量子力学笔记

黄晨

2021 年 1 月 8 日

目录

第一部分　理论

1　Schrödinger 方程

1.1　一维无限深方势阱

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0\le x\le a\\ \infty, & \text{otherwise}\end{cases} \tag{1}$$

- 势阱外，$\psi(x)=0$
- 势阱内，

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=-k^2\psi \qquad \text{where} \qquad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{2}$$

$$\psi(x)=A\sin kx+B\cos kx \tag{3}$$

  边界条件

$$\psi(0)=\psi(a)=0 \tag{4}$$

  解出

$$\psi(x)=A\sin k_n x \qquad \text{where} \qquad k_n=\frac{n\pi}{a},\ n=1,2,\cdots \tag{5}$$

$$E_n=\frac{\hbar^2k_n^2}{2m}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{6}$$

  归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=|A|^2\int_0^a\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x=|A|^2\frac{a}{2}=1 \quad\Rightarrow\quad A=\sqrt{\frac{2}{a}} \tag{7}$$

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right),\ n=1,2,\cdots \tag{8}$$

  * ψ_1 能量最低，称为基态；其它态为激发态。
  * 不同本征态相互正交

$$\int\psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{9}$$

  * $\psi_n(x)$ 是完备的，任一函数 $f(x)$ 可由它们的线性叠加表示

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{10}$$

    定系数 c_n

$$\int\psi_m^*(x)f(x)\mathrm{d}x=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int\psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\delta_{mn}=c_m \tag{11}$$

$$c_n=\int\psi_n^*(x)f(x)\mathrm{d}x \tag{12}$$

一维无限深方势阱的定态

$$\Psi_n(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\exp\left(-i\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right) \tag{13}$$

一般解

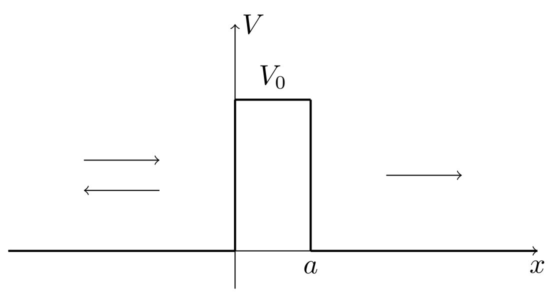
$$\Psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\exp\left(-i\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right) \tag{14}$$

其中

$$c_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\Psi(x,0)\mathrm{d}x \tag{15}$$

1.2 势垒贯穿

$$V(x)=\begin{cases}0 & x<0 \ \text{ or } \ x>a\\ V_0 & 0\le x\le a\end{cases} \tag{16}$$



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{17}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\psi=0 \tag{18}$$

令

$$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\qquad\qquad \kappa=\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} \tag{19}$$

薛定谔方程化为

$$\begin{cases}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0 & x<0 \ \text{ or } \ x>a\\ \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\kappa^2\psi=0 & 0\le x\le a\end{cases} \tag{20}$$

- 在 $x<0$ 的区域内

$$\psi_1=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{21}$$

- 在 $0<x<a$ 的区域内

$$\psi_2=Ce^{i\kappa x}+De^{-i\kappa x} \tag{22}$$

- 在 $x>a$ 的区域内

$$\psi_3=Ee^{ikx}+Fe^{-ikx} \tag{23}$$

由于在 $x>a$ 区域中，只有透射波，没有反射波，则 $F=0$，于是

$$\psi_3=Ee^{ikx} \tag{24}$$

根据连续性条件

$$\psi_1(0)=\psi_2(0) \qquad \left.\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=0}=\left.\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=0} \tag{25}$$

$$\psi_2(a)=\psi_3(a) \qquad \left.\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=a}=\left.\frac{\mathrm{d}^2\psi_3}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=a} \tag{26}$$

有

$$A+B=C+D \tag{27}$$

$$kA-kB=\kappa C-\kappa D \tag{28}$$

$$Ce^{i\kappa a}+De^{-i\kappa a}=Ee^{ika} \tag{29}$$

$$\kappa Ce^{i\kappa a}-\kappa De^{-i\kappa a}=Ee^{ika} \tag{30}$$

解得

$$E=\frac{4k\kappa e^{-ika}}{(k+\kappa)^2e^{-i\kappa a}-(k-\kappa)^2e^{i\kappa a}}A \tag{31}$$

$$B=\frac{2i\left(k^2-\kappa^2\right)\sin\left(\kappa a\right)}{(k-\kappa)^2e^{i\kappa a}-(k+\kappa)^2e^{-i\kappa a}}A \tag{32}$$

已知概率流密度

$$\vec{J}=\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi\right) \tag{33}$$

故入射波的概率流密度为

$$J=\frac{i\hbar}{2m}\left[\left(Ae^{ikx}\right)\nabla\left(A^*e^{-ikx}\right)-\left(A^*e^{-ikx}\right)\nabla\left(Ae^{ikx}\right)\right]=\frac{\hbar k}{m}|A|^2 \tag{34}$$

透射波的概率流密度为

$$J_D=\frac{i\hbar}{2m}\left[\left(Ee^{ikx}\right)\nabla\left(E^*e^{-ikx}\right)-\left(E^*e^{-ikx}\right)\nabla\left(Ee^{ikx}\right)\right]=\frac{\hbar k}{m}|E|^2 \tag{35}$$

反射波的概率流密度为

$$J_R=\frac{i\hbar}{2m}\left[\left(Be^{ikx}\right)\nabla\left(B^*e^{-ikx}\right)-\left(B^*e^{-ikx}\right)\nabla\left(Be^{ikx}\right)\right]=\frac{\hbar k}{m}|B|^2 \tag{36}$$

透射系数

$$D=\frac{J_D}{J}=\frac{|E|^2}{|A|^2}=\frac{4k^2\kappa^2}{(k^2-\kappa^2)^2\sin^2\kappa a+4k^2\kappa^2} \tag{37}$$

反射系数

$$R=\frac{J_R}{J}=\frac{|B|^2}{|A|^2}=\frac{(k^2-\kappa^2)^2\sin^2\kappa a}{(k^2-\kappa^2)^2\sin^2\kappa a+4k^2\kappa^2} \tag{38}$$

1.3 谐振子

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{39}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi \tag{40}$$

1.3.1 代数法

重写 Eq.(40)

$$\frac{1}{2m}\left[p^2+(m\omega x)^2\right]\psi=E\psi \tag{41}$$

求解的基本思想是分解 Hamiltonian

$$H=\frac{1}{2m}\left[p^2+(m\omega x)^2\right] \tag{42}$$

令

$$a_\pm=\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp ip+m\omega x) \tag{43}$$

则

$$a_-a_+=\frac{1}{\hbar\omega}H+\frac{1}{2} \qquad a_+a_-=\frac{1}{\hbar\omega}H-\frac{1}{2} \qquad [a_-,a_+]=1 \tag{44}$$

$$H=\hbar\omega\left(a_\pm a_\mp\pm\frac{1}{2}\right) \tag{45}$$

Eq.(134) 可写为

$$\hbar\omega\left(a_\pm a_\mp\pm\frac{1}{2}\right)\psi=E\psi \tag{46}$$

$$\begin{aligned}H(a_+\psi)=&\hbar\omega\left(a_+a_-+\frac{1}{2}\right)(a_+\psi)=\hbar\omega\left(a_+a_-a_++\frac{1}{2}a_+\right)\psi\\=&\hbar\omega a_+\left(a_-a_++\frac{1}{2}\right)\psi=\hbar\omega a_+\left(a_-a_+-\frac{1}{2}+1\right)\psi\\=&a_+\left(E+\hbar\omega\right)\psi=\left(E+\hbar\omega\right)(a_+\psi)\end{aligned} \tag{47}$$

$$\begin{aligned}H(a_-\psi)=&\hbar\omega\left(a_-a_+-\frac{1}{2}\right)(a_-\psi)=\hbar\omega\left(a_-a_+a_-+\frac{1}{2}a_-\right)\psi\\=&\hbar\omega a_-\left(a_+a_--\frac{1}{2}\right)\psi=\hbar\omega a_-\left(a_-a_++\frac{1}{2}-1\right)\psi\\=&a_-\left(E-\hbar\omega\right)\psi=\left(E-\hbar\omega\right)(a_-\psi)\end{aligned} \tag{48}$$

我们将 $a_\pm$ 称为阶梯算符，可以通过它们升降能级。a_+ 是升阶算符，a_- 是降阶算符，只要我们得到一个解，就可以通过它们得到其他解。设有一个最低的台阶，使得

$$a_-\psi_0=0 \tag{49}$$

我们可以利用 Eq.(132) 确定 ψ_0

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}+m\omega x\right)\psi_0=0 \tag{50}$$

即

$$\left(\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}+m\omega x\right)\psi_0=0 \tag{51}$$

$$\int\frac{\mathrm{d}\psi_0}{\psi_0}=-\frac{m\omega}{\hbar}\int x\mathrm{d}x \qquad\Rightarrow\qquad \psi_0=A\exp\Bigl(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\Bigr) \tag{52}$$

归一化

$$\psi_0(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\Bigl(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\Bigr) \qquad E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{53}$$

使用升阶算符反复作用于 ψ_0，得

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0(x) \qquad E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{54}$$

1.3.2 解析法

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi \tag{55}$$

令

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \tag{56}$$

薛定谔方程可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}=\left(\xi^2-\lambda\right)\psi \tag{57}$$

其中

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{58}$$

在 ξ^2 很大，即 x^2 很大的区域

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}\approx\xi^2\psi \tag{59}$$

它的解是

$$\psi(\xi)\sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{60}$$

受以上启发，我们将 $\psi(\xi)$ 写为

$$\psi(\xi)=h(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{61}$$

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi}=\left(-\xi h+\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi}\right)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{62}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}=\left(-h-2\xi\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi}+\xi^2h+\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}\xi^2}\right)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{63}$$

代入 Eq.(57)，得

$$\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi}+(\lambda-1)h=0 \tag{64}$$

将 $h(\xi)$ 展开为幂级数

$$h(\xi)=\sum_{l=0}^{\infty}c_l\xi^l \tag{65}$$

代入 Eq.(64)

$$\sum_{l=2}^{\infty}c_l l(l-1)\xi^{l-2}-2\xi\sum_{l=1}^{\infty}c_l l\xi^{l-1}+(\lambda-1)\sum_{l=0}^{\infty}c_l\xi^l=0 \tag{66}$$

逐级比较，对于 ξ^l 项，有

$$c_{l+2}(l+2)(l+1)-2c_l l+(\lambda-1)c_l=0 \tag{67}$$

得到递推关系

$$c_{l+2}=\frac{2l-\lambda+1}{(l+1)(l+2)}c_l \tag{68}$$

反复利用递推关系

$$\begin{aligned}c_{2n}=&\frac{c_0}{(2n)!}\left(4n-\lambda+1\right)\left(4n-\lambda-3\right)\cdots\left(-\lambda+1\right)\\=&\frac{4^nc_0}{(2n)!}\left(n-\frac{1}{4}\lambda+\frac{1}{4}\right)\left(n-\frac{1}{4}\lambda-\frac{3}{4}\right)\cdots\left(-\frac{1}{4}\lambda+\frac{1}{4}\right)\\=&\frac{4^n}{(2n)!}\frac{\Gamma(n-\frac{1}{4}\lambda+\frac{5}{4})}{\Gamma(-\frac{1}{4}\lambda+\frac{1}{4})}c_0\end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned}c_{2n+1} =&\frac{c_1}{(2n+1)!}(4n-\lambda+3)(4n-\lambda-1)\cdots(-\lambda+3)\\ =&\frac{4^n c_1}{(2n+1)!}\left(n-\frac{1}{4}\lambda+\frac{3}{4}\right)\left(n-\frac{1}{4}\lambda-\frac{1}{4}\right)\cdots\left(-\frac{1}{4}\lambda+\frac{3}{4}\right)\\ =&\frac{4^n}{(2n+1)!}\frac{\Gamma(n-\frac{1}{4}\lambda+\frac{7}{4})}{\Gamma(-\frac{1}{4}\lambda+\frac{3}{4})}c_1\end{aligned} \tag{70}$$

由于波函数是有限的，故 $h(\xi)$ 的解需要退化为多项式，因此根据 Γ 函数的性质，λ 需要满足

$$\lambda = 2n+1 \qquad\qquad n=0,1,2,\cdots \tag{71}$$

即

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 2n+1 \quad \Rightarrow \quad E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{72}$$

当 n 为偶数时，令 $c_1=0$；当 n 为奇数时，令 $c_0=0$。这样可使 $h(\xi)$ 退化为多项式 $h_n(\xi)$，下标 n 表示多项式的最高次幂。

$$h_0(\xi) = c_0 \qquad\qquad \psi_0(\xi) = c_0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{73}$$

$$h_1(\xi) = c_1\xi \qquad\qquad \psi_1(\xi) = c_1\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{74}$$

$$h_2(\xi) = c_0\left(1-2\xi^2\right) \qquad\qquad \psi_2(\xi) = c_0\left(1-2\xi^2\right)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{75}$$

$$h_3(\xi) = c_1\left(\xi-\frac{2}{3}\xi^3\right) \qquad\qquad \psi_3(\xi) = c_1\left(\xi-\frac{2}{3}\xi^3\right)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{76}$$

将 $\psi_n(\xi)$ 归一化，有

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{77}$$

其中 $H_n(\xi)$ 被称为 Hermite 多项式，

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}e^{-\xi^2} \tag{78}$$

满足如下递推关系

$$\frac{\mathrm{d}H_n}{\mathrm{d}\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \tag{79}$$

$$\frac{\mathrm{d}H_n}{\mathrm{d}\xi} = (-1)^n 2\xi e^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}e^{-\xi^2} + (-1)^n e^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}\xi^{n+1}}e^{-\xi^2} = 2\xi H_n(\xi) - H_{n+1}(\xi) \tag{80}$$

则

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \tag{81}$$

它的前几项是

$$H_0 = 1 \tag{82}$$

$$H_1 = 2\xi \tag{83}$$

$$H_2 = 4\xi^2 - 2 \tag{84}$$

$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi \tag{85}$$

$$H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \tag{86}$$

$$H_5 = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi \tag{87}$$

1.4 自由粒子

1.5 氢原子

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{88}$$

1.5.1 球坐标系中的 Schrödinger 方程

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{89}$$

分离变量，令

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{90}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{R}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right] + VRY = ERY \tag{91}$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E] = l(l+1) \tag{92}$$

$$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] = -l(l+1) \tag{93}$$

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \tag{94}$$

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos\theta) \tag{95}$$

$$1 \tag{96}$$

1.5.2

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}e^{-\frac{r}{na}}\left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{97}$$

2 量子力学中的力学量

2.1 表示力学量的算符

量子力学中的基本假定：如果算符 $\hat{F}$ 表示力学量 F，那么当体系处在 $\hat{F}$ 的本征态 ϕ 时，力学量 F 有确定值，这个值就是 $\hat{F}$ 在 ϕ 态的本征值。

由于所有力学量的数值都是实数，那么量子力学中表示力学量的算符都应该是厄米算符。

2.2 动量算符和角动量算符

2.2.1 动量本征值方程

动量本征值方程为

$$-i\hbar\nabla\psi_p=\vec{p}\psi_p \tag{98}$$

方程的解为

$$\psi_p=C\exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right) \tag{99}$$

C 是归一化常数，为了确定 C，我们需要计算积分

$$\int\psi_{p'}^*(\vec{r})\psi_p(\vec{r})\mathrm{d}\tau=|C|^2\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p_x-p_x'\right)x+\frac{i}{\hbar}\left(p_y-p_y'\right)y+\frac{i}{\hbar}\left(p_z-p_z'\right)z\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{100}$$

由于

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{\pm ikx}\mathrm{d}x=2\pi\delta(k) \tag{101}$$

故

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p_x-p_x'\right)x\right]\mathrm{d}x=2\pi\hbar\delta(p_x-p_x') \tag{102}$$

$$\int\psi_{p'}^*(\vec{r})\psi_p(\vec{r})\mathrm{d}\tau=|C|^2\left(2\pi\hbar\right)^3\delta(\vec{p}-\vec{p}') \tag{103}$$

则

$$C=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \tag{104}$$

ψ_p 归一化为 δ 函数

$$\psi_p=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right) \tag{105}$$

ψ_p 归一化为 δ 函数,，而不是归一化为 1，这是因为 $\vec{r}$ 定义在无穷区域，ψ_p 所属的本征值 $\vec{p}$ 可取任意值，动量的本征值组成连续谱。

在一些具体问题中，我们往往将动量的连续本征值变为分立本征值进行计算，最后再把分立本征值变回连续本征值。这一步骤可以通过箱归一化来实现，设立方体箱子边长为 L。

动量本征函数

$$\psi_p=C\exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right) \tag{106}$$

满足周期性边界条件

$$\begin{cases}\psi_p\left(\frac{L}{2},y,z\right)=\psi_p\left(-\frac{L}{2},y,z\right)\\ \psi_p\left(x,\frac{L}{2},z\right)=\psi_p\left(x,-\frac{L}{2},z\right)\\ \psi_p\left(x,y,\frac{L}{2}\right)=\psi_p\left(x,y,-\frac{L}{2}\right)\end{cases} \tag{107}$$

化简即

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_xL\right)=1\qquad\Rightarrow\qquad p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x\qquad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{108}$$

同理

$$p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y\qquad\qquad n_y=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{109}$$

$$p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z\qquad\qquad n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{110}$$

故

$$\psi_p = C\exp\left[i\frac{2\pi}{L}\left(n_x x + n_y y + n_z z\right)\right] \tag{111}$$

归一化

$$\int \psi_p \psi_p^* = |C|^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}x \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}y \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}z = |C|^2 L^3 = 1 \tag{112}$$

故

$$C = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} \tag{113}$$

$$\psi_p = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right) \tag{114}$$

2.2.2 角动量算符

$$\hat{L} = \hat{r}\times\hat{p} = -i\hbar\hat{r}\times\nabla \tag{115}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{116}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{117}$$

$$L_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{118}$$

$$L^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{119}$$

2.3 厄米算符本征函数的正交性

$$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn} \tag{120}$$

2.4 算符与力学量的关系

任一函数可由一组本征函数展开

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \tag{121}$$

两边作用 $\langle\psi_m|$

$$\langle\psi_m|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle\psi_m|\psi_n\rangle = c_m \tag{122}$$

故

$$c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle \tag{123}$$

有

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_m\sum_n c_m^* c_n \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1 \tag{124}$$

有力学量 F 在态 $|\psi\rangle$ 中的期望值是

$$\langle F\rangle = \langle\psi| F |\psi\rangle = \sum_m\sum_n c_m^* c_n \langle\psi_m| F |\psi_n\rangle = \sum_m\sum_n c_m^* c_n \lambda_n \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 \tag{125}$$

2.5 不确定性关系

2.6 力学量期望值随时间的变化

有力学量 F 在态 $|\psi\rangle$ 中的期望值是

$$\langle F\rangle = \langle\psi(x,t)|\, F\, |\psi(x,t)\rangle \tag{126}$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle F\rangle}{\mathrm{d}t} = \langle\frac{\partial F}{\partial t}\rangle + \left\langle\frac{\partial\psi}{\partial t}\right| F\,|\psi\rangle + \langle\psi|\, F \left|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle \tag{127}$$

根据 Schrödinger 方程，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi\rangle = H\,|\psi\rangle \tag{128}$$

$$-\,i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\langle\psi| = \langle\psi|\, H \tag{129}$$

于是

$$\frac{\mathrm{d}\langle F\rangle}{\mathrm{d}t} = \left\langle\frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\,\langle\psi|\,(FH - HF)\,|\psi\rangle = \left\langle\frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle[F,H]\rangle \tag{130}$$

第二部分　应用

3　定态微扰理论

3.1　非简并微扰理论

将 Hamiltonian 写成两项只和

$$H = H^0 + \lambda H' \tag{131}$$

其中 H^0 的本征值 E^0 和本征函数 ψ^0 是已知的，H' 是微扰。

$$H\psi_n = E_n\psi_n \tag{132}$$

将 ψ_n 和 E_n 展开为 λ 的幂级数

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \cdots \tag{133}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots \tag{134}$$

其中 E_n^1 是本征值的一级修正，ψ_n^1 是本征波函数的一级修正；E_n^2 和 ψ_n^2 是二级修正。将 Eq.(133) 和 Eq.(134) 代入 Eq.(132)，得

$$\left(H^0 + \lambda H'\right)\left(\psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \cdots\right) = \left(E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots\right)\left(\psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \cdots\right) \tag{135}$$

整理为

$$\begin{aligned} &H^0\psi_n^0 + \lambda\left(H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1\right) + \cdots \\ =&E_n^0\psi_n^0 + \lambda\left(E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0\right) + \cdots \end{aligned} \tag{136}$$

其中零级项 (λ^0) 是 trivial 的

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \tag{137}$$

一级项 (λ^1)

$$H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \tag{138}$$

二级项 (λ^2)

$$H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0 \tag{139}$$

我们可以看到，方程中并不含有 λ，其存在只是为了让我们更清楚地区分各级方程，因此在后面的计算中，我们令 $\lambda = 1$。

3.1.1　一级近似理论

对于一级项 (λ^1)

$$H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \tag{140}$$

将 $\langle\psi_n^0|$ 作用在方程两边，即

$$\left\langle\psi_n^0\right| H^0 \left|\psi_n^1\right\rangle + \left\langle\psi_n^0\right| H' \left|\psi_n^0\right\rangle = E_n^0\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle + E_n^1\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^0\right\rangle \tag{141}$$

则

$$E_n^1 = \left\langle\psi_n^0\right| H' \left|\psi_n^0\right\rangle \tag{142}$$

能量的一级修正是微扰项在非微扰态中的期望值。为了寻找波函数的一级修正，我们重写 Eq.(140)

$$\left(H^0-E_n^0\right)\psi_n^1=-\left(H'-E_n^1\right)\psi_n^0 \tag{143}$$

无微扰的波函数是完备的，因此任意波函数可以表示为它们的线性组合[1]

$$\psi_n^1=\sum_{m\neq n}c_m\psi_m^0 \tag{144}$$

将 Eq.(144) 代入 Eq.(143)，得

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0-E_n^0\right)c_m\psi_m^0=-\left(H'-E_n^1\right)\psi_n^0 \tag{145}$$

方程两边作用 $\langle\psi_l^0|$，$(l\neq n)$，则

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0-E_n^0\right)c_m\left\langle\psi_l^0\middle|\psi_m^0\right\rangle=-\left\langle\psi_l^0\right|H'\left|\psi_n^0\right\rangle+E_n^1\left\langle\psi_l^0\middle|\psi_n^0\right\rangle \tag{146}$$

整理得

$$\left(E_l^0-E_n^0\right)c_l=-\left\langle\psi_l^0\right|H'\left|\psi_n^0\right\rangle \tag{147}$$

得到

$$c_m=\frac{\langle\psi_m^0|\,H'\,|\psi_n^0\rangle}{E_n^0-E_m^0} \tag{148}$$

故

$$\psi_n^1=\sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|\,H'\,|\psi_n^0\rangle}{E_n^0-E_m^0}\psi_m^0 \tag{149}$$

在无扰动能级是非简并的情况下，上式子分母一定不为 0，然而在简并情况下，我们将会遇到很大的麻烦（分母为 0)，这一情况我们将在下一节介绍。

3.1.2 能量二级修正

回到二级项 (λ^2)

$$H^0\psi_n^2+H'\psi_n^1=E_n^0\psi_n^2+E_n^1\psi_n^1+E_n^2\psi_n^0 \tag{150}$$

与前面做法类似，求内积

$$\left\langle\psi_n^0\right|H^0\left|\psi_n^2\right\rangle+\left\langle\psi_n^0\right|H'\left|\psi_n^1\right\rangle=E_n^0\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^2\right\rangle+E_n^1\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle+E_n^2\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^0\right\rangle \tag{151}$$

即

$$E_n^0\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^2\right\rangle+\left\langle\psi_n^0\right|H'\left|\psi_n^1\right\rangle=E_n^0\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^2\right\rangle+E_n^1\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle+E_n^2\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^0\right\rangle \tag{152}$$

$$E_n^2=\left\langle\psi_n^0\right|H'\left|\psi_n^1\right\rangle-E_n^1\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle \tag{153}$$

其中

$$\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle=\sum_{m\neq n}c_m\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_m^0\right\rangle=0 \tag{154}$$

故

$$E_n^2=\left\langle\psi_n^0\right|H'\left|\psi_n^1\right\rangle=\sum_{m\neq n}c_m\left\langle\psi_n^0\right|H'\left|\psi_m^0\right\rangle=\sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|\,H'\,|\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|\,H'\,|\psi_m^0\rangle}{E_n^0-E_m^0}=\sum_{m\neq n}\frac{|\langle\psi_m^0|\,H'\,|\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0-E_m^0} \tag{155}$$

[1]求和时不需要包括 $m=n$ 项，因为若 ψ_n^1 满足 Eq.(143)，对于任意 α，$\psi_n^1+\alpha\psi_n^0$ 亦满足。

根据我们得到的结果，有

$$E_n = E_n^0 + \left\langle \psi_n^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{|\langle \psi_m^0| H' |\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \cdots \tag{156}$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{m\neq n} \frac{\langle \psi_m^0| H' |\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}\psi_m^0 + \cdots \tag{157}$$

微扰论适用的条件是级数 Eq.(156) 和 Eq.(157) 收敛，然而我们并不知道这两个级数的一般项，因此只能要求级数的已知项远远小于前面的项，由此得到非简并定态微扰理论适用条件

$$\left| \frac{\langle \psi_m^0| H' |\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1 \tag{158}$$

3.1.3 例题

Example: 一电荷为 q 的线性谐振子受恒定弱电场 E 作用，电场沿 x 正方向。用微扰论求体系的定态能量和波函数。

Solution: 体系的 Hamiltonian

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - qEx \tag{159}$$

令

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \qquad\qquad H' = -qEx \tag{160}$$

前面我们已经求解过无微扰谐振子的波函数

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \tag{161}$$

由于 $H_n(\alpha x)$ 是奇函数或偶函数，故

$$E_n^1 = \left\langle \psi_n^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle = -N_n^2 qE \int_{-\infty}^{\infty} x H_n^2(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2}\mathrm{d}x = 0 \tag{162}$$

因此我们需要计算二级修正

$$E_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle \psi_m^0| H' |\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{163}$$

首先计算微扰矩阵元

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_m^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle &= - N_m N_n qE \int_{-\infty}^{\infty} x H_m(\alpha x) H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2}\mathrm{d}x \\ &= -\frac{N_m N_n qE}{\alpha^2}\int_{-\infty}^{\infty} \xi H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi\end{aligned} \tag{164}$$

由 Hermite 多项式的递推公式

$$\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2}H_{n+1}(\xi) + nH_{n-1}(\xi) \tag{165}$$

有

$$\begin{aligned}
\left\langle\psi_m^0\right| H'\left|\psi_n^0\right\rangle =& -\frac{N_m N_n q E}{\alpha^2}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{1}{2}H_{n+1}(\xi)+nH_{n-1}(\xi)\right]H_m(\xi)\mathrm{d}\xi \\
=& -\frac{N_m N_n q E}{\alpha^2}\left[\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}H_{n+1}(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi+n\int_{-\infty}^{\infty}H_{n-1}(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi\right] \\
=& -\frac{qE}{\alpha}\left[\left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{n+1}^0(x)\psi_m^0(x)\mathrm{d}x+\left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{n-1}^0(x)\psi_m^0(x)\mathrm{d}x\right] \\
=& -qE\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left[(n+1)^{\frac{1}{2}}\delta_{m,n+1}+n^{\frac{1}{2}}\delta_{m,n-1}\right]
\end{aligned} \tag{166}$$

能量二级修正

$$\begin{aligned}
E_n^2 =& \sum_{m\neq n}\frac{|\left\langle\psi_m^0\right| H'\left|\psi_n^0\right\rangle|^2}{E_n^0-E_m^0}=\frac{\hbar q^2E^2}{2m\omega}\left(\frac{n+1}{E_n^0-E_{n+1}^0}+\frac{n}{E_n^0-E_{n-1}^0}\right) \\
=&\frac{\hbar q^2E^2}{2\mu\omega}\left(-\frac{n+1}{\hbar\omega}+\frac{n}{\hbar\omega}\right)=-\frac{q^2E^2}{2\mu\omega^2}
\end{aligned} \tag{167}$$

波函数的一级修正

$$\begin{aligned}
\psi_n^1 =& \sum_{m\neq n}\frac{\left\langle\psi_m^0\right| H'\left|\psi_n^0\right\rangle}{E_n^0-E_m^0}\psi_m^0 \\
=& -qE\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{(n+1)^{\frac{1}{2}}}{E_n^0-E_{n+1}^0}\psi_{n+1}^0+\frac{n^{\frac{1}{2}}}{E_n^0-E_{n-1}^0}\psi_{n-1}^0\right] \\
=&qE\left(\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3}\right)^{\frac{1}{2}}\left[(n+1)^{\frac{1}{2}}\psi_{n+1}^0-n^{\frac{1}{2}}\psi_{n-1}^0\right]
\end{aligned} \tag{168}$$

实际上，我们可以将 Hamiltonian 写为

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x-\frac{qE}{\mu\omega^2}\right)^2-\frac{q^2E^2}{2\mu\omega^2} \tag{169}$$

由此可见，我们所讨论的体系依然是一个谐振子，它的每一个能级都比无电场时的谐振子相应能级低 $\frac{q^2E^2}{2\mu\omega^2}$，平衡点向右移动 $\frac{qE}{\mu\omega^2}$。

3.2 简并微扰理论

3.2.1 二度简并

设

$$H^0\psi_a^0=E^0\psi_a^0 \qquad H^0\psi_b^0=E^0\psi_b^0 \qquad \left\langle\psi_a^0\middle|\psi_b^0\right\rangle=0 \tag{170}$$

这里 ψ_a^0 和 ψ_b^0 已归一化，ψ_a^0 和 ψ_b^0 的线性组合 ψ^0 仍然是 H^0 的本征值

$$\psi^0=a\psi_a^0+\beta\psi_b^0 \tag{171}$$

求解 Schrödinger 方程

$$H\psi=E\psi \tag{172}$$

令

$$H=H_0+\lambda H' \tag{173}$$

$$\psi=\psi^0+\lambda\psi^1+\lambda^2\psi^2+\cdots \tag{174}$$

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \cdots \tag{175}$$

代入 Eq.(172)，有

$$H^0\psi^0 + \lambda\left(H'\psi^0 + H^0\psi^1\right) + \cdots = E^0\psi^0 + \lambda\left(E^1\psi^0 + E^0\psi^1\right) + \cdots \tag{176}$$

即

$$H'\psi^0 + H^0\psi^1 = E^1\psi^0 + E^0\psi^1 \tag{177}$$

将 $\langle\psi_a^0|$ 作用于上式

$$\left\langle\psi_a^0\right| H' \left|\psi^0\right\rangle + \left\langle\psi_a^0\right| H^0 \left|\psi^1\right\rangle = E^1 \left\langle\psi_a^0\middle|\psi^0\right\rangle + E^0 \left\langle\psi_a^0\middle|\psi^1\right\rangle \tag{178}$$

即

$$\alpha \left\langle\psi_a^0\right| H' \left|\psi_a^0\right\rangle + \beta \left\langle\psi_a^0\right| H' \left|\psi_b^0\right\rangle = \alpha E^1 \tag{179}$$

我们也可以写成

$$\alpha H'_{aa} + \beta H'_{ab} = \alpha E^1 \tag{180}$$

其中

$$H'_{ij} = \left\langle\psi_i^0\right| H' \left|\psi_j^0\right\rangle \qquad (i, j = a, b) \tag{181}$$

同样地，对于 ψ_b^0 求内积可以得到

$$\alpha H'_{ba} + \beta H'_{bb} = \beta E^1 \tag{182}$$

由 Eq.(180) 和 Eq.(182) 可以得到

$$\left(E^1\right)^2 - E^1(H'_{aa} + H'_{bb}) + (H'_{aa}H'_{bb} - H'_{ab}H'_{ba}) = 0 \tag{183}$$

$$E^1_{\pm} = \frac{1}{2}\left[H'_{aa} + H'_{bb} \pm \sqrt{(H'_{aa} - H'_{bb})^2 + 4|H'_{ab}|^2}\right] \tag{184}$$

3.2.2 高度简并

前面我们讨论的是二重简并，

$$\begin{pmatrix} H'_{aa} & H'_{ab} \\ H'_{ba} & H'_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^1 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \tag{185}$$

对于 n 度简并，我们需要找到 $n \times n$ 矩阵

$$H'_{ij} = \left\langle\psi_i^0\right| H' \left|\psi_j^0\right\rangle \tag{186}$$

的本征值。

3.3 简并微扰理论的应用：氢原子的一级 Stark 效应

Stark 效应即原子或分子在外电场作用下能级和光谱发生分裂的现象，我们接下来研究氢原子的 Stark 效应。氢原子在外电场中的 Hamiltonian

$$H = H^0 + H' \tag{187}$$

其中 H^0 是未加电场时氢原子体系的 Hamiltonian

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} \tag{188}$$

H' 是电子在外电场中的势能。设外电场 $\vec{\mathcal{E}}$ 是均匀的，且方向沿 z 轴

$$H' = e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} = e\mathcal{E} r \cos\theta \tag{189}$$

在前面分析氢原子时，我们已经知道了氢原子波函数 ψ_{nlm} 由 (n,l,m) 三个量子数确定

- 主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$
- 角量子数 $l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$
- 磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$

因此，对于第 n 壳层的电子，其简并度为 n^2，其能量为

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{1}{n^2} \tag{190}$$

其中 a 是玻尔半径

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}\mathrm{m} \tag{191}$$

我们考虑 $n = 2$ 的情况，属于这个能级的电子有 4 个简并态，它们的波函数是

$$\phi_1 = \psi_{2,0,0} = R_2^0(r)Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2 - \frac{r}{a}\right)e^{-\frac{r}{2a}} \tag{192}$$

$$\phi_2 = \psi_{2,1,0} = R_2^1(r)Y_1^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta \tag{193}$$

$$\phi_3 = \psi_{2,1,1} = R_2^1(r)Y_1^1(\theta,\varphi) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi} \tag{194}$$

$$\phi_4 = \psi_{2,1,-1} = R_2^1(r)Y_1^{-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi} \tag{195}$$

能量是

$$E_2^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{8ma^2} \tag{196}$$

为了寻找一级能量修正值，我们需要求解久期方程。首先求出 H' 在各态间的矩阵元。

$$H'_{12} = H'_{21} = \langle\phi_1|\, H' \,|\phi_2\rangle = \frac{1}{24}\frac{e\mathcal{E}}{a^4}\int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a}}\mathrm{d}r = -3e\mathcal{E}a \tag{197}$$

由于波函数的奇偶性，其余矩阵元均为 0，

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E_2^{(1)}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \tag{198}$$

久期方程为

$$\det\begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} = \left(E_2^{(1)}\right)^2\left[\left(E_2^{(1)}\right)^2 - (3e\mathcal{E}a)^2\right] = 0 \tag{199}$$

得到

$$E_{21}^{(1)} = 3e\mathcal{E}a \qquad E_{22}^{(1)} = -3e\mathcal{E}a \qquad E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0 \tag{200}$$

由此可见，在外电场的作用下，原来四度简并的能级，在一级修正中将分裂为三个能级，简并被部分消除。

- 当 $E_2^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\mathcal{E}a$ 时，$c_1 = -c_2$，$c_3 = c_4 = 0$，故对应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1 - \phi_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{2,0,0} - \psi_{2,1,0}\right) \tag{201}$$

- 当 $E_2^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\mathcal{E}a$ 时，$c_1 = c_2$，$c_3 = c_4 = 0$，故对应于能级 $E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}a$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1 + \phi_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{2,0,0} + \psi_{2,1,0}\right) \tag{202}$$

- 当 $E_2^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$ 时，$c_1 = c_2 = 0$，c_3 和 c_4 不同时为 0，故对应于能级 $E_2^{(0)}$ 的零级近似波函数为

$$\psi_{23}^{(0)} = c_3\phi_1 + c_4\phi_2 = c_3\psi_{2,1,1} + c_4\psi_{2,1,-1} \tag{203}$$

$$\psi_{24}^{(0)} = c_3\phi_1 + c_4\phi_2 = c_3\psi_{2,1,1} + c_4\psi_{2,1,-1} \tag{204}$$

  不妨令

$$\psi_{23}^{(0)} = \psi_{2,1,1} \qquad\qquad \psi_{24}^{(0)} = \psi_{2,1,-1} \tag{205}$$

3.4 变分法

$$H\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle \tag{206}$$

设体系的 Hamiltonian 的本征值按照由小到大的顺序排列

$$E_0, E_1, E_2, \cdots, E_n, \cdots \tag{207}$$

对应的本征函数为

$$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots \tag{208}$$

设 $\{|\psi_n\rangle\}$ 构成一组正交归一完备基，任意波函数可由这组基展开

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n\left|\psi_n\right\rangle \tag{209}$$

其中

$$c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle \tag{210}$$

由于波函数 $|\psi\rangle$ 是归一化的，我们可以得到

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n\left\langle\psi_m|\psi_n\right\rangle = \sum_n |c_n|^2 \tag{211}$$

故能量期望值

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\,H\,|\psi\rangle = \sum_n E_n|c_n|^2 \geq E_0\sum_n |c_n|^2 = E_0 \tag{212}$$

波函数对应的能量期望值总是大于或等于体系的基态能量，因此我们可以选择若干个波函数 $|\psi\rangle$，并计算出其对应的能量期望值，其中的最小值最接近基态能量 E_0。

选择含一个或一组参数的归一化试探波函数 $|\psi(\lambda)\rangle$

$$\langle E(\lambda)\rangle = \langle\psi(\lambda)|\, H\, |\psi(\lambda)\rangle \tag{213}$$

寻找 $E(\lambda)$ 的最小值 $E(\lambda_0)$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\langle E(\lambda)\rangle}{\mathrm{d}\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_0} = 0 \qquad\qquad \left.\frac{\mathrm{d}^2\langle E(\lambda)\rangle}{\mathrm{d}\lambda^2}\right|_{\lambda=\lambda_0} > 0 \tag{214}$$

则基态能量 $E_0 \approx E(\lambda_0)$。

3.4.1 例子：一维谐振子

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{215}$$

选取试探波函数

$$\psi(x) = ce^{-\lambda x^2} = \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\lambda x^2} \tag{216}$$

$$\begin{aligned}\langle E(\lambda)\rangle &= \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)e^{-\lambda x^2}\mathrm{d}x \\ &= \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\hbar^2}{m}\lambda + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 - \frac{2\hbar^2}{m}\lambda^2\right)x^2\right]e^{-2\lambda x^2}\mathrm{d}x \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\lambda + \frac{m\omega^2}{8\lambda}\end{aligned} \tag{217}$$

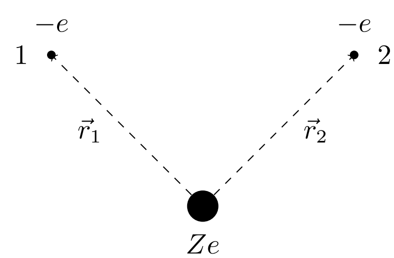
$$\frac{\mathrm{d}\langle E(\lambda)\rangle}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\lambda^2} = 0 \tag{218}$$

$$\lambda = \frac{m\omega}{2\hbar} \tag{219}$$

$$E_0 = E(\lambda) = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{220}$$

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{221}$$

3.5 基态 He 原子



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right) \tag{222}$$

以下，我们的问题是求解 He 原子基态能量 E_{gs}，在实验中我们测得的值为

$$E_{\text{gs}} = -78.975 \text{ eV} \tag{223}$$

这个值是十分精确的，因此我们可以用实验测得值反过来检验理论的精确度。

Schrödinger 方程

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) \tag{224}$$

波函数分为空间部分和自旋部分

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) & \text{(singlet 单态)} \\ \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_t(\sigma_1, \sigma_2) & \text{(triplet 三重态)} \end{cases} \tag{225}$$

我们感兴趣的是 He 原子的基态。He 原子基态的两个电子是自旋单态，自旋部分反对称，空间部分对称，故 Schrödinger 方程化为

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{226}$$

基态 He 原子问题没有精确解的原因来源于它的电子相互作用项

$$V_{\text{ee}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{227}$$

因而我们可以将 Hamiltonian 分为两部分

$$H = H_0 + V_{ee} \tag{228}$$

其中 H_0 可精确求解，其基态本征能量为 E^0

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2}\right) \tag{229}$$

3.5.1 微扰论求解基态 He 原子

$$H_0\psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_0^0\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{230}$$

$$\psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) \tag{231}$$

满足

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{100}(\vec{r}) = \varepsilon_0\psi_{100}(\vec{r}) \tag{232}$$

在氢原子的求解中，我们已经得到

$$\varepsilon_0 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{Z^2}{n^2}\bigg|_{n=1} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}Z^2 \tag{233}$$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a}} \tag{234}$$

于是

$$E_0^0 = 2\varepsilon_0 = -\frac{\hbar^2}{ma^2}Z^2 \tag{235}$$

$$\psi_0^0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} \tag{236}$$

计算一级微扰 E_0^1

$$\begin{aligned}E_0^1 =& \left\langle\psi_0^0\right| V_{\mathrm{ee}} \left|\psi_0^0\right\rangle = \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \mathrm{d}\vec{r}_2 \left(\psi_0^0\right)^\dagger V_{\mathrm{ee}} \psi_0^0 \\ =& \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2 \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \mathrm{d}\vec{r}_2 \frac{\exp\left[-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)\right]}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \\ =& \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{5Z}{8a}\end{aligned} \tag{237}$$

计算二级微扰 E_0^2

$$E_0^2 = \sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n| V_{\mathrm{ee}} |0\rangle\right|^2}{E_0^0 - E_n^0} \tag{238}$$

从形式上我们可以感觉到它的求解十分复杂。

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + \cdots \approx -\frac{\hbar^2}{ma^2}Z^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{5Z}{8a} \tag{239}$$

3.5.2 变分法求解基态 He 原子

选取试探波函数没有固定可循的法则，通常是靠物理直觉去猜测。若体系 Hamiltonian 可分为 H_0 和 H' 两部分，H_0 的本征函数有解析解，则我们可以借助该解析解的形式选取试探波函数。对于基态 He 原子

$$H = H_0 + H' \tag{240}$$

其中

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1}+\frac{Z}{r_2}\right) \tag{241}$$

$$H' = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \tag{242}$$

H_0 精确可解，其基态本征波函数是

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} \tag{243}$$

根据 ψ_0 的形式，我们选取试探波函数

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\lambda) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_1+r_2)} \tag{244}$$

将试探波函数写成分离变量的形式

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\lambda) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) = \tag{245}$$

$$\phi(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r} \tag{246}$$

$\phi(r)$ 是类氢离子的波函数，满足以下方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda}{r}\right)\phi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2\lambda^2}{2ma^2}\phi(\vec{r}) \tag{247}$$

计算能量期望值

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle &= \langle\psi| H |\psi\rangle \\
&= \int \mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2\psi^\dagger\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1}+\frac{Z}{r_2}-\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right)\right]\psi \\
&= \int \mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2\phi^\dagger(\vec{r}_1)\phi^\dagger(\vec{r}_2)\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{r_1}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right]\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \\
&= \int \mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2\phi^\dagger(\vec{r}_1)\phi^\dagger(\vec{r}_2)\Bigg[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda}{r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{r}\right) \\
&\quad +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda-Z}{r_1}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda-Z}{r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\Bigg]\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \\
&= \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^2\int \mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2\left(-\frac{\hbar^2\lambda^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda-Z}{r_1}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda-Z}{r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right)e^{-2\lambda(r_1+r_2)} \\
&= -\frac{\hbar^2}{ma^2}\lambda^2+2\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\lambda}{a}(\lambda-Z)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{5\lambda}{8a} \\
&= \left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)\lambda^2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)\lambda
\end{aligned}
\tag{248}
$$

$$
\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}\lambda}=2\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)\lambda+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)=0 \tag{249}
$$

解得

$$
\lambda_0=-\frac{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)}{2\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)} \tag{250}
$$

$$
\begin{aligned}
E_{gs} \approx&\langle E(\lambda_0)\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)\left[\frac{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)}{2\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)}\right]^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)\frac{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)}{2\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)} \\
&= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon^2}\right)^2\frac{1}{\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{a}\right)}\left[\frac{1}{4}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)^2-\frac{1}{2}\left(-\frac{2Z}{a}+\frac{5}{8a}\right)^2\right] \\
&= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon^2}\right)^2\frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}2a\right)}\left(Z^2-\frac{5}{8}Z+\frac{25}{256}\right)
\end{aligned}
\tag{251}
$$

3.6 含时微扰

$$
H(t)=H_0+H'(t) \tag{252}
$$

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle=H(t)|\Psi\rangle \tag{253}
$$

设 H_0 的本征态 $|\phi_n\rangle$ 已知，有

$$
H_0|\phi_n\rangle=\epsilon_n|\phi_n\rangle \tag{254}
$$

将 Ψ 按 H_0 的定态波函数 $\Phi_n=\phi_n e^{-i\varepsilon_n t/\hbar}$ 展开

$$
|\Psi\rangle=\sum_n a_n(t)|\Phi_n\rangle \tag{255}
$$

代入 Eq.(253)，得

$$i\hbar\sum_n \frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\partial t}|\Phi_n\rangle + i\hbar\sum_n a_n(t)\frac{\partial|\Phi_n\rangle}{\partial t} = \sum_n a_n(t)H_0|\Phi_n\rangle + \sum_n a_n(t)H'|\Phi_n\rangle \tag{256}$$

即

$$i\hbar\sum_n \frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\partial t}|\Phi_n\rangle = \sum_n a_n(t)H'|\Phi_n\rangle \tag{257}$$

将 $\langle\Psi_n|$ 作用在方程两边，得

$$i\hbar\sum_n \frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\partial t}\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = \sum_n a_n(t)\langle\Phi_m|H'|\Phi_n\rangle \tag{258}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\partial t} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n)t}{\hbar}\right] \tag{259}$$

令 $H' = \lambda H^1$，将 $a_n(t)$ 展开成 λ 的幂级数

$$a_n(t) = a_n^0 + \lambda a_n^1(t) + \cdots \tag{260}$$

代入 Eq.(259)，得

$$i\hbar\left[\frac{\mathrm{d}a_m^0}{\mathrm{d}t} + \lambda\frac{\mathrm{d}a_m^1(t)}{\mathrm{d}t} + \cdots\right] = \sum_n\left[a_n^0 + \lambda a_n^1(t) + \cdots\right]\lambda H^1_{mn}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n)t}{\hbar}\right] \tag{261}$$

比较 λ 同级项系数

$$\frac{\mathrm{d}a_m^0}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{262}$$

$$i\hbar\lambda\frac{\mathrm{d}a_m^1}{\mathrm{d}t} = \sum_n a_n^0\lambda H^1_{mn}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n t)}{\hbar}\right] = \sum_n a_n^0 H'_{mn}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n)t}{\hbar}\right] \tag{263}$$

a_m^0 不随时间改变，由不存在微扰时体系所处得初始状态决定。设体系在 $t=0$ 时引入微扰，此时体系处于 H_0 的第 k 个本征态 Φ_k，根据 Eq.(255),，得

$$a_n^0(0) = \delta_{nk} \tag{264}$$

于是

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^1}{\mathrm{d}t} = \sum_n a_n^0 H'_{mn}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_n t)}{\hbar}\right] = H'_{mk}(t)\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_k t)}{\hbar}\right] \tag{265}$$

得到 Eq.(259) 的一级近似解

$$a_m^1 = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}(t')\exp\left[\frac{i(\epsilon_m-\epsilon_k)t'}{\hbar}\right]\mathrm{d}t' \tag{266}$$

体系在微扰作用下由初态 Φ_k 跃迁到终态 Φ_m 的概率为

$$P_{k\to m} = |a_m^1(t)|^2 \tag{267}$$

3.7 跃迁概率

3.7.1 H' 在 $0 \le t \le t_1$ 不为 0 但与时间无关

3.7.2 $H'(t)$ 从 $t=0$ 开始作用于体系

4 散射

4.1 碰撞过程散射截面

4.2 中心力场中的弹性散射（分波法）

4.3 方形势阱与势垒所产生的散射

4.4 Born 近似

4.5 质心系与实验室坐标系

5 自旋与全同粒子

5.1 电子自旋

1925 年，Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了电子自旋假设：

(1) 每个电子具有自旋角动量 $\vec{S}$，它在空间任何方向上的投影只能取两个数值

$$S_z = \pm\frac{\hbar}{2} \tag{268}$$

(2) 每个电子具有自旋磁矩 $\vec{M}_s$，它和自旋角动量 $\vec{S}$ 的关系是

$$\vec{M}_s = -\frac{e}{\mu}\vec{S} \tag{269}$$

$\vec{M}_s$ 在空间任意方向上的投影只能取两个数值

$$M_{s_z} = \pm\frac{e\hbar}{2\mu} = \pm M_B \tag{270}$$

其中 M_B 是 Bohr 磁子。电子自旋回转磁比率

$$\frac{M_{s_z}}{S_z} = -\frac{e}{\mu} \tag{271}$$

电子轨道运动回转磁比率

$$\frac{M_{L_z}}{L_z} = -\frac{e}{2\mu} \tag{272}$$

5.2 电子的自旋算符和自旋函数

自旋角动量算符用 $\hat{S}$ 表示，$\hat{S}$ 满足对易关系

$$\hat{S}\times\hat{S} = i\hbar\hat{S} \tag{273}$$

或用分量表示为

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \qquad [S_y, S_z] = i\hbar S_x \qquad [S_z, S_x] = i\hbar S_y \tag{274}$$

为简单起见，引入 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$，它与 $\hat{S}$ 的关系是

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma} \tag{275}$$

$\hat{\sigma}$ 也同样满足对易关系

$$\hat{\sigma}\times\hat{\sigma} = 2i\hat{\sigma} \tag{276}$$

分量形式

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \qquad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x \qquad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y \tag{277}$$

考虑电子的自旋，电子波函数应写成

$$\Psi = \Psi(x, y, z, s_z, t) \tag{278}$$

由于 s_z 只有两个数值 $\pm\hbar/2$，因此波函数可以写成两个分量

$$\Psi_1(x, y, z, t) = \Psi\left(x, y, z, \frac{\hbar}{2}, t\right) \tag{279}$$

$$\Psi_2(x,y,z,t)=\Psi\left(x,y,z,-\frac{\hbar}{2},t\right) \tag{280}$$

将 Ψ 的两个分量排成矩阵的形式

$$\Psi=\begin{pmatrix}\Psi_1(x,y,z,t)\\ \Psi_2(x,y,z,t)\end{pmatrix} \tag{281}$$

令

$$\Psi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}\Psi_1\\ 0\end{pmatrix} \qquad \Psi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\ \Psi_2\end{pmatrix} \tag{282}$$

设

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix} \tag{283}$$

由于

$$\sigma_z\Psi_{\frac{1}{2}}=\Psi_{\frac{1}{2}} \tag{284}$$

$$\sigma_z\Psi_{-\frac{1}{2}}=-\Psi_{-\frac{1}{2}} \tag{285}$$

我们将其写为矩阵形式

$$\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix} \tag{286}$$

解得 $a=1$，$b=c=0$，$d=-1$，于是

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \tag{287}$$

同理可得到 σ_x 和 σ_y。Pauli 矩阵为

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \qquad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix} \qquad \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{288}$$

Pauli 算符 $\hat{\sigma}$ 的性质

(1) $\hat{\sigma}_j^\dagger=\hat{\sigma}_j$，$\hat{\sigma}_j^2=1$

(2) 满足的对易关系 $\hat{\sigma}\times\hat{\sigma}=2i\hat{\sigma}$

$$[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]=2i\hat{\sigma}_z \qquad [\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z]=2i\hat{\sigma}_x \qquad [\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x]=2i\hat{\sigma}_y \tag{289}$$

(3) 满足的反对易关系

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0 \qquad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0 \qquad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=0 \tag{290}$$

将 Ψ 进写成矩阵形式后，需要对其进行归一化，必须同时对自旋求和及对空间坐标积分

$$\int\Psi^\dagger\Psi\mathrm{d}\tau=\int\begin{pmatrix}\Psi_1^* & \Psi_2^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\end{pmatrix}\mathrm{d}\tau=\int\left(|\Psi_1|^2+|\Psi_2|^2\right)\mathrm{d}\tau \tag{291}$$

电子的自旋不影响轨道运动，我们将 Ψ 写成如下形式

$$\Psi(x,y,z,s_z,t)=\Psi(x,y,z,t)\chi(s_z) \tag{292}$$

自旋函数 $\chi(s_z)$

$$\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix} \qquad \chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix} \tag{293}$$

5.3 简单塞曼效应

- 无外场 → 无自旋假设 → 粗结构
- 无外场 → 考虑自旋轨道耦合 → 精细结构
- 弱磁场 → 考虑自旋轨道耦合 → 反常塞曼效应
- 强磁场 → 考虑自旋，忽略自旋轨道耦合 → 正常塞曼效应

考虑氢原子处于沿 z 方向的外磁场 $\vec{B}$，电子磁矩在外磁场中的能量

$$H_{eB} = -\left(\vec{M}_L + \vec{M}_S\right) \cdot \vec{B} = \frac{eB}{2\mu} L_z + \frac{eB}{\mu} S_z = \frac{eB}{2\mu}(L_z + 2S_z) \tag{294}$$

电子轨道——自旋相互作用能量

$$H_{ls} = \xi(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S} \tag{295}$$

若磁场足够强 ($H_{eB} \gg H_{ls}$)，此时外磁场引起谱线分裂的现象就称作简单 (正常) 塞曼效应。忽略自旋轨道耦合带来的影响，氢原子处在 z 方向强外磁场时的 Hamiltonian 为

$$H = H_0 + H_{eB} = H_0 + \frac{eB}{2\mu}(L_z + 2S_z) \tag{296}$$

由于

$$H_0 \psi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_{nl} \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \tag{297}$$

$$L_z \psi_{nlm_l}(\vec{r}) = m_l \hbar \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \tag{298}$$

$$S_z \chi_{m_s}(s_z) = m_s \hbar \chi_{m_s}(s_z) \tag{299}$$

有

$$H \psi_{nlm_l m_s} = E_{nlm_l m_s} \psi_{nlm_l m_s} \tag{300}$$

$$E_{nlm_l m_s} = E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2\mu}(m_l + 2m_s) \tag{301}$$

其中主量子数 $n = 1, 2, \cdots$，角量子数 $l = 0, 1, \cdots, n-1$，轨道磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \cdots, \pm l$，自旋磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$。

5.4 两个角动量的耦合

角动量算符 $\hat{J}$ 满足

$$\hat{J} \times \hat{J} = i\hbar \hat{J} \tag{302}$$

分量形式

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \qquad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \qquad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \tag{303}$$

定义总角动量平方算符

$$J^2 = \hat{J} \cdot \hat{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \tag{304}$$

角动量算符具有如下一般性质

$$[J^2, J_k] = 0 \qquad k = x, y, z \tag{305}$$

于是有

$$[J^2, J_z] = 0 \tag{306}$$

用 $|j,m\rangle$ 表示 J^2 和 J_z 的共同本征基矢，由这些基矢构成的表象称为 (J^2,J_z) 表象。

$$J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle \tag{307}$$

$$J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle \tag{308}$$

对于两个独立角动量，有

$$[J_1,J_2]=0 \tag{309}$$

和为

$$\vec{J}=\vec{J_1}+\vec{J_2} \tag{310}$$

分析表明，两个独立角动量耦合时，只有两套角动量算符两两对易

- J_1^2，J_2^2，J^2，J_z 两两对易，这四个算符构成完全集的共同本征矢集 $|j_1,j_2,j,m\rangle$

$$[J^2,J_1^2]=[J^2,J_2^2]=[J^2,J_z]=[J_1^2,J_z]=[J_2^2,J_z]=[J_1^2,J_2^2]=0 \tag{311}$$

  耦合表象

$$J_1^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{312}$$

$$J_2^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{313}$$

$$J^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{314}$$

$$J_z|j_1,j_2,j,m\rangle = m\hbar|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{315}$$

- J_1^2，J_{1z}，J_2^2，J_{2z} 两两对易，这四个算符构成完全集的共同本征矢集 $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$

$$[J_1^2,J_{1z}]=[J_1^2,J_{2z}]=[J_2^2,J_{1z}]=[J_2^2,J_{2z}]=[J_{1z},J_{2z}]=[J_1^2,J_2^2]=0 \tag{316}$$

  无耦合表象

$$J_1^2|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \tag{317}$$

$$J_{1z}|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle = m_1\hbar|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \tag{318}$$

$$J_2^2|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \tag{319}$$

$$J_{2z}|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle = m_2\hbar|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \tag{320}$$

二者联系

$$|j_1,j_2,j,m\rangle = \sum_{m_1,m_2}|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{321}$$

式中系数 $\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle$ 被称为矢量耦合系数或 Clebsch-Gordon 系数。由于 $J_z=J_{1z}+J_{2z}$，故 $m=m_1+m_2$，上式可写成

$$|j_1,j_2,j,m\rangle = \sum_{m_1}|j_1,m_1,j_2,m-m_1\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m-m_1|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{322}$$

当 j_1 和 j_2 给定时，j 可能取的值为

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,\cdots,|j_1-j_2| \tag{323}$$

5.5 光谱的精细结构

电子自旋轨道耦合的相互作用能量为

$$H' = \frac{1}{2\mu^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \xi(r)\vec{L}\cdot\vec{S} \tag{324}$$

可以通过简并微扰论求解方程

$$(H_0 + H')\psi = E\psi \tag{325}$$

选用耦合表象，令

$$\psi = \sum_{ljm} c_{ljm}\psi_{nljm} \tag{326}$$

矩阵元

$$\begin{aligned} H'_{l'j'm',ljm} &= \langle n,l',j',m'|\, H'\, |n,l,j,m\rangle \\ &= \int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r\,\langle l',j',m'|\,\vec{L}\cdot\vec{S}\,|l,j,m\rangle \\ &= \int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r\,\langle l',j',m'|\,\frac{1}{2}\left(J^2 - L^2 - \frac{3}{4}\hbar^2\right)|l,j,m\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{327}$$

令

$$\psi'_{nlj} = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r \tag{328}$$

能量一级修正

$$E_{nlj}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r \tag{329}$$

5.6 全同粒子

- 全同**波色子** (自旋为整数的粒子) 系统由**对称**波函数描述。它们遵从 Bose-Einstein 统计。

$$\Phi^S_{n_1,\cdots,n_N}(q_1,\cdots,q_N) = C\sum_P P\phi_{n_1}(q_1)\phi_{n_2}(q_2)\cdots\phi_{n_N}(q_N) \tag{330}$$

- 全同**费米子** (自旋为半整数的粒子) 系统由**反对称**波函数描述。它们遵从 Fermi-Dirac 统计。

$$\Phi^A_{n_1,\cdots,n_N}(q_1,\cdots,q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_{n_1}(q_1) & \phi_{n_2}(q_1) & \cdots & \phi_{n_N}(q_1) \\ \phi_{n_1}(q_2) & \phi_{n_2}(q_2) & \cdots & \phi_{n_N}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{n_1}(q_N) & \phi_{n_2}(q_N) & \cdots & \phi_{n_N}(q_N) \end{vmatrix} \tag{331}$$

当自旋与轨道相互作用可以忽略时，体系波函数可以写为

$$\Phi(q_1,\cdots,q_N,t) = \phi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N,t)\chi(s_1,\cdots,s_N) \tag{332}$$

6 散射

6.1 散射过程的描述

6.1.1 实验测量的描述

微分散射截面

$$\sigma(\theta,\phi)=\frac{\mathrm{d}n}{F_i\mathrm{d}\Omega}=\frac{F_i b\mathrm{d}\phi\mathrm{d}b}{F_i\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}=\frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right| \tag{333}$$

总散射截面

$$\sigma_{\text{tot}}=\int\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\sigma(\theta,\phi) \tag{334}$$

6.1.2 理论计算的描述

完整的波函数满足 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U(\vec{r})\psi=E\psi \tag{335}$$

和无穷远边界条件

$$\psi=\psi_{\text{in}}+\psi_{\text{out}}=e^{ikz}+f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{336}$$

6.1.3 理论与实验的联系

$$\vec{J}_{\text{in}}(\vec{r})=\frac{\hbar}{m}\nabla(kz)=\frac{\hbar k}{m}\hat{e}_k=v\hat{e}_k \tag{337}$$

$$\vec{J}_r(\vec{r})=\frac{\hbar|f(\theta,\phi)|^2}{mr^2}\nabla(kz)=\frac{\hbar k|f(\theta,\phi)|^2}{mr^2}\hat{e}_r=\frac{v|f(\theta,\phi)|^2}{r^2}\hat{e}_r \tag{338}$$

6.2 分波法

$$\nabla^2\psi+\left[k^2-V(r)\right]\psi=0 \tag{339}$$

$$\psi(r,\theta)=\sum_l R_l(r)P_l(\cos\theta) \tag{340}$$

通常称 $l=0,1,2,\cdots$ 的分波分别为 s, p, d, $\cdots$ 分波。

$$\psi(r,\theta)\stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow}\sum_{l=0}\frac{A_l}{kr}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)P_l(\cos\theta) \tag{341}$$

6.3 Born 近似

如果入射粒子的能量很高，远远大于与散射中心的势能，这时可用微扰方法来计算。取入射波

$$\psi_{\text{in}}=e^{ikz}=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{342}$$

为无扰动波函数，出射波 ψ_{out} 为一级修正，在弹性散射时有

$$\psi_{\text{out}}(\vec{r})=-\frac{1}{4\pi}\int_V\frac{e^{ikR}}{R}V(\vec{r}')\psi_{\text{in}}(\vec{r}')\mathrm{d}V' \tag{343}$$