

当 $a \rightarrow \infty$ 时, 这相当于粒子的运动无任何限制, 即为自由粒子. 考虑到 $\rho \rightarrow \infty$ 时, $j_l(\rho) \rightarrow 0$ 的边界条件 (15) 自动满足, 所以 k (或 E) 将不再受到限制, 即能量连续变化. 此时, 式 (17) 中归一化常数趋于 0, 这反映波函数不能归一化 (连续谱的本征态是不能归一化的). 在此情况下, 通常选择如下径向波函数, 它们“归一化”到 δ 函数,

$$R_{kl}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kr)$$

$$\int_0^\infty R_{kl}(r) R_{k'l}(r) r^2 dr = \delta(k - k')$$

2022-11-07

5.3. 三维各项同性谐振子

考虑质量为 μ 的粒子在三维各向同性谐振子势 $V(r)$ 中运动,

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

ω 是刻画势阱强度的参量. 按 5.1 节式 (6), 径向方程为

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

采用自然单位, 令 $\hbar = \mu = \omega = 1$, 方程 (2) 化为

$$R_l''(r) + \frac{2}{r} R_l'(r) + \left[2E - r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0 \quad (3)$$

$r = 0, \infty$ 是微分方程的奇点. 按 5.1.2 节的分析, 在 $r = 0$ 邻域, 物理上可接受的径向波函数的渐近行为是

$$\text{当 } r \rightarrow 0 \text{ 时, } R_l(r) \sim r^l$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时, 方程 (3) 化为

$$R_l''(r) - r^2 R_l(r) = 0$$

- 不难看出, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, $R_l(r) \sim e^{\pm r^2/2}$, 说明如下:

$R_l(r) \propto \exp(\pm r^2/2)$, $R_l'(r) \propto \pm r \exp(\pm r^2/2)$, $R_l''(r) \propto r^2 \exp(\pm r^2/2) \pm \exp(\pm r^2/2) \approx r^2 \exp(\pm r^2/2)$ (因为 $r \rightarrow \infty$). 所以 $R_l'' - r^2 R_l = 0$.

其中 $e^{r^2/2}$ 不满足束缚态边条件, 弃之, 所以

$$\text{当 } r \rightarrow \infty \text{ 时, } R_l(r) \sim e^{-r^2/2}$$

- 常数变易法

因此不妨把方程 (3) 的解表示为

$$R_l(r) = r^l e^{-r^2/2} u(r)$$

代入式 (3), 可得

$$u'' + \frac{2}{r}(l+1-r^2)u' + [2E - (2l+3)]u = 0$$

令 $\xi = r^2$, 上式化为

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{du}{d\xi} - \alpha u = 0 \quad (8)$$

这个方程属于合流超几何方程 (见附录 A5), 其中参数

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E) \\ \gamma &= l + \frac{3}{2} \quad (\neq \text{整数}) \end{aligned} \quad (9)$$

方程 (8) 有两个解, $u_1 \propto F(\alpha, \gamma, \xi)$, $u_2 \propto \xi^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, \xi)$. 由于 $\xi^{1-\gamma} \propto r^{-2l-1}$, 按 5.1.2 节的分析, 在 $\xi \sim 0$ 邻域, u_2 是物理上不能接受的. 因此方程 (8) 的解只能取

$$u \propto F(\alpha, \gamma, \xi) = F(\frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E), l + \frac{3}{2}, \xi)$$

合流超几何函数 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 可以表示成如下幂级数

$$F(\alpha, \gamma, \xi) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\xi + \frac{\alpha(\alpha+1)\xi^2}{\gamma(\gamma+1)2} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\xi^3}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)3!} + \dots \quad (11)$$

可以证明, 在 $\xi \rightarrow \infty$ 时, 无穷级数解 $F(\alpha, \gamma, \xi) \sim e^\xi$. 这样的解代入式 (6), 不满足束缚态边界条件. 因此, 对于束缚态, 必须要求解 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 中断为一个多项式. 从式 (11) 容易看出, 这要求 $\alpha = 0$ 或负整数, 记为 n_r ,

$$\alpha = \frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E) = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

就有 $E = \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right)$, 添上能量的自然单位, 得

$$E = \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad n_r, l = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

令

$$N = 2n_r + l$$

则

$$E = E_N = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega, \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

此即三维各向同性谐振子的能量本征值.

- 得到 $u(r) = F(-n_r, l + \frac{3}{2}, \xi)$ 后, 与之相应的径向波函数 (添上长度自然单位 $\alpha^{-1} = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$) 为

$$R_{n_r l}(r) \propto r^l e^{-\alpha^2 r^2/2} F(-n_r, l + 3/2, \alpha^2 r^2)$$

经归一化后,

$$R_{n_r l}(r) = \alpha^{3/2} \left[\frac{2^{l+2-n_r} (2l + 2n_r + 1)!!}{\sqrt{\pi} n_r! [(2l + 1)!!]^2} \right]^{1/2} (\alpha r)^l e^{-\alpha^2 r^2/2} F(-n_r, l + 3/2, \alpha^2 r^2)$$

- 讨论

1. 能级简并度

与一维谐振子相同, 三维各向同性谐振子的能级也是均匀分布的 (如图 5.2), 相邻两能级的间距为 $\hbar\omega$.

7	17/2	36	3p, 2f, 1h, 0j
6	15/2	28	3s, 2d, 1g, 0i
5	13/2	21	2p, 1f, 0h
4	11/2	15	2s, 1d, 0g
3	9/2	10	1p, 0f
2	7/2	6	1s, 0d
1	5/2	3	0p
0	3/2	1	0s
N	$E_N(\hbar\omega)$	f_N	n_r, l

图 5.2 各向同性谐振子的能级和简并度

但与一维谐振子不同, **三维 (和二维) 各向同性谐振子的能级一般是简并的**. 这表现在能量本征值只依赖于 n_r 和 l 的特殊组合 $N = 2n_r + l$, 它是 $V(r) \propto r^2$ 这种特殊的中心力场带来的.

对于给定的能级 E_N , 可以得出 E_N 能级的简并度为

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

例如, $N =$ 偶数情况,

$$f_N = \sum_{l=0,2,4,\dots}^N (2l+1) = \left(\frac{N}{2} + 1\right) \cdot \frac{1}{2}(1+2N+1) = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

可以看出, 它高于一般中心力场中的能级简并度 ($f_l = 2l + 1$). 这是由于三维各向同性谐振子场具有比它的几何对称性 (SO_3) 更高的动力学对称性 SU_3 的缘故.

2. Cartesian 坐标系中求解

如采用直角坐标系, 利用 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, 三维各向同性谐振子可以分解成角频率 ω 相同的三个彼此独立的一维谐振子, 即

$$\begin{aligned} H &= H_x + H_y + H_z \\ H_x &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \\ H_y &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2 \\ H_z &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 z^2 \end{aligned}$$

它的本征函数可以分离变量, 这相当于选择 (H_x, H_y, H_z) 为对易守恒量完全集, 它们的共同本征态为

$$\Phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

即三个一维谐振子的能量本征函数之积. 相应的能量本征值为

$$\begin{aligned} E_{n_x n_y n_z} &= (n_x + 1/2)\hbar\omega + (n_y + 1/2)\hbar\omega + (n_z + 1/2)\hbar\omega \\ &= (N + 3/2)\hbar\omega \\ N &= n_x + n_y + n_z = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

与式 (14) 相同. 类似也可求出能级简并度.

$$1 + 2 + \dots + N + (N + 1) = \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2)$$

二维各向同性谐振子的能级公式

$$E_N = (N + 1)\hbar\omega, n = n_x + n_y = 0, 1, 2, \dots$$

3. 在能级有简并的情况下, 能量本征函数的选取是不唯一的. 这相当于选择不同的守恒量完全集.

- 球坐标系中 本征函数 $\psi_{n,lm}(r, \theta, \varphi)$ 是对易守恒量完全集 $(\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 的共同本征态.
- 直角坐标系中 本征函数 $\Phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$ 则是对易守恒量完全集 (H_x, H_y, H_z) 的共同本征态. 它们之间通过一个 **么正变换** 相联系. 例如, $N = 1$ (第一激发能级) 有三个态, 可以取为

$$\psi_{n,l,m} : \psi_{011}, \psi_{01-1}, \psi_{010}$$

也可以取为

$$\Phi_{n_x, n_y, n_z} : \Phi_{100}, \Phi_{010}, \Phi_{001}$$

可以证明

$$\begin{pmatrix} \psi_{011} \\ \psi_{01-1} \\ \psi_{010} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{100} \\ \Phi_{010} \\ \Phi_{001} \end{pmatrix}$$

上面的联络矩阵是么正矩阵,当然,对于基态 ($N = 0$), 能级是不简并的. 两组对易守恒量完全集的共同本征态是相同的. 事实上,

$$\psi_{n_r=0, l=0, m=0} = \frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{3/4}} e^{-\alpha^2 r^2/2}$$

$$\Phi_{n_x=0, n_y=0, n_z=0} = \frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2/2} \cdot \frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 y^2/2} \cdot \frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 z^2/2}$$

二者完全相同.

2022-11-09

5.4. 氢原子

氢原子与三维谐振子的解法类似

(薛定谔方程).

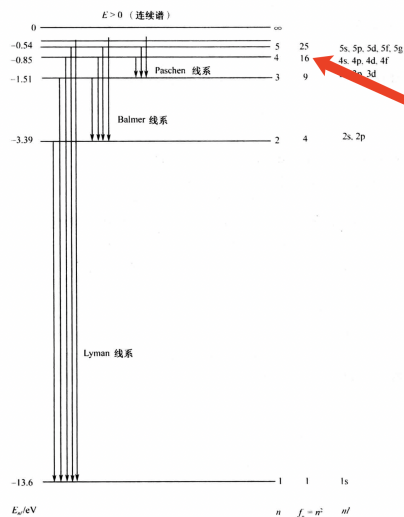


图 5.3 氢原子能级

讨论:

1. 能级简并度

与一维谐振子相同, 三维各向同性谐振子的能级也是均匀分布的(图 5.2), 相邻两能级的间距为 $\hbar\omega$. 但与一维谐振子不同, 三维(和二维)各向同性谐振子的能级一般是简并的. 这表现在能量本征值只依赖于 n_r 和 l 的特殊组合 $N = 2n_r + l$, 是 $V(r) \propto r^2$ 这种特殊的中心力场带来的.

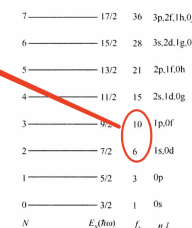


图 5.2 各向同性谐振子的能级和简并度

对于给定能级 E_N ,

$$n_r = 0, 1, 2, \dots, (N-1)/2 \text{ 或 } N/2$$

$$\text{相应 } l = N - 2n_r = N, N-2, N-4, \dots, 1(N \text{ 奇}) \text{ 或 } 0(N \text{ 偶}) \quad (17)$$

由此可以得出 E_N 能级的简并度为

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \quad (18)$$

• 105 •

氢原子的原子核是一个质子, 荷电 $+e$. 它与电子的 Coulomb 吸引能为 (取无穷远为势能零点)

$$V(r) = -e^2/r$$

按 5.1 节式 (8), 具有一定角动量的氢原子的径向波函数 $\chi_l(r) = rR_l(r)$ 满足下列方程

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

及边界条件

$$\chi_l(0) = 0$$

式中 μ 为电子的约化质量,

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}}$$

m_e 和 m_p 分别为电子和质子的质量. 以下采用自然单位, 即在计算过程中令 $\hbar = e = \mu = 1$, 而在计算所得的最后结果中按各物理量的量纲添上相应的单位. 在自然单位下, 方程 (2) 化为

$$\chi_l''(r) + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \quad (4)$$

$r = 0, \infty$ 是微分方程的两个奇点.

- 按 5.1.2. 节的讨论, 径向方程 (4) 的解在 $r = 0$ 邻域的渐近行为是 $\chi_l(r) = rR_l(r) \propto r^{l+1}, r^{-1}$. 但后一解不满足物理上的要求, 所以, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 只能取

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

其次, 讨论解在 $r \rightarrow \infty$ 的渐近行为. 以下限于讨论束缚态 ($E < 0$). 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 方程 (4) 化为

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

所以 $\chi_l(r) \propto e^{\pm\beta r}$, 其中

$$\beta = \sqrt{-2E} \text{ (实)} \quad (6)$$

但 $e^{\beta r}$ 不满足束缚态边条件. 所以, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 只能取

$$\chi_l(r) \propto e^{-\beta r}$$

- 因此, 不妨令方程 (4) 的解表示成

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

代入式 (4), 经过计算, 可得

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

再令

$$\xi = 2\beta r$$

则得

$$\xi \frac{d^2}{d\xi^2} u + [2(l+1) - \xi] \frac{d}{d\xi} u - \left[(l+1) - \frac{1}{\beta} \right] u = 0 \quad (11)$$

这正是合流超几何方程 (见附录 A5),

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

相应的参数为

$$\gamma = 2(l+1) \geq 2 \text{ (正整数)}$$

$$\alpha = l+1 - \frac{1}{\beta}$$

- 方程 (11) 有两个解, $u_1 = F(\alpha, \gamma, \xi)$, $u_2 = \xi^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, \xi)$.
与三维各向同性谐振子相似, 在 $\xi \sim 0$ 邻域, u_2 解是物理上不能接受的, 而只能取 u_1 解. 然而, 当 $u_1 = F(\alpha, \gamma, \xi)$ 为无穷级数时, 当 $\xi \rightarrow \infty$, $F(\alpha, \gamma, \xi) \propto e^\xi$. 这样的解代入式 (8), 所得波函数不满足束缚态要求. 因此, 对于束缚态, 必须要求解中断为一个多项式. 这就要求 α 为非负整数, 即

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

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

则 $\beta = 1/n$. 利用式 (6), 得

$$E = -\frac{1}{2}\beta^2 = -\frac{1}{2n^2}$$

添上能量的自然单位 ($\mu e^4 / \hbar^2$), 即得出氢原子的能量本征值

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

$$a = \hbar^2 / \mu e^2 \quad (\text{Bohr 半径})$$

此即著名的 **Bohr 氢原子能级公式**, n 称为主量子数.

与 E_n 相应的径向波函数 $R_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r}$ 可表示为

$$R_{nl} \propto \xi e^{-\xi/2} F(-n_r, 2l+2, \xi)$$

其中 $\xi = 2\beta r = 2r/na$ (已添上长度自然单位 a). 归一化的径向波函数为

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

$$\xi = \frac{2r}{na}, \quad N_{nl} = \frac{2}{a^{\frac{3}{2}} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}$$

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

- 最后可得氢原子的束缚态能量本征函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

- 氢原子的能级分布如图 5.3 所示.

1. 可以看出, 第一条能级掉得很低, 这和 Coulomb 吸引势在 $r = 0$ 点是奇点 ($V \rightarrow -\infty$) 有密切关系.
2. 处于基态 ($n = 1, l = m = 0$) 的电子能量为 $E_1 = -\frac{e^2}{2a} = -13.6\text{eV}$, 即氢原子的电离能为 13.6eV .
3. 随 n 增大, 能级 愈来愈密, 在 $E \lesssim 0$ 邻域, 有无限多条离散能级密集. 当 $E \geq 0$ 后, 则过渡到连续区 (游离态).

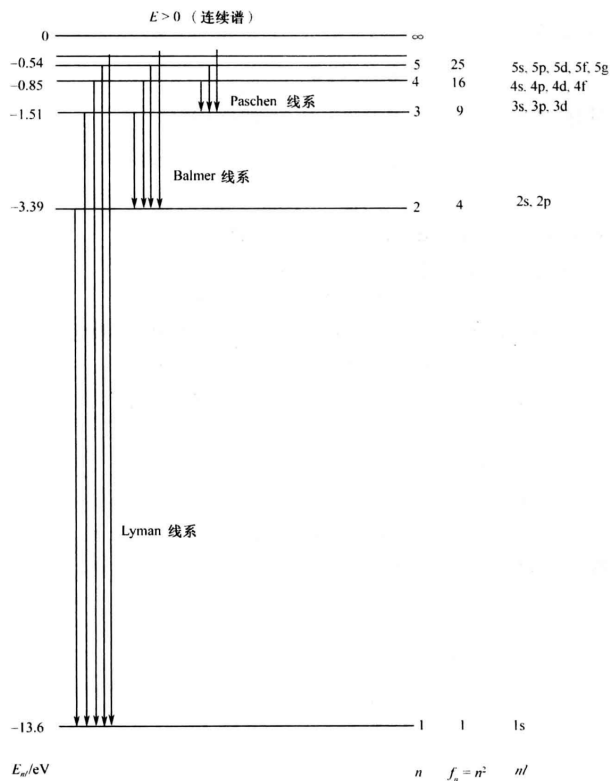


图 5.3 氢原子能级

- 讨论

1. 能级简并度

对于给定能级 E_n , 因此, 属于 E_n 能级的量子态 ψ_{nlm} 的数目为

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

此即 E_n 能级的简并度. 它高于一般中心力场中能级 $E_{n,l}$ 的简并度 $(2l+1)$ (见 5.1.1 节).

- 一般中心力场 (如球方势阱) 中粒子能级 $E_{n,l}$, 依赖于量子数 n_r 和 l .
- 但在 Coulomb 场中, 能量 E_n 只依赖于 n , 它是 n_r 和 l 的一种特定的组合, 即 $n = n_r + l + 1$. 对于给定能级 E_n , 角动量 l 可以取 $0, 1, \dots, (n-1)$, 此即 l 简并. 这比一般中心力场中粒子能级 (只有 m 简并) 的简并度 $f_l = 2l+1$ 要高. 从径向方程的求解可以看出, 这是 $V(r) \propto \frac{1}{r}$ 这种特殊的函数形式所导致的. 从物理上讲, 这是 Coulomb 场具有比一般中心力场的几何对称性 SO_3 (三维空间旋转不变性) 更高的动力学对称性 SO_4 的表现.

在经典力学中, 中心力场中粒子的运动是一个平面运动. 平面的法线方向即角动量 l (守恒量) 的方向. 但一般说来, 粒子在运动平面中的轨道是不闭合的.

- (**Bertrand 定理**): 只当中心力为平方反比力或 Hooke 力时, 束缚粒子的所有轨道才是闭合的 (一般为椭圆).
对于平方反比力, 可以证明, 除能量和角动量 l 外, 还存在另外的守恒量即 **Runge-Lenz 矢量** $\mathbf{R} = \mathbf{p} \times \mathbf{l} - \mathbf{r}/r$ (取自然单位), 它处于运动平面内. $\mathbf{R}$ 的方向即椭圆长轴方向, 其值即椭圆偏心率. 对于 Hooke 力 (各向同性谐振子), 也存在另外的守恒量. 这些都与力场的动力学对称性有关. 详细讨论可参阅: 曾谨言, 《量子力学》(第五版), 卷 II, 第 9 章 (科学出版社, 2013).

2. 径向位置的概率分布

按照波函数的统计诠释, 在 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 态下, 在 $(r, r+dr)$ 球壳中 (不管方向如何) 找到电子的概率为

$$r^2 dr \int d\Omega |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = [\chi_{nl}(r)]^2 dr$$

χ_{nl} 的节点数 (不包括 $r=0, \infty$ 点) 为 $n_r = n - l - 1$. 其中 $n_r = 0$ ($l = n-1$) 的态, 称为“圆轨道” (图 5.4 中所示 1s, 2p, 3d 轨道), 它们无节点. 可以证明曲线 $|\chi_{n,n-1}(r)|^2$ 的极大值所在的位置为

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

r_n 称为最可几半径. 例如基态, $|\chi_{10}(r)|^2 = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}$, 可以由 $\frac{d}{dr} \ln |\chi_{10}(r)|^2 = 0$, 给出 $r_1 = a$ (Bohr 半径).

- 尽管在量子力学中电子并无严格的轨道概念而只能给出位置分布概率, 但对于基态氢原子, 量子力学给出的最可几半径与 Bohr 早期量子论给出的半径 a 相同.

3. 概率密度随角度的变化

与上类似, 在 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 态下, 在 (θ, φ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中 (不管径向位置) 找到电子的概率为

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

它与 φ 角无关, 即对绕 z 轴旋转是对称的. 这是因为 ψ_{nlm} 是 l_z 的本征态的缘故.

4. 电流分布与磁矩

在 ψ_{nlm} 态下, 从统计意义上说, 电子的电流密度由下式给出 (电子荷电 $-e$)

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu} (\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^*) \quad (30)$$

利用球坐标系中梯度的表示式

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

容易求出 $\mathbf{j}$ 的各分量. 由于 ψ_{nlm} 的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 及 θ 部分波函数 $P_l^m(\cos \theta)$ 都是实函数, 由式 (30) 可看出, $j_r = j_\theta = 0$, 但

$$\begin{aligned} j_\varphi &= \frac{ie\hbar}{2\mu} \frac{1}{r \sin \theta} \left(\psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm}^* \right) \\ &= \frac{ie\hbar}{2\mu} \frac{1}{r \sin \theta} 2im |\psi_{nlm}|^2 \\ &= -\frac{e\hbar m}{\mu} \frac{1}{r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

j_φ 是绕 z 轴的环电流密度 (图 5.6). 所以通过截面 $d\sigma$ 的电流元为 $dI = j_\varphi d\sigma$, 它对磁矩的贡献为 $S dI/c$, $S = \pi(r \sin \theta)^2$ 是绕 z 轴的环的面积. 因此总的磁矩 (沿 z 轴方向) 为

$$\begin{aligned} M_z &= \frac{1}{c} \int S dI = \frac{1}{c} \int \pi r^2 \sin^2 \theta \cdot j_\varphi d\sigma \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \int |\psi_{nlm}|^2 2\pi r \sin \theta d\sigma \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \int |\psi_{nlm}|^2 d\tau \end{aligned}$$

其中 $d\tau = 2\pi r \sin \theta d\sigma$ 是细环的体积元, 利用归一化条件, 得

$$M_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m \quad (33)$$

其中

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

称为 Bohr 磁子. 由式 (33) 看出, 磁矩与量子数 m 有关, 这就是把 m 称为磁量子数的理由. 显然, 对于 s 态 ($l = 0$), 磁矩为零, 这是由于电流为零的缘故. 此外, 按式 (33),

$$\frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu c} = g$$

$m\hbar$ 是轨道角动量的 z 分量. 上式比值称为回转磁比值 (gyromagnetic ratio), 或称 g 因子. 取 $\frac{e}{2\mu c}$ 为单位, 则电子的 g 因子为 -1 .

5. 类氢离子

以上结果对于类氢离子 (He^+ , Li^{++} , Be^{+++} 等, 这些离子的原子核外, 只有一个电子) 也都适用. 但需把核电荷 $+e$ 换为 $+Ze$ (Z 是核所带正电荷数), 而 μ 换为相应的约化质量. 特别是类氢离子的能级公式为

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

- 作业: P116 5.4, 5.5
证明极大值位置

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

5.5. 二维各向同性谐振子

- 势能项

$$V(\rho) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2$$

Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2 \right] \psi = E \psi \quad (E > 0)$$

令

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

m 可正可负。则径向方程表示为 (自然单位 $\hbar = \mu = \omega = 1$)

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} + (2E - \rho^2) \right] R(\rho) = 0 \quad (E > 0) \quad (6.6.32)$$

当 $\rho \rightarrow 0$ 时, 上式化为

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} \right) R(\rho) = 0$$

经过分析, 可得, 当 $\rho \rightarrow 0$ 时

$$R(\rho) \propto \rho^{|m|}$$

当 $\rho \rightarrow \infty$, 式 (6.6.32) 化为

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^2 \right) R(\rho) = 0$$

所以 $R(\rho) \propto \exp(\pm \rho^2/2)$ (原因见 5.3 节的说明). 而满足束缚态边条件的解只能取 $R(\rho) \propto \exp(-\rho^2/2)$ ($\rho \rightarrow \infty$). 因此,不妨令

$$R(\rho) = \rho^{|m|} \exp(-\rho^2/2) u(\rho)$$

代入式 (6.6.32), 得

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left(\frac{2|m|+1}{\rho} - 2\rho \right) \frac{du}{d\rho} + [2E - 2(|m|+1)]u = 0$$

再令

$$\xi = \rho^2$$

得

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

上式正是合流超几何方程. 相应参数为

$$\alpha = \frac{|m|+1}{2} - \frac{E}{2}$$

$$\gamma = |m|+1$$

- 束缚态要求 α 为零,或非负整数

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

因此, 二维各向同性谐振子的能量本征值为

$$E = (2n_\rho + |m| + 1) \quad (\text{自然单位})$$

或记为

$$E_n = (n + 1), \quad n = 2n_\rho + |m| = 0, 1, 2, \dots$$

相应的波函数为

$$\psi_{n_\rho m}(\rho, \varphi) \propto e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\rho^2/2} F(-n_\rho, |m|+1, \rho^2)$$

不难求出能级 E_n 的简并度为

$$f_n = (n + 1) = 1, 2, 3, \dots$$

- 可以看出, 在三维各向同性谐振子的能级公式 [5.3 节, 式 (13)] 中

$$E = (2n_r + l + 3/2)$$

把 $l \rightarrow |m| - \frac{1}{2}$, 即 $2n_r + l + 3/2 \rightarrow 2n_\rho + |m| + 1$, 便可得出二维各向同性谐振子的 能量公式

$$E = (2n_\rho + |m| + 1), \quad n_\rho, |m| = 0, 1, 2, \dots$$

可以看出其能级分布也是均匀的. 但能级简并度为 $f_n = (n + 1) = 1, 2, 3, \dots$. 而三维各向同性谐振子能级的简并度 $f_N = \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2), N = 0, 1, 2, \dots$, 三维简并度高于二维。

2022-11-14

作业: 6.1

6. 电磁场中粒子的运动

原子结构问题原则上可以归结为彼此有 Coulomb 斥力的多电子体系在原子核Coulomb 引力势中的运动. 由于原子中的电子的速度 v 远小于光速 $c(v/c \sim 10^{-2})$, 辐射场中磁场对电子的作用远小于电场, 一般只考虑电场的作用. 本章在 6.1 节中将给出荷电粒子在恒定电磁场中的 Schrödinger 方程, 这里将涉及两类动量 (机械动量和正则动量) 和规范不变性问题. 将讨论恒定外磁场中原子能级和光谱的变化 (6.2 节, Zeeman 效应) 以及自由荷电粒子在恒定磁场中的运动 (6.3 节, Landau 能级).

6.1. 电磁场中荷电粒子的运动, 两类动量

考虑质量为 μ , 荷电 q 的粒子在电磁场中的运动. 在经典力学中, 其 Hamilton 量为

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

其中, $\mathbf{A}, \phi$ 分别是电磁矢势和标势, $\mathbf{P}$ 称为正则动量. Hamilton 量这样写法的理由如下: 把式 (1) 代入正则方程

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}}, \quad \dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}$$

即可得出

$$\mu \ddot{\mathbf{r}} = q \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} - \nabla \phi \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \end{aligned}$$

分别为电场和磁场强度. 式 (3) 即荷电 q 的粒子在电磁场中的 Newton 方程, 式 (3) 右边第二项即 Lorentz 力

- 在有磁场情况下, 带电粒子的正则动量并不等于其机械动量 μv .

$$\mathbf{P} = \mu \mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \quad (6)$$

正则量子化: 把正则动量 $\mathbf{P}$ 换成算符 $\hat{\mathbf{P}}$, 即

$$\mathbf{P} \rightarrow \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$$

则电磁场中荷电 q 的粒子的 Hamilton 算符为

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

因而 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi \right] \psi \quad (9)$$

一般说来, $\hat{\mathbf{P}}$ 与 $\mathbf{A}$ 不对易,

$$\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$$

但若利用电磁场的横波条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, 则方程 (9) 也可以表示为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{q}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 + q\phi \right] \psi \quad (11)$$

- 讨论

1. 定域的概率守恒与流密度

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

式中

$$\begin{aligned} \rho &= \psi^* \psi \\ j &= \frac{1}{2\mu} \left(\psi^* \hat{\mathbf{P}} \psi - \psi \hat{\mathbf{P}} \psi^* \right) - \frac{q}{\mu c} \mathbf{A} \psi^* \psi \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[\psi^* \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \psi + \psi \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^* \psi^* \right] \\ &= \frac{1}{2} (\psi^* \hat{v} \psi + \psi \hat{v}^* \psi^*) = \text{Re} (\psi^* \hat{v} \psi) \\ \hat{v} &= \frac{1}{\mu} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) = \frac{1}{\mu} \left(-i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \end{aligned}$$

与式 (6) 比较, $\hat{v}$ 可理解为粒子的速度算符, 而 j 为流密度算符. 速度算符定义为

$$\hat{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{r}, \hat{H}]$$

2. 规范不变性

电磁场具有规范不变性, 即当 $\mathbf{A}, \phi$ 作下列规范变换时,

$$\begin{cases} \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi(\mathbf{r}, t) \\ \phi \rightarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) \end{cases}$$

电场强度 $\mathbf{E}$ 和磁场强度 $\mathbf{B}$ 都不改变.

- 在经典 Newton 方程 (3) 中, 只出现 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$, 不出现 $\mathbf{A}$ 和 ϕ , 其规范不变性是显然的.
- 但 Schrödinger 方程 (9) 中出现 $\mathbf{A}$ 和 ϕ , 是否 违反规范不变性? 否. 可以证明, 波函数如做相应的变换

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{iq\chi/\hbar c} \psi \quad (17)$$

则 ψ' 满足的 Schrödinger 方程, 形式上与 ψ 相同, 即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{q}{c} \mathbf{A}' \right)^2 + q\phi' \right] \psi'$$

注意, 变换 (17) 并非波函数的一个整体的 (global) 相位变换 ($\chi(\mathbf{r}, t)$ 依赖于 $(\mathbf{r}, t)$), 物理观测结果的规范不变性并非一目了然. 但容易证明 $\rho, \mathbf{j}, \langle v \rangle$ 等在规范变换下都不变.

2022-11-16

6.2. 正常Zeeman 效应

原子中的电子, 可近似看成在一个中心平均场中运动, 能级一般有 m 简并. 实验发现, 如把原子 (光源) 置于强磁场中, 原子发出的每条光谱线都分裂为三条, 此 即正常 Zeeman 效应. 光谱线的分裂反映原子的简并能级发生分裂, 即能级简并被解除或部分解除.

- 在原子大小范围中, 实验室里常用的磁场都可视为均匀磁场, 记为 $\mathbf{B}$, 不依赖于电子的坐标. 相应的矢势 $\mathbf{A}$ 可取为

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

不难验证 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}, \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. 以下结果与规范无关.

- 取磁场方向为 z 轴方向, 则

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

为计算简单起见, 考虑碱金属原子. 每个原子中只有一个价电子, 在原子核及 内层满壳电子所产生的屏蔽 Coulomb 势 $V(r)$ 中运动. 屏蔽 Coulomb 势表达式为

$$V(r) = \frac{-e^2}{r} - \lambda \frac{e^2 a_0}{r^2}$$

a_0 是玻尔半径. $0 < \lambda < 1$. 碱金属原子最外层价电子的 Hamilton 量可以表示为

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

或者直接利用 6.1 节 (11) 式也可得到上面结果。式中

$\hat{l}_z = (x\hat{P}_y - y\hat{P}_x) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ 是角动量的 z 分量. 在原子中, $(x^2 + y^2) \approx a^2 \approx (10^{-8} \text{ cm})^2$, 通常实验室中的磁场强度 $B (< 10^5 \text{ Gs})$, 可以估算出式(2)中, B^2 项 $< B$ 项,

$$\left| \frac{B^2 \text{ 项}}{B \text{ 项}} \right| \approx \frac{e^2 B^2}{4c^2} a^2 / \frac{eB}{c} \hbar < 10^{-4}$$

因此可略去 B^2 项,

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

$\frac{-\hat{\mu}_z B}{-}$

上式右侧最后一项可以视为电子的轨道磁矩 $\left(\hat{\mu}_z = -\frac{e}{2\mu c} \hat{l}_z \right)$ 与外磁场 (沿 z 方向) 的相互作用.

- 在外加均匀磁场 (沿 z 方向) 中, 原子的球对称性被破坏, l 不再为守恒量. 但 l^2 和 l_z 仍为守恒量. 因此, 能量本征函数仍可以选为对易守恒量完全集 (H, l^2, l_z) 的共同本征函数, 即

$$\begin{aligned} \psi_{n_r l m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n_r l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ n_r, l &= 0, 1, 2, \dots, \quad m = l, l-1, \dots, -l \end{aligned}$$

相应的能量本征值为

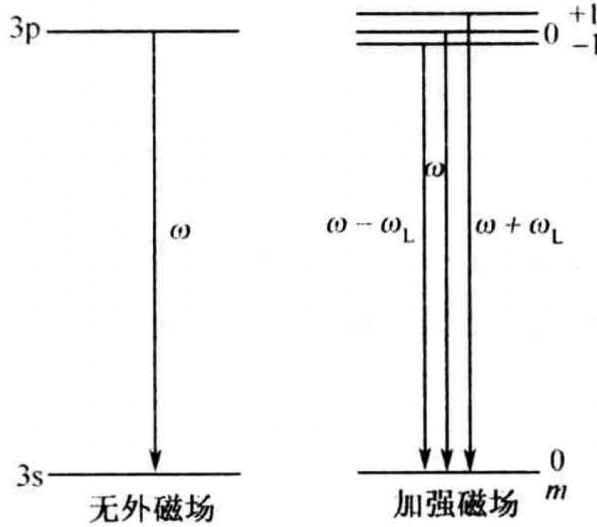
$$E_{n_r l m} = E_{n_r l} + \frac{eB}{2\mu c} m \hbar = E_{n_r l} + m \hbar \omega_L \quad (5)$$

$\omega_L = \frac{eB}{2\mu c}$ 称为 Larmor 频率, $\omega_L \propto B$. $E_{n_r l}$ 就是屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$ 中粒子的能量本征方

程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = E\psi$$

的能量本征值。屏蔽 Coulomb 场与纯 Coulomb 场有所不同, 它只具有空间转动不变性(球对称性), 其能量本征值与径向量子数 n_r 和角动量 l 都有关, 记为 E_{nl} , 简并度为 $(2l+1)$. 但在加上外磁场之后, 球对称性被破坏, 能级简并被全部解除, 能量本征值与 n_r, l, m 都有关 (见式 (5)), 原来能级 $E_{n,l}$ 分裂成 $(2l+1)$ 条, 分裂后的相邻能级的间距为 $\hbar\omega_L$.



- 由于能级分裂, 相应的光谱线也发生分裂. 如上图所示, 是钠原子光谱黄线在强磁场中的正常 Zeeman 分裂. 原来的一条钠黄线 ($\lambda \approx 5893\text{\AA}$) 分裂成三条, 角频率为 $\omega, \omega \pm \omega_L$. 所以外磁场 B 越强, 则 Zeeman 分裂越大.

6.3. Landau 能级

- 在 6.2 节 (2) 式中, 若对于自由电子, 或磁场很强 (如白矮星和中子星内) 时, B^2 项就不能忽略。将电子沿 z 轴方向的自由运动分离出去, 此时

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \omega_{1L} \hat{l}_z \\ H_0 &= \frac{1}{2M} (\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2) + \frac{1}{2} m \omega_L^2 (x^2 + y^2), \quad \omega_L = eB/2Mc \\ \hat{l}_z &= x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (3)$$

ω_L 为 Larmor 频率, B (即 ω_L) 的线性项表示电子的轨道磁矩与外磁场的相互作用, 而 B^2 (即 ω_L^2) 项称为反磁项 (理由见后). 注意: 式 (3) 中 H_0 的形式与二维各向同性谐振子相同.

- 电子的能量本征态可取为对易守恒量完全集 $(H, \hat{l}_z)$ 的共同本征态, 即 (采用平面极坐标, 可参考 5.5 节二维各向同性谐振子)

$$\psi(\rho, \varphi) = R(\rho) e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

代入能量本征方程 $H\psi = E\psi$, 可求出径向方程

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

即与二维各向同性谐振子相比, 多了 $-m \hbar \omega_L$, 所以在谐振子能量上把 1 变成 m , 解出能量本征值 E (Landau 能级)

$$\begin{aligned} E &= E_N = (N+1) \hbar \omega_L = (N+1) \frac{e B \hbar}{2 M c} \\ N &= (2n_\rho + |m| + m) = 0, 2, 4, \dots, \quad n_\rho = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (6)$$

相应的能量本征函数(径向部分) 为

$$\begin{aligned} R_{n_\rho|m|}(\rho) &\propto \rho^{|m|} F(-n_\rho, |m|+1, \alpha^2 \rho^2) e^{-\alpha^2 \rho^2/2} \\ \alpha &= \sqrt{M \omega_L / \hbar} = \sqrt{e B / 2 \hbar c} \end{aligned}$$

F 为合流超几何函数, n_ρ 为径向波函数的节点数 ($\rho = 0, \infty$ 点除外).

- 对于二维各向同性谐振子 (自然频率为 ω_0), 能级为 $E_N = (N+1) \hbar \omega_0$, $N = 2n_\rho + |m| = 0, 1, 2, \dots$, 简并度为 $f_N = (N+1)$. 对于均匀磁场中的电子, 由于 Hamilton 量中出现了 $\omega_L \hat{l}_z$ 项, 此时尽管能量本征函数形式未变, 但导致能量本征值中出现一项 $m \hbar \omega_L$, 因而 $N = 2n_\rho + |m| + m$. 容易看出, 所有 $m \leq 0$ 的态所对应的能量都相同 ($N = 2n_\rho - m + m = 2n_\rho$), 因而能级简并度为 ∞ .
- 式 (6) 所示电子能量 $E(>0)$ 可以看成电子在外磁场 B (沿 z 方向) 中感应而产生的磁矩 μ_z 与外磁场的相互作用 $-\mu_z B$,

$$\mu_z = -(2n_\rho + 1 + |m| + m) e \hbar / 2 M c$$

上式中的负号表示自由电子在受到外磁场作用时具有反磁性.

- 应当提到, 关于 Landau 能级的简并度的上述结论, 不因规范选择而异.
- Landau 能级对于理解量子 Hall 效应是很有用的。

作业:

1. 当

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

满足

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{B}, \nabla \cdot \vec{A} = 0$$

2. P125 练习 1, 2

$$\begin{aligned} \hat{v} \times \hat{v} &= [\dot{v}_y, \dot{v}_z] \mathbf{e}_x + [\dot{v}_z, \dot{v}_x] \mathbf{e}_y + [\dot{v}_x, \dot{v}_y] \mathbf{e}_z \\ &= \frac{i \hbar q}{\mu^2 c} [B_x \mathbf{e}_x + B_y \mathbf{e}_y + B_z \mathbf{e}_z] = \frac{i \hbar q}{\mu^2 c} \mathbf{B} \end{aligned}$$

7. 量子力学的矩阵表示与表象变换

力学量完全集的共同本征态可以作为一个表象的一组完备基。

如果力学量完全集的本征值是离散的，则在以其本征态为基矢的表象中，体系的任何量子态都可以用一个列矢来描述，而任何可观测量都可以用一个线性厄米矩阵来表述。

7.1. 量子态的不同表象，幺正变换

- 在量子力学中，按态叠加原理，任何一个量子态 ψ (可归一化)，可以看成抽象的 Hilbert 空间中的一个“矢量”。体系的任何一组对易力学量完全集 F 的共同本征态 (k 代表一组完备的量子数，在本节中，假定是离散谱)，可以用来构成此态空间的一组正交归一完备的基矢 (称为 F 表象)，

$$(\psi_k, \psi_j) = \delta_{kj}$$

体系的任何一个态 ψ 都可以用它们来展开

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_k a_k \psi_k \\ a_k &= (\psi_k, \psi)\end{aligned}$$

这一组数 $(a_1, a_2, \dots)$ 就是态 ψ 在 F 表象中的表示，它们分别是 ψ 与各基矢的标积。在这里有两点与平常解析几何不同：(a) 这里的“矢量” (量子态) 一般是复量；(b) 空间维数可以是无穷，有时甚至是不可数 (连续谱情况)。

- 现在来考虑另一组对易力学量完全集 F' ，其共同本征态记为 ψ'_α ，也是正交归一的，

$$(\psi'_\alpha, \psi'_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$$

而量子态 ψ 也可用它们来展开

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_\alpha a'_\alpha \psi'_\alpha \\ a'_\alpha &= (\psi'_\alpha, \psi)\end{aligned}$$

$(a'_1, a'_2, \dots)$ 就是同一个量子态 ψ 在 F' 表象中的表示。显然，

$$\psi = \sum_\alpha a'_\alpha \psi'_\alpha = \sum_k a_k \psi_k$$

上式左乘 ψ'_α ，(取标积)，得

$$\begin{aligned}a'_\alpha &= \sum_k (\psi'_\alpha, \psi_k) a_k \\ &= \sum_k S_{\alpha k} a_k\end{aligned}\tag{15}$$

式中

$$\mathcal{S}_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k)$$

是 F' 表象基矢与 F 表象基矢的标积. 式 (15) 可表示成矩阵的形式,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} & \mathcal{S}_{12} & \cdots \\ \mathcal{S}_{21} & \mathcal{S}_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (17)$$

或简记为 $a' = Sa$. 式 (17) 就是同一个量子态在 F' 表象中的表示与它在 F 表象中的表示的关系, 它们通过一个矩阵 S 相联系. S 矩阵的矩阵元 (式 (16)) 是两个表象的基矢之间的标积, 刻画基矢之间的关系. 而任何一个量子态均可表示成基矢的某种线性叠加 (见式 (11)、式 (13)), 当 S 矩阵给定后, 任何一个量子态在两个表象中的表示也随之确定. 可以证明

$$SS^\dagger = S^\dagger S = I$$

即变换矩阵 S 是么正矩阵, 故变换也称为么正变换.

- 单位矩阵在任何表象中均为单位矩阵.

7.2. 力学量（算符）的矩阵表示

7.2.1. 内积符号描述

- 与上类比, 设量子态 ψ 经过算符 L 运算后变成另一个态 ϕ

$$\phi = L\psi \quad (5)$$

在以力学量完全集 F 的本征态 ψ_k 为基矢的表象 (F 表象) 中, 上式表示成

$$\sum_k b_k \psi_k = \sum_k a_k \hat{L} \psi_k$$

两边左乘 ψ_j , (取标积), 得

$$b_j = \sum_k (\psi_j, \hat{L} \psi_k) a_k = \sum_k L_{jk} a_k \quad (6)$$

式中

$$L_{jk} = (\psi_j, \hat{L} \psi_k)$$

式 (6) 表示成矩阵的形式则为

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (8)$$

式 (8) 即式 (5) 在 F 表象中的矩阵表示, 而矩阵 (L_{jk}) 即算符 $\hat{L}$ 在 F 表象中的表示. 它的第 n 列元素

$$\begin{pmatrix} L_{1n} \\ L_{2n} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\psi_1, \hat{L}\psi_n) \\ (\psi_2, \hat{L}\psi_n) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

就是描述基矢 ψ_n 在 $\hat{L}$ 作用下如何变化的. 因此, (L_{jk}) 矩阵一旦给定, 则所有基矢, 因而任何矢量(表示成各基矢的线性叠加), 在 $\hat{L}$ 作用下如何变化也就完全确定了.

- **例** 一维谐振子的坐标 x , 动量 p 和 Hamilton 量在能量表象中的矩阵表示
利用公式 (见习题 2.7, 2.8)

$$x_{mn} = (\psi_m, x\psi_n) = \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{mn+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{mn-1} \right]$$

$$p_{mn} = (\psi_m, \hat{p}\psi_n) = i\hbar\alpha \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{mn+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{mn-1} \right]$$

可求出能量表象中 x 和 p 的矩阵表示 (注意 $n = 0, 1, 2, \dots$)

$$(x_{mn}) = \frac{1}{\alpha} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 1/\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2/2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2/2} & 0 & \sqrt{3/2} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

$$(p_{mn}) = i\hbar\alpha \begin{bmatrix} 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2/2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2/2} & 0 & -\sqrt{3/2} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

而 $H_{mn} = (\psi_m, \hat{H}\psi_n) = E_n(\psi_m, \psi_n) = E_n\delta_{mn} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\delta_{mn}$,

$$(H_{mn}) = \hbar\omega \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5/2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

是一个对角矩阵. 任何一个力学量 (算符) 在以它自己的本征态为基矢的表象中显然是对角矩阵, 对角元即其本征值.

- 在 F 表象 (基矢 ψ_k) 中, 力学量 L 表示为矩阵 (L_{kj}) , 矩阵元 $L_{kj} = (\psi_k, \hat{L}\psi_j)$. 设有另一表象 F' (基矢 ψ'_α), 则在 F' 表象中 L 表示为 $(L'_{\alpha\beta})$, $L'_{\alpha\beta} = (\psi'_\alpha, \hat{L}\psi'_\beta)$. 利用

$$\begin{aligned}\psi'_\alpha &= \sum_k \psi_k (\psi_k, \psi'_\alpha) = \sum_k \mathcal{S}_{\alpha k}^* \psi_k \\ \mathcal{S}_{\alpha k} &= (\psi'_\alpha, \psi_k) \\ \psi'_\beta &= \sum_j \psi_j (\psi_j, \psi'_\beta) = \sum_j \mathcal{S}_{\beta j}^* \psi_j\end{aligned}$$

得

$$L'_{\alpha\beta} = \sum_{kj} \mathcal{S}_{\alpha k} (\psi_k, \hat{L}\psi_j) \mathcal{S}_{\beta j}^* = \sum_{kj} \mathcal{S}_{\alpha k} L_{kj} \mathcal{S}_{\beta j}^\dagger = (SLS^\dagger)_{\alpha\beta}$$

即

$$L' = SLS^\dagger = SLS^{-1}$$

其中 $L = (L_{kj})$ 和 $L' = (L'_{\alpha\beta})$ 分别是同一个力学量 $\hat{L}$ 在 F 表象和 F' 表象中的矩阵表示, 而 $S = (\mathcal{S}_{\alpha k})$, $\mathcal{S}_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k)$, 则是从 F 表象 $\rightarrow F'$ 表象的么正变换矩阵.

$$\begin{aligned}a' &= Sa \\ L' &= SLS^{-1}\end{aligned}$$

其中

$$S = (\mathcal{S}_{\alpha k}) = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} & \mathcal{S}_{12} & \cdots \\ \mathcal{S}_{21} & \mathcal{S}_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathcal{S}_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k)$$

是从 F 表象 $\rightarrow F'$ 表象的么正变换矩阵, 而其逆变换为

$$S^{-1} = S^\dagger$$

- 总结与比较

	F 表象(基矢 ψ_k)	F' 表象 (基矢 ψ'_α)
量子态 ψ	$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, a_k = (\psi_k, \psi)$	$a' = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, a'_\alpha = (\psi'_\alpha, \psi)$
力学量 $\hat{L}$	$\hat{L} = (L_{kj}) = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$ $L_{kj} = (\psi_k, \hat{L}\psi_j)$	$\hat{L} = (L'_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} L'_{11} & L'_{12} & \cdots \\ L'_{21} & L'_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$ $L'_{\alpha\beta} = (\psi'_\alpha, \hat{L}\psi'_\beta)$

7.2.2. 狄拉克符号描述

选自肖志广《量子力学PPT》 <http://staff.ustc.edu.cn/~xiaozg/QM2019/qm04.pdf>

7.2.2.1. 矩阵表示

考虑 F 表象. 对易力学量完全集合 $(\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_I)$ 的所有共同本征态 $\{|n\rangle\}$,

$$\hat{F}_i|n\rangle = a_{i,n}|n\rangle, \quad \langle m | n \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

体系的任一力学量算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 作用在这组基上:

$$\hat{\mathcal{M}}|n\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$$

$\hat{\mathcal{M}}$ 可以在 F 表象中的表示矩阵写为: $\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$ $\hat{\mathcal{M}}$ 作用在任意态矢上

$$|\psi\rangle = \sum a_n|n\rangle \rightarrow |\phi\rangle = \sum b_n|n\rangle = \hat{\mathcal{M}}|\psi\rangle$$

$$|\phi\rangle = \hat{\mathcal{M}}|\psi\rangle = \sum a_n \hat{\mathcal{M}}|n\rangle = \sum_{m,n} |m\rangle \hat{\mathcal{M}}_{mn} a_n \Rightarrow b_m = \mathcal{M}_{mn} a_n$$

$$\text{也可以: } b_m = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|\psi\rangle = \sum_n \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n \mathcal{M}_{mn} a_n$$

• 说明:

1. 厄米共轭: 等同于对表示矩阵厄米共轭。

$$(\mathcal{M}^\dagger)_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}^\dagger|n\rangle = \langle n|\hat{\mathcal{M}}|m\rangle^* = (\mathcal{M}_{nm})^* \Rightarrow \mathcal{M}^\dagger = (\mathcal{M}^T)^*$$

2. $\hat{\mathcal{M}}$ 的厄米性意味着 $\mathcal{M}_{mn}$ 是厄米矩阵:

$$\mathcal{M}_{mn}^\dagger = \langle m|\hat{\mathcal{M}}^\dagger|n\rangle = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle = \mathcal{M}_{mn}, \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{M}^\dagger = \mathcal{M}$$

3. 对易力学量完全集合 $\{\hat{F}_i | i = 1, 2, \dots, I\}$ 中任一力学量算符在 F 表象中 (自身表象) 用对角矩阵表示:

$$F_{i,mn} = \langle m|\hat{F}_i|n\rangle = a_{i,n}\langle m|n\rangle = a_{i,n}\delta_{mn}$$

4. $\hat{\mathcal{M}}$ 在 F 表象中可以用下面算符表示,

$$\hat{\mathcal{M}} = \sum_{m,n} \mathcal{M}_{mn} |m\rangle\langle n|$$

7.2.2.2. 表象变换

• 体系的任一力学量算符 $\hat{\mathcal{M}}$

- 在 F 表象中用厄米矩阵 $\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$ 表达,

- 在 G 表象中用厄米矩阵 $\mathcal{M}_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{M}} | \beta \rangle$ 表达.

$\hat{\mathcal{M}}$ 的这两种矩阵表示之间的变换关系是：

$$\mathcal{M}_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{M}} | \beta \rangle = \sum_{m,n} \langle \alpha | m \rangle \langle m | \hat{\mathcal{M}} | n \rangle \langle n | \beta \rangle = \sum_{m,n} \mathcal{S}_{\alpha m} \mathcal{M}_{mn} \mathcal{S}_{n\beta}^\dagger$$

即:

$$\mathcal{M}^{(G)} = \mathcal{S} \mathcal{M}^{(F)} \mathcal{S}^\dagger$$

这里的 $\mathcal{S}$ 正是前述 $F \rightarrow G$ 的表象变换矩阵, $\mathcal{S}_{\alpha n} = \langle \alpha | n \rangle$.

作业: 7.1, 7.2

2022-11-23

7.3. 量子力学的矩阵形式

以上分析表明, 在以对易力学量完全集 F 的本征态(假设是离散的) ψ_k 为基矢的表象中, 力学量 L 就表示为矩阵形式 (L_{kj}) , $L_{kj} = (\psi_k, \hat{L} \psi_j)$, 而量子态 ψ 则表示为列矢

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

其中 $a_k = (\psi_k, \psi)$. 这样, 量子力学的理论表述均表示为矩阵形式, 以下以 Schrödinger 方程, 力学量本征方程, 平均值等为例来说明.

7.3.1. Schrödinger 方程

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

在 F 表象中, $\psi(t)$ 表示为
代入式(1), 得

$$\psi(t) = \sum_k a_k(t) \psi_k$$

$$i\hbar \sum_k \dot{a}_k(t) \psi_k = \sum_k a_k \hat{H} \psi_k$$

左乘 ψ_j , (取标积, 利用基矢的正交归一性), 得

$$i\hbar \dot{a}_j(t) = \sum_k H_{jk} a_k, \quad H_{jk} = (\psi_j, \hat{H} \psi_k)$$

或表示为

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

此即 F 表象中的 Schrödinger 方程.

7.3.2. 平均值

在量子态 ψ 下, 力学量 L 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{L} &= (\psi, \hat{L}\psi) = \sum_{kj} a_k^* (\psi_k, \hat{L}\psi_j) a_j = \sum_{kj} a_k^* L_{kj} a_j \\ &= (a_1^* a_2^* \cdots) \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \end{aligned}$$

此即平均值的矩阵形式.

特例 若 $\hat{L} = \hat{F}$, 则 $L_{kj} = L_k \delta_{kj}$ (对角矩阵), 则在 ψ 态下,

$$\bar{L} = \sum_k |a_k|^2 L_k$$

假定 ψ 已归一化, 即 $\sum_k |a_k|^2 = 1$, 则 $|a_k|^2$ 表示在 ψ 态下测量 L 得到 L_k 值的 概率.

7.3.3. 本征方程

算符 $\hat{L}$ 的本征方程为

$$\hat{L}\psi = L'\psi$$

L' 为本征值. 用 $\psi = \sum_k a_k \psi_k$ 代人, 得
左乘 ψ_j , (取标积), 得

$$\sum_k L_{jk} a_k = L' a_j$$

即

$$\sum_k (L_{jk} - L' \delta_{jk}) a_k = 0$$

此即 L 的本征方程在 F 表象中的矩阵形式. 它是 $a_k (k = 1, 2, 3, \cdots)$ 满足的线性齐次方程组, 有非平庸解的条件为

$$\det |L_{jk} - L' \delta_{jk}| = 0$$

明显写出,

$$\begin{vmatrix} L_{11} - L' & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} - L' & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} - L' & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

设表象空间维数为 N , 则上式是本征值 L' 的 N 次幂代数方程. 对于可观测量, L_{ik} 为厄米矩阵 ($L_{jk} = L_{kj}$), 可以证明, 上列方程必有 N 个实根, 记为 L'_j , ($j = 1, 2, \cdots, N$). 分别用 L'_j 代入式 (8), 可求出相应的解 $a_k^{(j)}$ ($k = 1, 2, \cdots, N$), 表示成列矢

$$\begin{pmatrix} a_1^{(j)} \\ a_2^{(j)} \\ \vdots \\ a_N^{(j)} \end{pmatrix}, \quad j = 1, 2, \cdots, N$$

它就是与本征值 L'_j 相应的本征态在 F 表象中的表示 (注意, 若 L' 有重根, 则出现简并, 此时简并态还不能唯一确定).

7.4. Dirac 符号

量子力学的理论表述, 常采用 Dirac 符号. 它有两个优点: 一是不用具体表象 (即可以脱离某一具体的表象) 来讨论问题; 二是运算简捷. 特别是对于表象变换.

以下介绍一下 Dirac 符号的各种规定和运算法则.

7.4.1. 右矢(ket)与左矢(bra)

量子体系的一切可能状态构成一个 Hilbert 空间. 空间中的一个矢量(方向)一般为复量, 用以标记一个量子态, 用一个右矢 $|\rangle$ 表示. 若要标志某个特殊的态, 则在右矢内标上某种记号. 例如, $|\psi\rangle$ 表示用波函数 ψ 描述的状态. 对于本征态, 常用本征值 (或相应的量子数) 标在右矢内. 例如, $|x'\rangle$ 表示坐标的本征态 (x' 是本征值), $|p'\rangle$ 表示动量本征态 (本征值 p'), $|E_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 表示能量本征态 (本征值为 E_n), n 为标记守恒量完全集的本征值的好量子数, $|lm\rangle$ 表示角动量 (l^2, l_z) 的共同本征态 (本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$) 等. 注意: 态的这种表示, 都只是一个抽象的态矢, 未涉及任何具体的表象.

左矢 $\langle|$ 表示共轭空间中与 $|\rangle$ 相应的一个抽象态矢. 例如, $\langle\psi|$ 是 $|\psi\rangle$ 的共轭态矢, $\langle x'|$ 是 $|x'\rangle$ 的共轭态矢等.

7.4.2. 标积

态矢 $\langle\phi|$ 与 $|\psi\rangle$ 的标积 (ϕ, ψ) 记为 $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle$, $\langle\phi|\psi\rangle = (\phi, \psi)$, 而 $(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$ 记为 $\langle\psi|\phi\rangle$. 若 $\langle\phi|\psi\rangle = 0$, 则称 $|\psi\rangle$ 与 $|\phi\rangle$ 正交. 若 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, 则称 $|\psi\rangle$ 为归一化态矢.

设力学量完全集 F 的本征态(离散)记为 $|k\rangle$, 它们的正交归一性表示为

连续谱的本征态的正交“归一性”， $\frac{\langle k|j\rangle=\delta_{kj}}{\langle p'|p''\rangle} p''\rangle = \delta(p' - p'')$ ，坐标本征态 $\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'')$ 等。

在一个具体表象中如何计算标积，需要用到态矢在具体表象中的表示（见式 (10)）。

7.4.3. 态矢在具体表象中的表示

例如，在 F 表象中（基矢记为 $|k\rangle$ ），态矢 $|\psi\rangle$ 可用 $|k\rangle$ 展开，即

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k |k\rangle$$

展开系数 $a_k = (\psi_k, \psi)$ 记为

$$a_k = \langle k | \psi \rangle$$

是态矢 $|\psi\rangle$ 在基矢 $|k\rangle$ 上的投影（分量）。当所有 a_k 都给定时，就确定了一个态 $|\psi\rangle$ 。所以这一组数 $\{a_k\} = \{\langle k | \psi \rangle\}$ 就是态 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中的表示，常写成列矢形式

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1 | \psi \rangle \\ \langle 2 | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

式 (4) 代入式 (3)，得

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k | \psi \rangle |k\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k | \psi \rangle$$

式中 $|k\rangle \langle k|$ 是一个投影算符 (*projection operator*)，

它对任何态矢 $|\psi\rangle$ 运算后，就得到态矢 $|\psi\rangle$ 在基矢 $|k\rangle$ 方向上的分量矢量，

$$P_k |\psi\rangle = |k\rangle \langle k | \psi \rangle = a_k |k\rangle$$

或者说 P_k 的作用是把任何态矢在 $|k\rangle$ 方向的分量挑选出来。注意：式 (5) 中 $|\psi\rangle$ 是任意的，因此

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = I \quad (\text{单位算符})$$

这正是这一组基矢 $|k\rangle$ 的完备性的表现。在连续谱的情况，求和应换为积分。例如

$$\int dx' |x'\rangle \langle x'| = I, \quad \int dp' |p'\rangle \langle p'| = I$$

在 F 表象中，两个态矢 $|\psi\rangle$ 与 $|\phi\rangle$ 的标积可如下计算。因为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_k |k\rangle \langle k | \psi \rangle = \sum_k \langle k | \psi \rangle |k\rangle \\ |\phi\rangle &= \sum_k |k\rangle \langle k | \phi \rangle = \sum_k \langle k | \phi \rangle |k\rangle \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\langle \phi | \psi \rangle &= \sum_k \langle \phi | k \rangle \langle k | \psi \rangle \\
&= \sum_k b_k^* a_k = (b_1^*, b_2^*, \dots) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

7.4.4. 算符在具体表象中的表示

设态矢 $|\psi\rangle$ 经算符 $\hat{L}$ 运算后变成态矢 $|\phi\rangle$, 即

$$|\phi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle$$

这里尚未涉及具体表象. 在 F 表象中, $\hat{L}$ 的矩阵表示为 $(L_{kj}) = \langle k | \hat{L} | j \rangle$, 式 (11) 左乘 $\langle k |$, 利用基矢的完备性(8), 得

$$\langle k | \phi \rangle = \langle k | \hat{L} | \psi \rangle = \sum_j \langle k | \hat{L} | j \rangle \langle j | \psi \rangle$$

即

$$b_k = \sum_j L_{kj} a_j$$

$b_k = \langle k | \phi \rangle$, $a_j = \langle j | \psi \rangle$ 分别是态矢 $|\phi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中的表示. 力学量 L 的本征方程

$$\hat{L}|\psi\rangle = L'|\psi\rangle$$

在 F 表象中表示为

$$\langle k | \hat{L} | \psi \rangle = \sum_j \langle k | \hat{L} | j \rangle \langle j | \psi \rangle = L' \langle k | \psi \rangle$$

即

$$\sum_j (L_{kj} - L' \delta_{kj}) a_j = 0$$

$a_j = \langle j | \psi \rangle$ 是 $|\psi\rangle$ 在 F 表象的基矢 $|j\rangle$ 方向的投影. 式(15) 即 L 的本征方程在 F 表象中的表述形式.

7.4.5. Schrödinger 方程

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

在 F 表象中表示如下

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle k | \psi \rangle = \langle k | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_j \langle k | \hat{H} | j \rangle \langle j | \psi \rangle$$

即

$$i\hbar \dot{a}_k = \sum_j H_{kj} a_j$$

在 $|\psi\rangle$ 态下力学量 $\hat{L}$ 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle = \sum_{kj} \langle \psi | k \rangle \langle k | \hat{L} | j \rangle \langle j | \psi \rangle \\ &= \sum_{kj} a_k^* L_{kj} a_j \end{aligned}$$

7.4.6. 表象变换

1. 态的表象变换

设态 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中用 $\langle k | \psi \rangle = a_k$ 描述, 在 F' 表象中用 $\langle \alpha | \psi \rangle = a'_\alpha$ 描述, 则

$$\langle \alpha | \psi \rangle = \sum_k \langle \alpha | k \rangle \langle k | \psi \rangle$$

即

$$a'_\alpha = \sum_k S_{\alpha k} a_k$$

式中

$$S_{\alpha k} = \langle \alpha | k \rangle$$

是从 $F \rightarrow F'$ 表象的变换, 描述两个表象的基矢之间的关系. 式 (20) 可表示为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

或简记为

$$a' = Sa$$

不难证明 S 为么正变换

$$S^+ S = S S^+ = I$$

例如, 在 F 表象中,

$$\begin{aligned}
(S^+S)_{kj} &= \sum_a S_{ka}^+ S_{aj} = \sum_a S_{ak}^* S_{aj} \\
&= \sum_a \langle \alpha | k \rangle^* \langle \alpha | j \rangle = \sum_a \langle k | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle \\
&= \langle k | j \rangle = \delta_{kj}
\end{aligned}$$

即 $SS = I$ (单位矩阵), 而单位矩阵在任何表象中均为单位矩阵, 这就证明了式(23).

2. 算符的表象变换

算符 L 在 F 表象中的矩阵元为 L_{jk} , $L_{jk} = \langle j | \hat{L} | k \rangle$, 在 F' 表象中的矩阵元为 $L'_{a\beta}$, $L'_{a\beta} = \langle \alpha | \hat{L} | \beta \rangle$, 而

$$\begin{aligned}
L'_{a\beta} &= \langle \alpha | \hat{L} | \beta \rangle = \sum_{kj} \langle \alpha | j \rangle \langle j | \hat{L} | k \rangle \langle k | \beta \rangle \\
&= \sum_{kj} S_{aj} L_{jk} S_{jk}^k = \sum_{kj} S_{aj} L_{jk} S_{k,\beta}^\dagger \\
&= (SLS^{-1})_{a\beta}
\end{aligned}$$

即

$$L' = SLS^{-1} = SLS^{-1}$$

L' 和 L 分别是算符 $\hat{L}$ 在 F' 和 F 表象中的矩阵.

- **补充题1:** $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 的共同本征函数. 当 $l = 1$ 时, $m = 1, 0, -1$, 得到一组正交归一完备基矢 $\{\psi_k\}$, $k = 1, 2, 3$. 其中:

$$\psi_1 = Y_{11} = -\tau \sin \theta e^{i\varphi}, \psi_2 = Y_{10} = \sigma \cos \theta, \psi_3 = Y_{1-1} = -\psi_1^*$$

求在 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中, $\hat{l}_z, \hat{l}_x, \hat{l}_y$ 和 $\hat{l}^2$ 的表示.

解: 在坐标表象中, $\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, 它在 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中能够用一个 3×3 的矩阵来表示, 设为 $Z = (Z_{jk})$, $j, k = 1, 2, 3$, 其中, $Z_{jk} = (\psi_j, \hat{l}_z \psi_k)$

$$\begin{aligned}
Z_{11} &= (\psi_1, \hat{l}_z \psi_1) = (-a \sin \theta e^{i\phi}, -a \hat{l}_z \sin \theta e^{i\phi}) \\
&= a^2 (\sin \theta e^{i\phi}, \hbar \sin \theta e^{i\phi}) = \hbar a^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \hbar \\
Z_{12} &= (\psi_1, \hat{l}_z \psi_2) = (\psi_1, b \hat{l}_z \cos \theta) = 0 \\
Z_{13} &= (\psi_1, \hat{l}_z \psi_3) = (-a \sin \theta e^{i\phi}, a \hat{l}_z \sin \theta e^{-i\phi}) \\
&= a^2 (-\sin \theta e^{-i\phi}, -\hbar \sin \theta e^{-i\phi}) = \hbar a^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-i2\phi} d\phi = 0
\end{aligned}$$

已经得到 $Z_{11} = \hbar, Z_{12} = 0, Z_{13} = 0$

同理可得

$$\begin{aligned} Z_{21} &= 0, Z_{22} = 0, Z_{23} = 0 \\ Z_{31} &= 0, Z_{32} = 0, Z_{33} = -\hbar \end{aligned}$$

$$Z = \begin{pmatrix} Z_{11} & Z_{12} & Z_{13} \\ Z_{21} & Z_{22} & Z_{23} \\ Z_{31} & Z_{32} & Z_{33} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{对角的}$$

在坐标表象中, $\hat{l}_x = i\hbar(\sin\varphi\partial/\partial\theta + \cot\theta\cos\varphi\partial/\partial\varphi)$ 在 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中同样能够用一个 3×3 的矩阵来表示, 设为 $X = (X_{jk}), j, k = 1, 2, 3$, 其中, $X_{jk} = (\psi_j, \hat{l}_x \psi_k)$

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \text{非对角的}$$

$$Z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, X = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

再来求 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中 $\hat{l}_y$ 的表示。 $\hat{l}_z, \hat{l}_x$ 和 $\hat{l}_y$ 的对易关系为,

$$i\hbar\hat{l}_y = \hat{l}_z\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z$$

由于**对易关系不随表象而变化**, 故在 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中, 此关系可以表示成如下矩阵形式

$$Y = \frac{1}{i\hbar}(ZX - XZ), \quad \therefore Y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

再求 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中 $\hat{l}^2$ 的表示, 设为 $L = (L_{jk})$ 。

$$\therefore \hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \therefore L = X^2 + Y^2 + Z^2$$

$$L = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

注意

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

$$\hat{l}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}, l=1 \text{ 时}, \hat{l}^2 Y_{lm} = 2\hbar^2 Y_{lm}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}, l=1 \text{ 时}, m=1, 0, -1$$

在自己的表象中, 算符的矩阵是对角化的, 对角线上的矩阵元与本征值相对应。

- **补充题2:** 求在 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中 $(\hat{l}^2, \hat{l}_y)$ 的共同本征函数 ϕ

由于 $\hat{l}^2$ 在自己的表象下仍然是对角矩阵, 所以考虑 $\hat{l}_y$ 即可。

求 $\hat{l}_y$ 在该表象下的基矢, 即求 Y 的特征值和特征向量, 令

$$\det(Y - a_k \mathbf{I}) = 0 \Rightarrow \lambda^3 - 2\lambda = 0$$

解得

$$a_k = 1\hbar, -1\hbar, 0$$

再求特征向量, 即解

$$(Y - a_k \mathbf{I})\psi_k = 0$$

解得

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad \psi_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

所以

$$\phi = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} Y_{11} + \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} Y_{10} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} Y_{1-1}$$

此即 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中, $(\hat{l}^2, \hat{l}_y)$ 的共同本征函数。

- **补充题3:** 写出联系 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象和 $(\hat{l}^2, \hat{l}_y)$ 表象的幺正变换矩阵。

$(\hat{l}^2, \hat{l}_y)$ 表象中的基矢为:

$$\phi_1 = \phi_{11} = \frac{1}{2} Y_{11} + \frac{i}{\sqrt{2}} Y_{10} - \frac{1}{2} Y_{1-1}$$

$$\phi_2 = \phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{11} + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{1-1}$$

$$\phi_3 = \phi_{1-1} = \frac{1}{2} Y_{11} - \frac{i}{\sqrt{2}} Y_{10} - \frac{1}{2} Y_{1-1}$$

$(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 表象中的基矢为:

$$\psi_1 = Y_{11}, \psi_2 = Y_{10}, \psi_3 = Y_{1-1}$$

幺正矩阵为

$$\begin{aligned}
 S &= (S_{jk}), j, k = 1, 2, 3 \\
 S_{jk} &= (\phi_j, \psi_k) \\
 S_{11} &= (\phi_1, \psi_1) = 1/2, \\
 S_{32} &= (\phi_3, \psi_2) = -i/\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

作业： P143 7.6, 7.7, 以及例题

2022-11-28

算符右、左作用及其应用。

- 求 $\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{2}(l(l+1) - m^2\hbar^2)$

7.4.7. 坐标表象与动量表象（略）

以下讨论连续谱表象，特点是基矢不能归一化。

7.4.7.1. 坐标表象

坐标 x 的本征方程

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle \quad (-\infty < x'(\text{实}) < +\infty)$$

本征态的正交“归一”关系为

$$\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'')$$

任何一个量子态 $|\psi\rangle$ 在坐标表象中表示为 $\langle x | \psi \rangle$, 通常记为

例如, 坐标的本征态(本征值 x') 在坐标表象中表示为

$$\psi_{x'}(x) = \langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$$

$$\langle x | p' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp[ip'x/\hbar]$$

力学量的“矩阵”表示如下. 例如坐标 x 表示为

$$\langle x' | x | x'' \rangle = x' \delta(x' - x'')$$

势能 $V(x)$ 在坐标表象中表示为

$$\langle x' | V(x) | x'' \rangle = V(x') \delta(x' - x'')$$

动量在坐标表象中的表示

$$\begin{aligned}
\langle x' | p | x'' \rangle &= \iint dp' dp'' \langle x' | p' \rangle \langle p' | p | p'' \rangle \langle p'' | x'' \rangle \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp' dp'' \exp [ip'x'/\hbar] p' \delta(p' - p'') \exp [-ip''x''/\hbar] \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp' p' \exp [ip'(x' - x'')/\hbar] \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \int dp' \exp [ip'(x' - x'')/\hbar] \\
&= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'')
\end{aligned}$$

7.4.7.2. 动量表象

略

作业： 7.3 7.4 7.5

2022-11-30

8. 自旋

- 电子自旋假设提出依据的实验事实：
 1. 反常 Zeeman 效应；
 2. 碱金属原子光谱的双线结构。
- 电子自旋与轨道角动量不同点：
 1. 自旋取值只有 $\pm \frac{\hbar}{2}$ ；
 2. 自旋的 g 因子（回转磁比值） $|g_s| = 2$, 轨道运动 $|g_l| = 1$.

8.1. 电子自旋态与自旋算符

8.1.1. 电子自旋态的描述

- 波函数中若包含自旋投影这个变量 (习惯上取为 s_z), 记为 $\psi(\mathbf{r}, s_z)$. 与连续变量 $\mathbf{r}$ 不同, s_z 只能取 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 两个离散值. 因此使用二分量波函数是方便的, 即

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \hbar/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \end{pmatrix}$$

称为旋量 (spinor) 波函数, 物理意义如下:

1. $|\psi(\mathbf{r}, \hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上 ($s_z = \hbar/2$), 而且位置在 $\mathbf{r}$ 处的概率密度,
2. $|\psi(\mathbf{r}, -\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下 ($s_z = -\hbar/2$), 而且位置在 $\mathbf{r}$ 处的概率密度,

3. $\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, \hbar/2)|^2$ 表示电子自旋向上 ($s_z = \hbar/2$) 的概率,
 4. $\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, -\hbar/2)|^2$ 表示电子自旋向下 ($s_z = -\hbar/2$) 的概率.
- 如果波函数可以分离变量

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \phi(\mathbf{r})\chi(s_z)$$

$\chi(s_z)$ 是描述自旋态的波函数, 其一般形式为

$$\chi(s_z) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

式中 $|a|^2$ 与 $|b|^2$ 分别代表电子 $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ 的概率, 所以归一化条件表示为

$$|a|^2 + |b|^2 = \chi^\dagger \chi = (a^* b^*) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 1$$

8.1.2. 自旋算符, Pauli 算符

考虑到自旋具有角动量特征, 假设自旋 $\mathbf{s}$ 的三分量具有与轨道角动量 $\mathbf{l}$ 的三个分量相同的对易关系。引入 Pauli 算符 $\boldsymbol{\sigma}$ (无量纲)

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$$

- Pauli 算符的性质
 1. 满足对易关系

$$\begin{cases} \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i\sigma_z \\ \sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y = 2i\sigma_x \\ \sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z = 2i\sigma_y \end{cases}$$

或者

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$$

2. 由于 $\mathbf{s}$ 沿任何方向投影都取 ± 1 , 所以

$$\sigma_i^2 = \mathbf{I}$$

3. $\boldsymbol{\sigma}$ 的 3 个分量彼此反对易

$$[\sigma_i, \sigma_j]_\dagger = 0, i \neq j$$

4. Pauli 算符迹恒为 0

$$\text{Tr}(\sigma_i) = 0$$

- 总结

$$\sigma_\alpha \sigma_\beta = \delta_{\alpha\beta} + i \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma$$

它与 $\sigma^+ = \sigma$ (厄米性) 概括了 Pauli 算符的全部代数性质: 自逆性、反对易性、零迹。

- 采用 σ_z 对角化的表象, 把 Pauli 算符表成矩阵的形式.

由于 σ_z 本征值只能取 ± 1 , 所以 σ_z 矩阵可表示为

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

令 σ_x 矩阵表示为

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

考虑到 $\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z$, 得

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

所以 $a = d = 0$, 因而 σ_x 化为

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}$$

再根据厄米性要求, $\sigma_x^+ = \sigma_x$, 可得 $c = b^*$, 因而

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix}$$

而

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |b|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2 \end{pmatrix} = 1$$

所以 $|b|^2 = 1$. 令 $b = e^{ia}$ (α 实), 则

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{ia} \\ e^{-ia} & 0 \end{pmatrix}$$

再利用 $\sigma_y = -i\sigma_z\sigma_x$, 可求出

$$\sigma_y = -i \begin{pmatrix} 0 & e^{ia} \\ -e^{-ia} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & e^{i(\alpha-\pi/2)} \\ e^{-i(\alpha-\pi/2)} & 0 \end{pmatrix}$$

这里有一个相位的不定性 (参阅 9.1, 9.2 节). 习惯上取 $\alpha = 0$, 于是得出 Pauli 算符 的下列矩阵表示 (Pauli 表象)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

称为 Pauli 矩阵, 其应用极为广泛, 读者应牢记.

- 练习1、2、3

练习1 解:

证一 将左端展开成 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 的分量式,

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) &= (\sigma_x A_x + \sigma_y A_y + \sigma_z A_z) \cdot (\sigma_x B_x + \sigma_y B_y + \sigma_z B_z) \\&= (\sigma_x^2 A_x B_x + \sigma_y^2 A_y B_y + \sigma_z^2 A_z B_z) \\&\quad + (\sigma_x \sigma_y A_x B_y + \sigma_y \sigma_x A_y B_x) \\&\quad + (y, z \text{ 分量项}) + (z, x \text{ 分量项})\end{aligned}$$

利用

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 &= \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \\ \sigma_x \sigma_y &= i\sigma_z = -\sigma_y \sigma_x, \quad \cdots\end{aligned}$$

即得

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\sigma_z (A_x B_y - A_y B_x) + \cdots \\&= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\sigma_z (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_z + \cdots \\&= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})\end{aligned}$$

证明完毕. 由证明过程可以知道, 只要 $\mathbf{A}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易, $\mathbf{B}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}$ 对易, 式(1)就可成立. $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ 之间即使互不对易, 也无妨.

证二 式(1)左端可以写成

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \left(\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} A_{\alpha} \right) \left(\sum_{\beta} \sigma_{\beta} B_{\beta} \right) = \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} A_{\alpha} B_{\beta}$$

利用公式

$$\sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} = i \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma} + \delta_{\alpha\beta}$$

即得

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) &= \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha} B_{\beta} \delta_{\alpha\beta} + i \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma} A_{\alpha} B_{\beta} \\&= \sum_{\alpha} A_{\alpha} B_{\alpha} + i \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\gamma\alpha\beta} \sigma_{\gamma} A_{\alpha} B_{\beta}\end{aligned}$$

上式中第二项即是 $i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$, 而第一项显然就是 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$, 因此

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

此即式(1).

以下讨论几个重要的特例.

如 $\mathbf{A} = \mathbf{B}$, 而且 $\mathbf{A} \times \mathbf{A} = 0$, 则式(1)简化成

$$\boxed{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})^2 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = A^2} \quad (2)$$

例如, 取 $\mathbf{A} = \mathbf{n}$ (单位矢量, $\mathbf{n} \times \mathbf{n} = 0$), 即得

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})^2 = \sigma_n^2 = 1 \quad (3)$$

又如, 取 $\mathbf{A}$ 为 $\mathbf{r}$ 或 $\mathbf{p}$, 即得

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r})^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = r^2 \quad (4)$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r})^2 = r^2 \quad (4)$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = p^2 \quad (5)$$

式(1)中,如取 $\mathbf{A}=\mathbf{B}=\mathbf{l}=\mathbf{r} \times \mathbf{p}$,利用基本对易式

$$\mathbf{l} \times \mathbf{l} = i\hbar \quad (\text{取 } \hbar = 1)$$

即得

$$\boxed{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l})^2 = l^2 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}} \quad (6)$$

练习 1 证明

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = i \quad (9.1.16)$$

$\hat{\sigma}_x$ 翻转算符, $\hat{\sigma}_z$ 相位算符, $\hat{\sigma}_y$ 既有翻转、又有相位

- 补充题 1 设 λ 为常数, 证明 $e^{i\lambda\sigma_z} = \cos \lambda + i\sigma_z \sin \lambda$ 提示:

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

证: 将 $e^{i\lambda\sigma_z}$ 展成 σ_z 的级数

$$\begin{aligned} e^{i\lambda\sigma_z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\lambda\sigma_z)^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} (i\lambda\sigma_z)^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} (i\lambda\sigma_z)^{2n+1} \\ &\because \sigma_z^2 = 1, \sigma_z^{2+1} = \sigma_z \\ &\therefore e^{i\lambda\sigma_z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} (i\lambda)^{2n} + \sigma_z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} (i\lambda)^{2n+1} \\ &\therefore e^{i\lambda\sigma_z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} (i\lambda)^{2n} + \sigma_z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} (i\lambda)^{2n+1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\lambda^{2n}}{(2n)!} + i\sigma_z \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\lambda^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \cos \lambda + i\sigma_z \sin \lambda \end{aligned}$$

- 补充题 2: 给定 (θ, φ) 方向单位矢量

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$$

求 $\sigma_n = \vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 的本征值 λ 和本征态 $\phi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$. 提示:

$$\sigma_n = \vec{\sigma} \cdot \vec{n} = \sigma_x n_x + \sigma_y n_y + \sigma_z n_z$$

解：

$$\begin{aligned}\because \hat{\sigma}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \therefore \sigma_n &= \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \\ \therefore \sigma_n &= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}\end{aligned}$$

本征方程为

$$\sigma_n \phi = \lambda \phi \rightarrow (\sigma_n - \lambda) \phi = 0$$

即

$$\begin{pmatrix} \cos \theta - \lambda & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

亦即

$$\begin{cases} (\cos \theta - \lambda) c_1 + \sin \theta e^{-i\varphi} c_2 = 0 \\ \sin \theta e^{i\varphi} c_1 - (\cos \theta + \lambda) c_2 = 0 \end{cases} \quad (1)$$

久期方程为

$$\begin{aligned}\begin{vmatrix} \cos \theta - \lambda & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta - \lambda \end{vmatrix} &= 0 \\ \rightarrow \lambda^2 - (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) &= 0 \rightarrow \lambda_{1,2} = \pm 1\end{aligned}$$

亦即

$$\begin{cases} (\cos \theta - \lambda) c_1 + \sin \theta e^{-i\varphi} c_2 = 0 \\ \sin \theta e^{i\varphi} c_1 - (\cos \theta + \lambda) c_2 = 0 \end{cases}$$

$\lambda_1 = 1$ 代入(1)的第 2 式, 得到

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{1 + \cos \theta}{\sin \theta} e^{-i\varphi} = \frac{\cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2}}{\sin(\theta/2) e^{i\varphi/2}}$$

$$\because |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

$$\therefore \text{取 } c_1 = \cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2}, c_2 = \sin(\theta/2) e^{i\varphi/2}$$

$$\therefore \phi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\theta/2) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

同理可求 $\lambda_2 = -1$ 时的本征态。

8.2. 总角动量的本征态

8.3. 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应

8.4. 多电子体系的自旋态，纠缠态

当体系 Hamilton 量不含二电子自旋相互作用项时

$$\chi(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{\alpha_1}(s_{1z}) \chi_{\alpha_2}(s_{2z}) \quad (\alpha_1, \alpha_2 = \pm \frac{1}{2})$$

二电子自旋波函数

单电子自旋波函数

可构成4种相互独立二电子自旋波函数

$$\begin{aligned} &: \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \quad \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ &\quad \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \quad \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) \end{aligned}$$

由此又可构成4组具有一定对称性的二电子自旋波函数

:

对称
波函数

$$\begin{cases} \chi_s^I = \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ \chi_s^II = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ \chi_s^III = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})] \end{cases}$$

反对称
波函数

$$\chi_A = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})]$$

(1) 总自旋算符

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

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

:

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

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = s_{1x}s_{2x} + s_{1y}s_{2y} + s_{1z}s_{2z}$$

$$= \frac{1}{2}(s_{1+} + s_{1-})\frac{1}{2}(s_{2+} + s_{2-}) + \frac{1}{2i}(s_{1+} - s_{1-})\frac{1}{2i}(s_{2+} - s_{2-}) + s_{1z}s_{2z}$$

$$= \frac{1}{4}[s_{1+}s_{2+} + s_{1-}s_{2-} + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}] - \frac{1}{4}[s_{1+}s_{2+} + s_{1-}s_{2-} - s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2+}] + s_{1z}s_{2z}$$

$$= \frac{1}{2}[s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}] + s_{1z}s_{2z}$$

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\{\frac{1}{2}[s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}] + s_{1z}s_{2z}\}$$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2 + [s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}] + 2s_{1z}s_{2z}$$

(2) χ_S, χ_A 是 S^2, S_z 的本征函数:

证:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_S^I &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^I + [s_{1+} s_{2-} + s_{1-} s_{2+}] \chi_S^I + 2 s_{1z} s_{2z} \chi_S^I \\ 2 s_{1z} s_{2z} \chi_S^I &= 2 s_{1z} s_{2z} \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = 2 \left(\frac{1}{2} \hbar\right)^2 \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = \frac{1}{2} \hbar^2 \chi_S^I \\ [s_{1+} s_{2-} + s_{1-} s_{2+}] \chi_S^I &= s_{1+} s_{2-} \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) + s_{1-} s_{2+} \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = 0 \\ \hat{S}^2 \chi_S^I &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^I + [s_{1+} s_{2-} + s_{1-} s_{2+}] \chi_S^I + 2 s_{1z} s_{2z} \chi_S^I \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_S^I + 0 + \frac{1}{2} \hbar^2 \chi_S^I = 2 \hbar^2 \chi_S^I = 1(1+1) \hbar^2 \chi_S^I \\ \hat{S}_z \chi_S^I &= (s_{1z} + s_{2z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = s_{1z} \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) s_{2z} \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \frac{1}{2} \hbar \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = \hbar \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z}) \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\end{aligned}$$

计算表明, χ_S^I 是 S^2 和 S_z 的本征函数, 其本征值分别为 $2\hbar^2$ 和 $\hbar$ 。
相应的自旋角动量量子数 $S=1$, 磁量子数 $m_z=1$

同理可求得:

$$\begin{cases} \hat{S}^2 \chi_S^II = 2\hbar^2 \chi_S^II \\ \hat{S}_z \chi_S^II = -\hbar \chi_S^II \end{cases} \quad \begin{cases} \hat{S}^2 \chi_S^III = 2\hbar^2 \chi_S^III \\ \hat{S}_z \chi_S^III = 0 \chi_S^III \end{cases} \quad \text{以及} \quad \begin{cases} \hat{S}^2 \chi_A = 0 \\ \hat{S}_z \chi_A = 0 \end{cases}$$

上述结果表明:

	$\hat{S}^2$	S	$\hat{S}_z$	m_S	$2S+1 \chi_{m_S}$	
χ_S^I	$2\hbar^2$	1	$\hbar$	1	${}^3\chi_1$	三重态
χ_S^II	$2\hbar^2$	1	$-\hbar$	-1	${}^3\chi_{-1}$	
χ_S^III	$2\hbar^2$	1	0	0	${}^3\chi_0$	
χ_A	0	0	0	0	${}^1\chi_0$	单态



作业: 练习3, 补充题2, PPT的“同理可求”, 8.1

6. 自旋的影响

在忽略粒子自旋和轨道相互作用的情况下，体系的波函数：

$$\psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) \chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$$

双电子系统

$$\chi(s_1, s_2) = \begin{cases} \chi_{++} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} + \chi_{-+}) \\ \chi_{--} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} - \chi_{-+}) \end{cases} \begin{cases} \text{三重态 (对称的)} \\ \\ \text{单态 (反对称的)} \end{cases}$$

$$P_{12} = P_{12}^{(\text{空间})} \otimes P_{12}^{(\text{自旋})}$$

$$\hat{P}_{12}^{(\text{自旋})} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{\hbar^2} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right) \quad \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{4} & \text{三重态 (对称)} \\ -\frac{3\hbar^2}{4} & \text{单态 (反对称)} \end{cases}$$

41

电子系统的波函数是反对称的



自旋三重态必须与反对称的空间波函数结合；
自旋单态与对称的空间波函数结合

空间波函数 φ 是Schrodinger方程的解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x_1) + V(x_2) \right] \varphi = E \varphi$$

φ 具有 $\omega_A(x_1)\omega_B(x_2)$ 解的形式，同时也必须具有一定的对称性
(对称的或反对称的)

$$\varphi = \phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\omega_A(x_1)\omega_B(x_2) \pm \omega_A(x_2)\omega_B(x_1)]$$

+ 对应自旋单态
- 对应自旋三重态

波函数的空间部分 $\phi(x_1, x_2)$ 提供了通常的**概率解释**：在中心位于 x_1 附近的体积元 d^3x_1 中找到电子1，并在中心位于 x_2 附近的体积元 d^3x_2 中找到电子2的概率

是： $|\phi(x_1, x_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2$

42

$$|\phi(x_1, x_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ |\omega_A(x_1)|^2 |\omega_B(x_2)|^2 + |\omega_A(x_2)|^2 |\omega_B(x_1)|^2 \pm 2 \text{Re}[\omega_A(x_1) \omega_B(x_2) \omega_A^*(x_2) \omega_B^*(x_1)] \right\} d^3x_1 d^3x_2$$

交换密度

电子处于一个自旋三重态(-)时, 在空间相同点找到第二个电子的概率为零 (电子趋于相互躲避)

电子处于自旋单态(+)时, 在空间相同点找到第二个电子的概率加强了 (电子波函数 ω_A, ω_B 之间有交迭)

在自旋单态, 空间波函数是对称的, 这两个电子有相互靠拢的趋势; 在自旋三重态, 空间波函数是反对称的, 这两个电子趋于相互避开。

存在一个**自旋相关的效应**---具有**平行自旋**的两个电子有**较低**的能量

铁磁性的物理根源

$$\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} - \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\varphi/2}$$

8.5. 自旋-量子信息相关

8.5.1. 量子比特(qubit)

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

是一个两维量子系统、即由一个两维Hilbert空间表示的量子系统 该Hilbert空间的一组正交归一基可以表示为 $|0\rangle, |1\rangle$

- 两能级原子 (上能级、下能级)
 - 光子极化 (水平极化、竖直极化)
 - 光子数 (真空态、单光子态)
 - 电子自旋 (自旋向上、自旋向下)
 - 单个粒子穿过两路干涉仪时所走的路径 (路径1、路径2)
- 而量子比特可以处在任意叠加态

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

8.5.2. 量子比特的表示和性质

一个量子比特有两个可能的状态: $|0\rangle, |1\rangle$

不像经典比特, 量子比特可以处于任意相干叠加

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$$

一个量子比特可以表征为 2 维 Hilbert 空间的单位矢量 $|0\rangle, |1\rangle$ ，称作 orthonormal computational basis

量子比特的可能的状态可以表示为

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

对于量子比特的测量得到 0 的概率为 $|\alpha|^2$ ，得到 1 的概率为 $|\beta|^2$ 。

量子比特测量之后不再能被恢复。

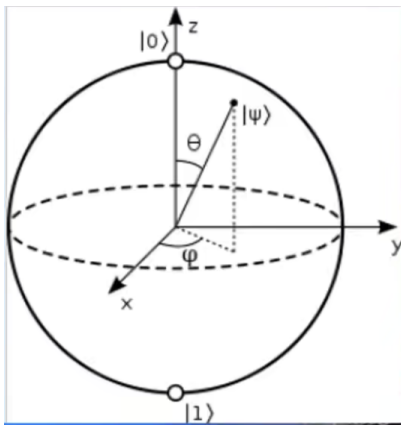
量子比特可以与其它量子比特之间有关联和纠缠关系。

量子比特可以有指数级增长的量子信息。

量子比特总可以表示为

称作 Bloch 球表示

$$|\psi\rangle = e^{i\gamma} \left(\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right)$$



8.5.3. Pauli 矩阵

Pauli矩阵作用在量子比特上

$$\sigma_x |0\rangle = |1\rangle \quad \sigma_x \text{ exchanges (bit flip)}$$

$$\sigma_x |1\rangle = |0\rangle$$

$$\sigma_y |0\rangle = i|1\rangle \quad \sigma_y \text{ exchanges and introduces the phase } \pm i$$

$$\sigma_y |1\rangle = -i|0\rangle$$

$$\sigma_z |0\rangle = +|0\rangle \quad \sigma_z \text{ introduces the phase } \pm 1 \text{ (phase flip).}$$

$$\sigma_z |1\rangle = -|1\rangle.$$

8.5.4. 量子纠缠

纠缠态的定义：两个粒子的共同波函数不能写成单粒子的直积形式就称作纠缠态。

$$\mathcal{H}_{AB} \ni |\Psi\rangle \neq |\psi\rangle \otimes |\varphi\rangle, \quad |\psi\rangle \in \mathcal{H}_A, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}_B$$

- EPR 佯谬:
- 薛定谔:
- Mermin:
- Bell
- Bennett
- Shor :
- Ekert :
- 纯态 Pure state: Tensor Product

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_0\beta_0 \\ \alpha_0\beta_1 \\ \alpha_1\beta_0 \\ \alpha_1\beta_1 \end{pmatrix}$$

但是纠缠态的波函数没办法逆向分解。

Two or more systems: (A) - (B)

$$\begin{aligned} &|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle \\ &\alpha|00\rangle + \beta|01\rangle + \gamma|10\rangle + \delta|11\rangle \end{aligned}$$

where $|00\rangle = |0\rangle \otimes |0\rangle$

The system is entangled if

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi\rangle_A \otimes |\Psi\rangle_B$$

Example: Bohm state $|\Psi^-\rangle = 1/\sqrt{2}(|01\rangle - |10\rangle)$

8.5.5. 可分离性，判据

- Separability criterion for multipartite pure state

A pure state is separable if and only if

$$\rho_{AB\dots Z} = \rho_A \otimes \rho_B \otimes \dots \otimes \rho_Z$$

where

$$\begin{aligned} \rho_A &= \text{Tr}_{B,C,\dots,Z}(\rho_{AB\dots Z}), \\ \rho_B &= \text{Tr}_{A,C,\dots,Z}(\rho_{AB\dots Z}), \\ &\vdots \\ \rho_Z &= \text{Tr}_{A,B,\dots,Y}(\rho_{AB\dots Z}), \end{aligned}$$

are the reduced density matrices for the subsystems

$A, B, \dots, Z$ respectively.

混态是否是纠缠的: PPT 判据

对 n 体纯态：如果 $|\psi\rangle \neq |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_n\rangle$, 那么 $|\psi\rangle$ 就是纠缠态。

对 n 体混态：如果某个混态不能写成直积态的凸组合形式, 那么它就是纠缠的, 即

$$\rho \neq \sum_i p_i \rho_i^{A_1} \otimes \rho_i^{A_2} \otimes \dots \otimes \rho_i^{A_n}$$

不能找到一个判据对所有态都适用。

8.5.6. 几种常用的量子纠缠态

- GHZ 态 (最大纠缠态) : $|00\dots 0\rangle + |11\dots 1\rangle$
- W态: $|100\dots 0\rangle + |010\dots 0\rangle + \dots + |000\dots 1\rangle$
- Dicke 态: $|S(n, k)\rangle = \sum_{|\alpha|=k} |0_\alpha 1_{\bar{\alpha}}\rangle$
- 对称态: $|\psi\rangle = \sum_{k=0}^n h_k |S(n, k)\rangle$
- 图态

作业:

- P168, 8.3, 8.4(a), 8.5(a)
- 回答什么是Bell态, 什么是 GHZ 态, 它们都是纠缠态吗?

本征态的叠加态不一定是本征态。