Cohen《量子力学（第二卷）》2017年8月第2次印刷勘误说明V2.1

朗道集结号　2019年2月26日

说明：V1.1指针对第1次印刷版本发布的第1次勘误，针对第2次印刷版本的勘误版本号将以此类推V2.1，V2.2，……，欢迎广大读者补充勘误。

2017年8月第2次印刷勘误于V2.1版终结（意思是针对第2次印刷版本只发布过1次勘误）

勘误会不定期进行补充，详情请咨询微博、微信：朗道集结号（微信号：ldjjhwx），读者qq群：331964842，加群请注明：“朗道集结号”或“读者”，小编即群主。

感谢以下几位读者为本书发来勘误：

来自QQ：@hewi，@S=KlnW 等

勘误V2.1版页码

文前1，17，18，44，54，70，72，73，100，114，120，126，134，135，142，147，150，151，157，158，169，171，172，192，199，201，202，211，217，219，220，225，230，234，237，246，251，253，255，257，261，264，269，287，312，316，324，327，329，330，337，342，343，345，355，356，366，367，368，369，378，383，388，392，393，400，403，404，405，416，458，463，476，482，488，497，508，510，522，525，526，528，547，563

勘误V1.1版页码（附在勘误V2.1后面）

9，34，63，81，83，86，104，543，549，554，555，557



常用单位定义

埃	Angstrom	$1\text{Å}=10^{-10}$ m	(原子尺度)
费米	Fermi	$1\ \text{F}=10^{-15}$ m	(原子核尺度)
靶恩	Barn	$1\ \text{b}=10^{-28}\ \text{m}^2=(10^{-4}\ \text{Å})^2=(10\ \text{F})^2$	
电子伏特	Electron Volt	$1\ \text{eV}=1.602\ 189(5)\times10^{-19}$ J	

常用数据

- 电子静能：$m_\text{e}c^2 \simeq 0.5$ MeV　[$0.511\ 003(1)\times10^6$ eV]
- 质子静能：$M_\text{p}c^2 \simeq 1\ 000$ MeV　[$938.280(3)\times10^6$ eV]
- 中子静能：$M_\text{n}c^2 \simeq 1\ 000$ MeV　[$939.573(3)\times10^6$ eV]

1 eV 对应:

- 频率 $\nu \simeq 2.4\times10^{14}$ Hz　通过关系式 $E=h\nu$ 相联系　[$2.417\ 970(7)\times10^{14}$ Hz]
- 波长 $\lambda \simeq 12\ 000$ Å　通过关系式 $\lambda=c/\nu$ 相联系　[12 398.52(4)Å]
- 波数 $\dfrac{1}{\lambda} \simeq 8\ 000\ \text{cm}^{-1}$　[8 065.48(2)cm^{-1}]
- 温度 $T \simeq 12\ 000$ K　通过关系式 $E=k_\text{B}T$ 相联系　[11 604.5(4)K]

在 1 Gs (10^{-4}T) 磁场中:

- 电子回旋频率　$\nu_\text{c}=\omega_\text{c}/2\pi=-qB/2\pi m_\text{e}$
  $\simeq 2.8$ MHz　[$2.799\ 225(8)\times10^6$ Hz]
- 轨道拉莫尔频率 $\nu_\text{L}=\omega_\text{L}/2\pi=-\mu_\text{B}B/h=\nu_\text{c}/2$
  $\simeq 1.4$ MHz　[$1.399\ 612(4)\times10^6$ Hz]
  (根据定义, 它对应朗德 g 因子:$g=1$)

附注:

引入入射波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 往往是很方便的, 这个矢量指向入射方向即 Oz 轴的方向, 它的模为 k, 于是:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} \tag{B–40}$$

类似地, 具有与入射波矢相同的模 k 而方向由极角 θ 与 φ 来标识的矢量 $\boldsymbol{k}_d$ 则叫做 (θ,φ) 方向上的散射波矢:

$$\boldsymbol{k}_d = k\boldsymbol{u} \tag{B–41}$$

最后, $\boldsymbol{k}_d$ 与 $\boldsymbol{k}_i$ 之差叫做 (θ,φ) 方向上的转移波矢(图 8–6):

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k}_d - \boldsymbol{k}_i \tag{B–42}$$

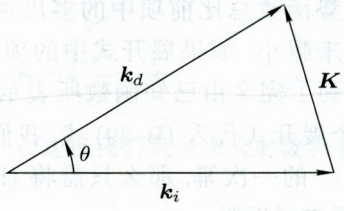


图 8–6 入射波矢 $\boldsymbol{k}_i$, 散射波矢 $\boldsymbol{k}_d$ 和转移波矢 $\boldsymbol{K}$.

4. 玻恩近似 [919]

a. 散射积分方程的近似解

考虑到 (B–40) 式, 我们可将散射积分方程写成下列形式:

$$v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} + \int \mathrm{d}^3r' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}') \tag{B–43}$$

下面试用迭代法来求此方程的解.

经过简单的符号变换 $(\boldsymbol{r}\Rightarrow\boldsymbol{r}';\boldsymbol{r}'\Rightarrow\boldsymbol{r}'')$, 我们有:

$$v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}') = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'} + \int \mathrm{d}^3r'' G_+(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')U(\boldsymbol{r}'')v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}'') \tag{B–44}$$

若将此式代入方程 (B–43), 便得到:

$$\begin{aligned} v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}) = {} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} + \int \mathrm{d}^3r' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'} \\ & + \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r'' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')G_+(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')U(\boldsymbol{r}'')v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}'') \end{aligned} \tag{B–45}$$

在 (B–45) 式的右端, 前两项是已知的, 只有第三项包含未知函数 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})$. 我们重复迭代: 在 (B–43) 式中将 $\boldsymbol{r}$ 变为 $\boldsymbol{r}''$, 将 $\boldsymbol{r}'$ 变为 $\boldsymbol{r}'''$, 这样就给出了 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}'')$, 再将它代入方程 (B–45) 就得到:

$$\begin{aligned} v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}) = {} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} + \int \mathrm{d}^3r' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'} \\ & + \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r'' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')G_+(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')U(\boldsymbol{r}'')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}''} \\ & + \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r'' \int \mathrm{d}^3r''' G_+(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')G_+(\boldsymbol{r}'-r'')U(\boldsymbol{r}'') \\ & \times G_+(\boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r}''')U(\boldsymbol{r}''')v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}''') \end{aligned} \tag{B–46}$$

其中的前三项都是已知的; 未知函数 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})$ 则被推后到第四项中去了.

逐步做下去, 我们便构成了散射定态波函数的所谓的玻恩展开. 注意, 在这个展开式中, 每项中的势函数总比前项中的多出现一次. 因此, 若势函数的值很小, 则相继各项将越来越小. 如果展开式中的项数足够多, 我们便可以略去右端的末项, 这样便得到了完全由已知函数所表示的 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})$.

[920] 若将 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})$ 的这个展开式代入 (B–39) 式, 我们便得到散射振幅的玻恩展开式. 特别地, 若只取 U 的一次幂, 那么只需将 (B–39) 式右端的 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r}')$ 换成 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'}$. 所得结果就是玻恩近似:

$$\begin{aligned} f_k^{(B)}(\theta,\varphi) &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}'}U(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'} \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_d-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}'}U(\boldsymbol{r}') \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}U(\boldsymbol{r}') \end{aligned} \tag{B–47}$$

其中的 $\boldsymbol{K}$ 是由 (B–42) 式所定义的转移波矢. 由此可见, 在玻恩近似中, 散射的有效截面非常简单地和势函数的傅里叶变换相联系; 实际上, 如果利用 (B–24) 式和 (B–6) 式, 则由 (B–47) 式可以得到:

$$\sigma_k^{(B)}(\theta,\varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{d}^3r \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{B–48}$$

按照图 8–6, 转移波矢 $\boldsymbol{K}$ 的方向和模同时依赖于 $\boldsymbol{k}_i$ 与 $\boldsymbol{k}_d$ 模 k 以及所要考虑的散射方向 (θ,φ). 因此, 对于固定的 θ 和 φ, 玻恩有效截面只随 k 而变, 也就是随入射束的能量而变; 同样地, 对于给定的能量, $\sigma^{(B)}$ 随 θ 和 φ 而变. 现在我们看到, 在玻恩近似的简单框架中, 研究微分有效截面随散射方向和入射能量的变化, 我们便有可能从实验上探索势场 $V(\boldsymbol{r})$.

附注:

如果我们令:

$$kr = \rho \tag{60}$$

[k 由公式 (10) 定义], 则径向方程 (4) 变为:

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right] R_l(\rho) = 0 \tag{61}$$

这就是 l 阶的球贝塞尔方程. 它有两个线性无关的解, 我们可以利用, 例如, 它们在原点处的行为来区别它们. 两者中的一个是球贝塞尔函数 $j_l(\rho)$, 它满足 (50) 式和 (55) 式. 我们可将另一个解选择为 "l 阶球诺依曼函数", 记作 $n_l(\rho)$, 它们满足:

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\sim} \frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \tag{62-a}$$

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} \frac{1}{\rho}\cos\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \tag{62-b}$$

3. 自由球面波和平面波之间的关系

我们知道 H_0 的本征态可以构成两个不同的基; 平面波 $v_{\boldsymbol{k}}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 是动量 $\boldsymbol{P}$ 的三个分量的本征函数; 自由球面波 $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{L}^2$ 和 L_z 的本征函数. 由于 $\boldsymbol{P}$ 不能和 $\boldsymbol{L}^2$ 及 L_z 对易, 所以这两个基是不同的.

一个基中的一个已给的函数当然可以在另一个基中展开. 例如, 我们可以把一个平面波 $v_{\boldsymbol{k}}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 表示为自由球面波的线性叠加. 为此, 我们在普通空间中固定一个矢量 $\boldsymbol{k}$. 由这个矢量所描述的平面波 $v_{\boldsymbol{k}}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 是 H_0 的本征函数, 属于本征值 $\hbar^2\boldsymbol{k}^2/2\mu$, 因此, 它的展开式只包含对应于这同一个能量值, 亦即对于

$$k = |\boldsymbol{k}| \tag{63}$$

的那些函数 $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\boldsymbol{r})$. 于是, 展开式将具有下列形式:

$$v_{\boldsymbol{k}}^{(0)}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m}(\boldsymbol{k})\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\boldsymbol{r}) \tag{64}$$

[948] 其中的自由指标 $\boldsymbol{k}$ 和 k 由 (63) 式所联系. 实际上, 利用球谐函数的性质 (参补充材料 $\mathrm{A_{VI}}$) 和球贝塞尔函数的性质, 不难证明:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \mathrm{i}^l \mathrm{Y}_l^{m*}(\theta_k,\varphi_k) j_l(kr)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$$

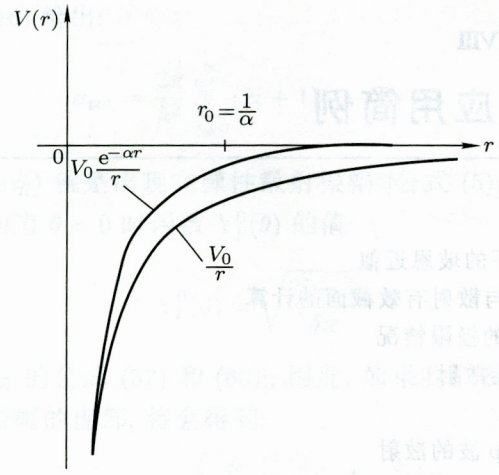


图 8–13 汤川势和库仑势. $\mathrm{e}^{-\alpha r}$ 这个因子使汤川势在 $r \gg r_0 = 1/\alpha$ (射程) 时非常迅速地趋近于零.

[958] a. 散射振幅和散射有效截面的计算

我们假设 $|V_0|$ 充分小, 以致玻恩近似 (第八章 §B–4) 保持有效. 根据第八章的公式 (B–47), 散射振幅 $f_k^{(B)}(\theta,\varphi)$ 可由下式给出:

$$f_k^{(B)}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3 r \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r} \tag{3}$$

其中的 $\boldsymbol{K}$ 是 (θ,φ) 方向上的转移动量, 由第八章 (B–42) 式所定义.

(3) 式包含着汤川势的傅里叶变换. 由于汤川势只依赖于变量 r, 我们很容易计算对角度的积分 (参看附录 I 的 §2–e), 从而可将散射振幅写成下列形式:

$$f_k^{(B)}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2\mu V_0}{\hbar}\frac{4\pi}{|\boldsymbol{K}|}\int_0^\infty r\mathrm{d}r \sin|\boldsymbol{K}|r\frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r} \tag{4}$$

于是, 经过简单计算后得到:

$$f_k^{(B)}(\theta,\varphi) = -\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}\frac{1}{\alpha^2+|\boldsymbol{K}|^2} \tag{5}$$

[959] 从图 8–6 可以看出:

$$|\boldsymbol{K}| = 2k\sin\frac{\theta}{2} \tag{6}$$

式中的 k 是入射波矢的模, θ 是散射角.

因而, 在玻恩近似中, 散射的微分有效截面可以写作:

$$\sigma^{(B)}(\theta) = \frac{4\mu^2 V_0^2}{\hbar^4}\frac{1}{[\alpha^2+4k^2\sin^2\theta/2]^2} \tag{7}$$

等等. 由于空间 $\mathscr{E}$ 中的所有右矢都是 $\boldsymbol{S}^2$ 的属于同一本征值的本征矢 [公式 (B–5)], 因此, 在观察算符的这些集合中, 可以删去 $\boldsymbol{S}^2$.

下面, 我们将特别选用这些 E.C.O.C. 中的第一个, 即 (C–1–a). 作为空间 $\mathscr{E}$ 中的基, 我们取空间 $\mathscr{E}_r$ 中的右矢 $|\boldsymbol{r}\rangle \equiv |x,y,z\rangle$ 与空间 $\mathscr{E}_s$ 中的右矢 $|\varepsilon\rangle$ 的张量积右矢

$$|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle \equiv |x,y,z,\varepsilon\rangle = |\boldsymbol{r}\rangle \otimes |\varepsilon\rangle \tag{C–2}$$

的集合, 式中的 x, y, z 是矢量 $\boldsymbol{r}$ 的分量, 可以从 $-\infty$ 变到 $+\infty$ 连续指标), 而 $\mathscr{E}$ 则为 $+$ 或 $-$ (离散指标). 按定义, $|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle$ 是 X, Y, Z, $\boldsymbol{S}^2$ 与 S_z 的共同本征矢, 即:

$$\begin{aligned}
X|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle &= x|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle \\
Y|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle &= y|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle \\
Z|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle &= z|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle \\
\boldsymbol{S}^2|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle \\
S_z|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle &= \varepsilon\frac{\hbar}{2}|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle
\end{aligned} \tag{C–3}$$

[975] 既然 X、Y、Z, $\boldsymbol{S}^2$ 与 S_z 构成一个 E.C.O.C. 则每一个右矢 $|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle$, 除常因子以外, 都是唯一的. 由于集合 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 和集合 $\{|+\rangle,|-\rangle\}$ 分别为 $\mathscr{E}_r$ 和 $\mathscr{E}_s$ 空间中的正交归一集, 故集合 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$ 也是 (广义) 正交归一的:

$$\langle \boldsymbol{r}',\varepsilon'|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle = \delta_{\varepsilon'\varepsilon}\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) \tag{C–4}$$

(按 ε' 和 ε 相同或不相同, $\delta_{\varepsilon'\varepsilon}$ 的值为 1 或 0). 这个集合还满足空间 $\mathscr{E}$ 中的闭合性关系式:

$$\sum_{\varepsilon}\int \mathrm{d}^3r|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\langle\boldsymbol{r},\varepsilon| = \int \mathrm{d}^3r|\boldsymbol{r},+\rangle\langle\boldsymbol{r},+| + \int \mathrm{d}^3r|\boldsymbol{r},-\rangle\langle\boldsymbol{r},-| = 1 \tag{C–5}$$

b. 表象 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$

α. 态矢量

空间 $\mathscr{E}$ 中的一个任意态 $|\psi\rangle$ 可以按基 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$ 展开, 为此, 只需利用闭合性关系式 (C–5):

$$|\psi\rangle = \sum_{\varepsilon}\int \mathrm{d}^3r|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\langle\boldsymbol{r},\varepsilon|\psi\rangle \tag{C–6}$$

因此, 矢量 $|\psi\rangle$ 在基 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$ 中可以用它的坐标集合来表示, 也就是用下列的数来表示:

$$\langle\boldsymbol{r},\varepsilon|\psi\rangle = \psi_\varepsilon(\boldsymbol{r}) \tag{C–7}$$

在属于空间 $\mathscr{E}$ 的矢量中, 有一些矢量是空间 $\mathscr{E}_{\boldsymbol{r}}$ 中的一个右矢和空间 $\mathscr{E}_s$ 中的一个右矢的张量积 (例如, 基矢量就属于这种情况). 如果我们所考虑的态矢量属于下列类型:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\chi\rangle \tag{C–16}$$

其中

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r \varphi(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r}\rangle \in \mathscr{E}_{\boldsymbol{r}} \\ |\chi\rangle &= c_+|+\rangle + c_-|-\rangle \in \mathscr{E}_s \end{aligned} \tag{C–17}$$

[977] 则与这个态矢量相联系的旋量便具有下列简单形式:

$$[\psi](\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} \varphi(\boldsymbol{r})c_+ \\ \varphi(\boldsymbol{r})c_- \end{pmatrix} = \varphi(\boldsymbol{r}) \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} \tag{C–18}$$

实际上, 在这种情况下, 按照空间 $\mathscr{E}$ 中的标量积的定义, 我们应有:

$$\psi_+(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}, +|\psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\varphi\rangle\langle +|\chi\rangle = \varphi(\boldsymbol{r})c_+ \tag{C–19–a}$$

$$\psi_-(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}, -|\psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\varphi\rangle\langle -|\chi\rangle = \varphi(\boldsymbol{r})c_- \tag{C–19–b}$$

从而, $|\psi\rangle$ 的模的平方由下式给出:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle\langle\chi|\chi\rangle = (|c_+|^2 + |c_-|^2)\int \mathrm{d}^3 r|\varphi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{C–20}$$

β. 算符

用 $|\psi'\rangle$ 表示线性算符 A 作用于空间 $\mathscr{E}$ 中的右矢 $|\psi\rangle$ 而得的右矢. 根据前一段的结果, $|\psi'\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 都可以表示为具有两个分量的旋量 $[\psi'](\boldsymbol{r})$ 和 $[\psi](\boldsymbol{r})$. 下面将要证明, 我们可以给算符 A 联系上一个 2×2 的矩阵 $[\![A]\!]$, 使得:

$$[\psi'](\boldsymbol{r}) = [\![A]\!][\psi](\boldsymbol{r}) \tag{C–21}$$

而它的矩阵元在一般情况下仍然是对变量 $\boldsymbol{r}$ 的微分算符.

(i) 自旋算符 这种运算最初是定义在 $\mathscr{E}_s$ 空间中的. 因此, 它们只对基矢 $|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle$ 中的指标 ε 起作用, 它们的矩阵形式则是我们在 §B 中曾经给出的形式. 在这里我们只考察一个例子, 例如算符 S_+ 的矩阵. 将这个算符作用在已按 (C–6) 式展开的矢量 $|\psi\rangle$ 上, 便得到如下的矢量 $|\psi'\rangle$:

$$|\psi'\rangle = \hbar \int \mathrm{d}^3 r\psi_-(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r},+\rangle \tag{C–22}$$

这是因为算符 S_+ 作用于任何右矢 $|\boldsymbol{r},+\rangle$, 结果都为零, 作用于右矢 $|\boldsymbol{r},-\rangle$ 则得 $\hbar|\boldsymbol{r},+\rangle$. 根据 (C–22) 式, 在基 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$ 中, $|\psi'\rangle$ 的分量为:

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r},+|\psi'\rangle &= \psi'_+(\boldsymbol{r}) = \hbar\psi_-(\boldsymbol{r})\\ \langle\boldsymbol{r},-|\psi'\rangle &= \psi'_-(\boldsymbol{r}) = 0\end{aligned} \tag{C–23}$$

因此, 表示 $|\psi'\rangle$ 的旋量为:

$$[\psi'](\boldsymbol{r}) = \hbar\begin{pmatrix}\psi_-(\boldsymbol{r})\\ 0\end{pmatrix} \tag{C–24}$$

这个结果正是用下列矩阵

$$[\![S_+]\!] = \frac{\hbar}{2}(\sigma_x + \mathrm{i}\sigma_y) = \hbar\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix} \tag{C–25}$$

与旋量 $[\psi](\boldsymbol{r})$ 作矩阵乘法所得的结果.

(ii) 轨道算符　与上述情况相反, 这种算符总是保持基矢 $|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle$ 中的指标 ε 不变; 作为 2×2 矩阵, 它们总是与单位矩阵成正比. 此外, 它们对旋量中依赖于 $\boldsymbol{r}$ 的函数的作用全同于它们对普通波函数的作用. 例如, 考察右矢 $|\psi'\rangle = X|\psi\rangle$ 和右矢 $|\psi''\rangle = P_x|\psi\rangle$. 在基 $\{|\boldsymbol{r},\varepsilon\rangle\}$ 中, 它们的分量分别为: [978]

$$\psi'_\varepsilon(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r},\varepsilon|X|\psi\rangle = x\psi_\varepsilon(\boldsymbol{r}) \tag{C–26–a}$$

$$\psi''_\varepsilon(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r},\varepsilon|P_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\psi_\varepsilon(\boldsymbol{r}) \tag{C–26–b}$$

因此, 用下面的 2×2 矩阵:

$$[\![X]\!] = \begin{pmatrix}x & 0\\ 0 & x\end{pmatrix} \tag{C–27–a}$$

$$[\![P_x]\!] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\begin{pmatrix}\dfrac{\partial}{\partial x} & 0\\ 0 & \dfrac{\partial}{\partial x}\end{pmatrix} \tag{C–27–b}$$

便可以从旋量 $[\psi](\boldsymbol{r})$ 得到旋量 $[\psi'](\boldsymbol{r})$ 和 $[\psi''](\boldsymbol{r})$.

(iii) 混合算符　在空间 $\mathscr{E}$ 中起作用的最普遍的算符, 若用矩阵来表示, 就是一个 2×2 矩阵, 它的元素是对变量 $\boldsymbol{r}$ 求导的微分算符. 例如:

$$[\![L_z, S_z]\!] = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\dfrac{\hbar}{\mathrm{i}}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} & 0\\ 0 & -\dfrac{\hbar}{\mathrm{i}}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\end{pmatrix} \tag{C–28}$$

[1004] 取定义式 (B–3) 的标量平方, 并注意 $\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2$ 可以对易, 我们便可得到算符 $\boldsymbol{S}^2$:

$$\boldsymbol{S}^2 = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)^2 = \boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{B–5}$$

标量积 $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ 可以通过算符 $S_{1\pm}, S_{1z}$ 和 $S_{2\pm}, S_{2z}$ 来表示; 实际上, 很容易证实:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 &= S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z} \\ &= \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z} \end{aligned} \tag{B–6}$$

注意, 由于 $\boldsymbol{S}_1$ 和 $\boldsymbol{S}_2$ 分别与 $\boldsymbol{S}_1^2$ 及 $\boldsymbol{S}_2^2$ 对易, 故 $\boldsymbol{S}$ 的三个分量也具有这样的性质; 特别地, $\boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 可以与 $\boldsymbol{S}_1^2$ 及 $\boldsymbol{S}_2^2$ 对易:

$$[S_z, \boldsymbol{S}_1^2] = [S_z, \boldsymbol{S}_2^2] = 0 \tag{B–7–a}$$

$$[\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{S}_1^2] = [\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{S}_2^2] = 0 \tag{B–7–b}$$

此外, S_z 显然与 S_{1z} 及 S_{2z} 对易:

$$[S_z, S_{1z}] = [S_z, S_{2z}] = 0 \tag{B–8}$$

但是, $\boldsymbol{S}^2$ 既不能与 S_{1z} 也不能与 S_{2z}对易. 实际上, 根据 (B–5) 式, 有:

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{S}^2, S_{1z}] &= [\boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2, S_{1z}] \\ &= 2[\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2, S_{1z}] \\ &= 2[S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}, S_{1z}] \\ &= 2\mathrm{i}\hbar(-S_{1y}S_{2x} + S_{1x}S_{2y}) \end{aligned} \tag{B–9}$$

[这里的计算类似于我们在 (A–17) 式和 (A–18) 式中所作的计算]. 当然, $\boldsymbol{S}^2$ 和 $\boldsymbol{S}_{2z}$ 的对易子正好和上式反号, 所以, $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ 和 $\boldsymbol{S}^2$ 对易.

c. 有待进行的基的变换

我们已经看到, (B–1) 式中的基是由下列 E.C.O.C.:

$$\{\boldsymbol{S}_1^2, \boldsymbol{S}_2^2, S_{1z}, S_{2z}\} \tag{B–10}$$

的共同本征矢构成的. 此外, 我们刚才证明过下列四个观察算符:

$$\boldsymbol{S}_1^2, \boldsymbol{S}_2^2, \boldsymbol{S}^2, S_z \tag{B–11}$$

互相对易. 在下面, 我们将会看到, 它们也构成一个 E.C.O.C. .

要将两个自旋 $\boldsymbol{S}_1$ 和 $\boldsymbol{S}_2$ 相加, 就是要构成算符集合 (B–11) 的共同本征矢的一个正交归一集合. 因 $\boldsymbol{S}^2$ 不能和 S_{1z} 及 S_{2z} 对易, 故这个集合将不同于

如果令

$$J = j_1 - j_2 + i \tag{C–40}$$

那么, 我们就很容易算出 (C–39) 式中的和:

$$\begin{aligned}\sum_{J=j_1-j_2}^{j_1+j_2}(2J+1) &= \sum_{i=0}^{2j_2}[2(j_1-j_2+i)+1] \\ &= [2(j_1-j_2)+1](2j_2+1)+2\frac{2j_2(2j_2+1)}{2} \\ &= (2j_2+1)(2j_1+1)\end{aligned} \tag{C–41}$$

[1018]

4. $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的共同本征矢

我们将 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的属于空间 $\mathscr{E}(j_1, j_2)$ 的共同本征矢记作 $|J, M\rangle$. 严格地说, 本来应该在这个记号中注明 j_1 和 j_2 的值, 但我们没有注明, 因为它们的值和矢量 (C–21–b) 中的相同, 而 $|J, M\rangle$ 不过是那些矢量的线性组合. 当然, 指标 J 和 M 的值与 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的本征值相联系:

$$\boldsymbol{J}^2|J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2|J, M\rangle \tag{C–42–a}$$

$$J_z|J, M\rangle = M\hbar|J, M\rangle \tag{C–42–b}$$

而矢量 $|J, M\rangle$, 正如空间 $\mathscr{E}(j_1, j_2)$ 中所有的这些矢量一样, 都是 $\boldsymbol{J}_1^2$ 和 $\boldsymbol{J}_2^2$ 的本征矢, 分别属于本征值 $j_1(j_1+1)\hbar^2$ 和 $j_2(j_2+1)\hbar^2$.

a. 两个自旋 1/2 的特例

首先, 我们说明怎样利用关于角动量的一般结论很简单地求出在 §B–3 中已经得到的矢量 $|S, M\rangle$ 的表示式, 而不必将表示 $\boldsymbol{S}^2$ 的矩阵对角化. 这里的方法, 经过推广, 即可在下面 (§4–6) 用来构成当 j_1 和 j_2 为任意数值时的矢量 $|J, M\rangle$.

α. 子空间 $\mathscr{E}(S=1)$

在态空间 $\mathscr{E} = \mathscr{E}(1/2, 1/2)$ 中, 右矢 $|+,+\rangle$ 是 S_z 的对应于 $M=1$ 的唯一的一个本征矢. 由于 $\boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 对易, 而且 $M=1$ 这个值是非简并的, 故右矢 $|+,+\rangle$ 一定也是 $\boldsymbol{S}^2$ 的本征矢 (参看第二章的 §D–3–a). 根据 §C–3–a 中的分析, S 的对应值只可能等于 1; 因此, 我们可以如此选择矢量 $|S=1, M=1\rangle$ 的相位, 使得:

$$|1,1\rangle = |+,+\rangle \tag{C–43}$$

§C–4–b 的结果表明, 系数 $|k_1,k_2;j_1,j_2;J,M\rangle$ 只有在:

$$M=m_1+m_2 \tag{C–67–a}$$

$$|j_1-j_2|\leqslant J\leqslant j_1+j_2 \tag{C–67–b}$$

时才不等于零; 这里的 J 和 j_1+j_2 以及 $|j_1-j_2|$ 属于同一类型 (整数或半整数). 条件 (C–67–b) 通常叫做"三角形法则": 长度等于 j_1,j_2 和 J 的三个线段, 应该构成一个三角形.

诸矢量 $|J,M\rangle$ 同样也构成 $\mathscr{E}(j_1,j_2)$ 空间中的一个正交归一基, 与 (C–66) 式相反的公式可以写作:

$$|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle=\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{|M=-J}^{J}|J,M\rangle\langle J,M|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle \tag{C–68}$$

此外, 因为所有的克莱布希–高登系数都已被选为实数, 故 (C–68) 式中的标量积应该满足:

$$\langle J,M|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle=\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle \tag{C–69}$$

[1024] 因此, 这些数仍然是克莱布希–高登系数, 通过它们可以将原基 $\{|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle\}$ 中的矢量表示为新基 $\{|J,M\rangle\}$ 中的矢量的线性组合.

克莱布希–高登系数具有一些很有意思的性质, 部分性质将放在补充材料 $\mathrm{B_X}$ 中去讨论.

参考文献和阅读建议

Messiah (1.17), 第 XIII 章, §V; Rose (2.19), 第 III 章. Edmonds (2.21), 第 3、6 章.

与群论的关系, Meijer 和 Bauer (2.18), 第 5 章, §5 和该章的附录 III; Bacry (10.31), 第 6 章; Wigner (2.23), 第 14、15 章.

矢量性球谐函数: Edmonds (2.21), §5–10; Jackson (7.5) 第 16 章; Berestetskii 等 (2.8), §§6、7; Akhiezer 和 Berestetskii (2.14), §4.

[1030] 其中的 $\boldsymbol{r}_1(r_1,\theta_1,\varphi_1)$ 和 $\boldsymbol{r}_2(r_2,\theta_2,\varphi_2)$ 标志两个粒子的位置. 由于径向函数与量子数 m_1 和 m_2 无关, 决定与右矢 $|J,M\rangle$ 相联系的波函数的那些线性组合就仅仅涉及角依赖性. 例如, 在表象 $\{|\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\rangle\}$ 中, 公式 (19) 可以写作:

$$\langle \boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2|0,0\rangle = R_{k_1,1}(r_1)R_{k_2,1}(r_2)\frac{1}{\sqrt{3}}[\mathrm{Y}_1^1(\theta_1,\varphi_1)\mathrm{Y}_1^{-1}(\theta_2,\varphi_2) - \mathrm{Y}_1^0(\theta_1,\varphi_1)\mathrm{Y}_1^0(\theta_2,\varphi_2) + \mathrm{Y}_1^{-1}(\theta_1,\varphi_1)\mathrm{Y}_1^1(\theta_2,\varphi_2)] \tag{21}$$

2. 轨道角动量 l (整数) 与自旋 1/2 的耦合

现在假设我们要耦合一个轨道角动量 ($j_1 =$ 整数 l) 和一个自旋 ($j_2 = 1/2$). 每当我们要研究自旋 1/2 的粒子 (诸如电子) 的总角动量时, 就会遇到这个问题.

在这里我们所要考虑的空间 $\mathscr{E}(l,1/2)$ 的维数是 $2(2l+1)$. 在此空间中, 我们知道一个基①:

$$\{|l,1/2;m,\varepsilon\rangle\} \quad \text{其中 } m=l,l-1,\cdots,-l \text{ 且 } \varepsilon=\pm \tag{22}$$

这是由观察算符 $\boldsymbol{L}^2,\boldsymbol{S}^2,L_z$ 和 S_z 构成的, $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 就是待研究的轨道角动量和自旋. 用 $\boldsymbol{J}$ 表示体系的总角动量:

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S} \tag{23}$$

现在我们要构成 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的本征矢 $|J,M\rangle$.

首先, 我们注意, 若 l 为零, 则问题的解就是明显的; 这时很容易证实矢量 $|0,1/2;0,\varepsilon\rangle$ 就是 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的本征矢, 属于诸如 $J=1/2, M=\varepsilon/2$ 这样的本征值; 另一方面, 若 l 不为零, 则 J 有两个可能的值

$$J = l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2} \tag{24}$$

a. 子空间 $\mathscr{E}(J=l+1/2)$

应用第十章中的普遍方法, 就可以求出张成子空间 $\mathscr{E}(J=l+1/2)$ 的 $(2l+2)$ 个矢量 $|J,M\rangle$. 首先, 我们有:

$$\left|l+\frac{1}{2},l+\frac{1}{2}\right\rangle = \left|l,\frac{1}{2};l,+\right\rangle \tag{25}$$

[1031] 通过算符 J_-(②)的作用, 可以得到 $\left|l+\frac{1}{2},l-\frac{1}{2}\right\rangle$:

① 如果要严格符合于第十章的符号, 我们应该在基右矢中写明 $\pm 1/2$ 而不是写 ε; 但是在第四章和第九章中, 我们曾经约定在自旋态空间中, 用 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 表示 S_z 的本征矢.

② 为了更容易求得下列诸式中的系数值, 我们可以利用关系式: $j(j+1)-m(m-1)=(j+m)(j-m+1)$.

与上面相似, 若将算符 $J_+ = J_{1+} + J_{2+}$ 作用于 (1) 式, 便得到:

$$\begin{aligned}&\sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M+1\rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}\langle j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 | J, M\rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}\langle j_1, j_2; m_1, m_2 - 1 | J, M\rangle \end{aligned} \tag{14}$$

(若 $M = J$, 此式的左端为零); (13) 式和 (14) 式就是克莱布希–高登系数之间的递推关系式.

[1039]

2. 关于相位的惯例. 克莱布希–高登系数的实数性

正如我们在上面所看到的, (12) 式确定了与 J 的同一个值相联系的诸右矢 $|J, M\rangle$ 的相对相位; 为了完全确定 (1) 式中的克莱布希–高登系数, 我们只须选定诸右矢 $|J, J\rangle$ 的相位. 为此目的, 我们先研究系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, J\rangle$ 的几个性质.

a. 系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, J\rangle$; 右矢 $|J, J\rangle$ 的相位

在系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, J\rangle$ 中, m_1 的极大值为 $m_1 = j_1$; 根据选择定则 (2), m_2 的值就等于 $J - j_1$ [按 (3–b) 式, 它的模甚小于 j_2]. 若 m_1 从它的极大值 j_1 开始每次减小一个单位, 则 m_2 就增大, 一直增到它的极大值 $m_2 = j_2$ [于是 m_1 的值等于 $J - j_2$, 根据 (3–c) 式, 它的模甚小于 j_1]. 因此, 我们可以料想到共有 $(j_1 + j_2 - J + 1)$ 个非零的克莱布希–高登系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, J\rangle$, 我们将证明这些系数中的每一个实际上都永远不为零.

在 (14) 式中, 令 $M = J$, 则有:

$$\langle j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 | J, J\rangle = -\sqrt{\frac{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}}\langle j_1, j_2; m_1, m_2 - 1 | J, J\rangle \tag{15}$$

满足定则

只要此式中的克莱布希–高登系数 (4–b) 和 (4–c), 则右端的根式将永远不为零, 也不为无穷大. 因此, (15) 式表明, 如果系数 $\langle j_1, j_2; j_1, J - j_1 | J, J\rangle$ 等于零, 则系数 $\langle j_1, j_2; j_1 - 1, J - j_1 + 1 | J, J\rangle$ 也等于零; 逐步类推, 所有的系数 $\langle j_1, j_2; m_1, J - m_1 | J, J\rangle$ 都将如此. 但这是不可能的, 这是因为已经归一化的右矢 $|J, J\rangle$ 不可能为零. 由此可见, 所有的系数 $\langle j_1, j_2; m_1, J - m_1 | J, J\rangle$ (其中的 $j_1 \geqslant m_1 \geqslant J - j_2$) 都不等于零.

特别地, 系数 $\langle j_1, j_2; j_1, J - j_1 | J, J\rangle$ (其中 m_1 取其极大值) 不等于零. 为了确定右矢 $|J, J\rangle$ 的相位, 我们规定此系数满足下列条件:

$$\langle j_1, j_2; j_1, J - j_1 | J, J\rangle \quad \text{为正实数} \tag{16}$$

于是从 (15) 式递推下去便知道所有的系数 $\langle j_1, j_2; m_1, J - m_1 | J, J\rangle$ 都是实数 [它们的符号是 $(-1)^{j_1 - m_1}$].

附注:

我们为右矢 $|J,J\rangle$ 规定的相位惯例对于 $\boldsymbol{J}_1$, $\boldsymbol{J}_2$ 这两个角动量来说是不对称的. 事实上, 这个惯例依赖于量子数 j_1 和 j_2 在克莱布希–高登系数中的顺序. 我们若将 j_1 和 j_2 交换一下, 则右矢 $|J,J\rangle$ 的相位将决定于下列条件:

$$\langle j_2,j_1;j_2,J-j_2|J,J\rangle \quad \text{为正实数} \tag{17}$$

可以预先指出, 这个条件和 (16) 式并不等价 [即由 (16) 式和 (17) 式确定的右矢 $|J,J\rangle$ 的相位可能是不相同的]. 在 §3–b 中, 我们再回到这个问题上来.

b. 其他的克莱布希–高登系数 [1040]

利用关系式 (13) 我们可以将所有的系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,J-2\rangle$ 通过 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,J\rangle$ 来表示, 然后再表示出系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,J-2\rangle,\cdots\cdots$. 从这个不含任何虚数的关系式, 可以推知所有的克莱布希–高登系数都是实数:

$$\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle^*=\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle \tag{18–a}$$

此式又可以写作:

$$\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle=\langle J,M|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle \tag{18–b}$$

但是, 若 $M\neq J$, 则系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle$ 的符号并无简单的规律可循.

3. 几个有用的关系式

在这一节里, 我们要给出一些有用的关系式, 它们是 §1 中那些关系式的补充. 为了建立这些关系式, 我们先研究某些特殊的克莱布希–高登系数的符号.

a. 某些系数的符号

α. 系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|j_1+j_2,M\rangle$

惯例 (16) 使得系数 $\langle j_1,j_2;j_1,j_2|j_1+j_2,j_1+j_2\rangle$ 为正实数, 而其值为 1 (参看第十章的 §C–4–b–α). 在 (13) 式中, 令 $M=J=j_1+j_2$, 我们就可以看出系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|j_1+j_2,j_1+j_2-1\rangle$ 都是正的; 递推下去, 就不难建立下列不等式:

$$\langle j_1,j_2;m_1,m_2|j_1+j_2,M\rangle\geqslant 0 \tag{19}$$

β. m_1 取极大值的那些系数

现在考虑系数 $\langle j_1,j_2;m_1,m_2|J,M\rangle$. 我们知道 m_1 的极大值为 $m_1=j_1$; 这时便有 $m_2=M-j_1$, 从 (4–c) 式看来, 只当 $M-j_1\geqslant -j_2$ 时, 也就是当

$$M\geqslant j_1-j_2 \tag{20}$$

零; 因此, 乘积 $\mathrm{Y}_{l_1}^{m_1}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_2}^{m_2}(\Omega)$ 只能分解成阶数为

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 2, l_1 + l_2 - 4, \cdots, |l_1 - l_2| \tag{22}$$

的那些球谐函数. 于是在 (21) 式中, 右端展开式中所有项的宇称 $(-1)^l$ 便正好等于左端的乘积的宇称 $(-1)^{l_1+l_2}$.

我们可以利用球谐函数的加法公式来计算下列积分:

$$I = \int \mathrm{Y}_{l_1}^{m_1}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_2}^{m_2}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_3}^{m_3}(\Omega)\mathrm{d}\Omega \tag{23}$$

若将 (21) 式代入 (23) 式, 则我们遇到的实际上将是下列形式的积分:

$$K(l, m; l_3, m_3) = \int \mathrm{Y}_{l}^{m}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_3}^{m_3}(\Omega)\mathrm{d}\Omega \tag{24}$$

注意到球谐函数的复共轭关系式和它们的正交关系式 [参看补充材料 $\mathrm{A_{VI}}$ 的 (55) 式及 (45) 式], 上面的积分等于

$$K(l, m; l_3, m_3) = (-1)^m \delta_{ll_3}\delta_{m,-m_3} \tag{25}$$

于是 I 的值为:

$$\int \mathrm{Y}_{l_1}^{m_1}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_2}^{m_2}(\Omega)\mathrm{Y}_{l_3}^{m_3}(\Omega)\mathrm{d}\Omega = (-1)^{m_3}\sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \times \langle l_1, l_2; 0, 0|l_3, 0\rangle\langle l_1, l_2; m_1, m_2|l_3, -m_3\rangle \tag{26}$$

由此可见, 只在下列情况下, 这个积分才等于零:

(i) $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ (这是可以直接预见到的, 因为在 (23) 式中对于 φ 的积分为 $\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m_1+m_2+m_3)\varphi} = \delta_{0,m_1+m_2+m_3}$.

(ii) 长度为 l_1, l_2 和 l_3 的三个线段构成一个三角形.

(iii) $l_1 + l_2 - l_3$ 为偶数 (为了使 $\langle l_1, l_2; 0, 0|l_3, 0\rangle$ 不等于零, 这个条件是必需的), 这相当于说, 三个球谐函数 $\mathrm{Y}_{l_1}^{m_1}, \mathrm{Y}_{l_2}^{m_2}$ 与 $\mathrm{Y}_{l_3}^{m_3}$ 的乘积是一个偶函数 (为了使这个乘积沿空间一切方向的积分都不等于零, 这个条件是必需的).

实际上 (26) 式是一个更普遍的定理, 即所谓的维格纳–埃克特定理, 在球谐函数这一特殊情况下的表示式.

b. 在子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 中 $\boldsymbol{J}$ 与 $\boldsymbol{V}$ 的矩阵元之间的比例关系

α. V_+ 和 V_- 的矩阵元

我们知道对易子 (8–a) 在左矢 $\langle k,j,m+2|$ 与右矢 $|k,j,m\rangle$ 之间的矩阵元等于零, 即有:

$$\langle k,j,m+2|J_+V_+|k,j,m\rangle=\langle k,j,m+2|V_+J_+|k,j,m\rangle \tag{12}$$

在此式的两端, 在算符 J_+ 与 V_+ 之间, 插入封闭性关系式:

$$\sum_{k',j',m'}|k',j',m'\rangle\langle k',j',m'|=1 \tag{13}$$

这样一来, 就出现了 J_+ 的矩阵元 $\langle k,j,m|J_+|k',j',m'\rangle$, 根据标准基 $\{|k,j,m\rangle\}$ 的结构, 只当 $k=k',j=j'$ 和 $m=m'+1$ 时, 这些矩阵元才不等于零. 在这种情况下, 对 k',j' 及 m' 求和实际上已没有意义, 故可将 (12) 式写作:

$$\begin{aligned}&\langle k,j,m+2|J_+|k,j,m+1\rangle\langle k,j,m+1|V_+|k,j,m\rangle\\=&\langle k,j,m+2|V_+|k,j,m+1\rangle\langle k,j,m+1|J_+|k,j,m\rangle\end{aligned} \tag{14}$$

也就是说:

$$\frac{\langle k,j,m+1|V_+|k,j,m\rangle}{\langle k,j,m+1|J_+|k,j,m\rangle}=\frac{\langle k,j,m+2|V_+|k,j,m+1\rangle}{\langle k,j,m+2|J_+|k,j,m+1\rangle} \tag{15}$$

(只要出现在此式中的左矢和右矢都存在, 也就是说, 只要 $j-2\geqslant m\geqslant -j$, 我们立即可以证明, 任何一个分母都不会等于零). 已得的等式在 $m=-j,-j+1,\cdots j-2$ 的条件下成为: [1052]

$$\begin{aligned}\frac{\langle k,j,-j+1|V_+|k,j,-j\rangle}{\langle k,j,-j+1|J_+|k,j,-j\rangle}&=\frac{\langle k,j,-j+2|V_+|k,j,-j+1\rangle}{\langle k,j,-j+2|J_+|k,j,-j+1\rangle}=\cdots\\&=\frac{\langle k,j,m+1|V_+|k,j,m\rangle}{\langle k,j,m+1|J_+|k,j,m\rangle}=\cdots\\&=\frac{\langle k,j,j|V_+|k,j,j-1\rangle}{\langle k,j,j|J_+|k,j,j-1\rangle}\end{aligned} \tag{16}$$

若用 $\alpha_+(k,j)$ 表示这些比式的公共值, 则得:

$$\langle k,j,m+1|V_+|k,j,m\rangle=\alpha_+(k,j)\langle k,j,m+1|J_+|k,j,m\rangle \tag{17}$$

其中 $\alpha_+(k,j)$ 依赖于 k 和 j, 但不依赖于 m.

另一方面, 选择定则 (11–b) 提示我们: 如果 $\Delta m=m-m'\neq+1$, 则所有的矩阵元 $\langle k,j,m|V_+|k,j,m'\rangle$ 和 $\langle k,j,m|J_+|k,j,m'\rangle$ 都等于零. 因此, 不论 m 和 m' 的值如何, 恒有:

$$\langle k,j,m|V_+|k,j,m'\rangle=\alpha_+(k,j)\langle k,j,m|J_+|k,j,m'\rangle \tag{18–a}$$

这个结果通常叫做 “投影定理”: 不论所研究的物理体系如何, 只要我们感兴趣的仅仅是属于同一子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 的那些态, 那么, 我们可以认为所有的矢量算符都正比于 $\boldsymbol{J}$.

对这个性质, 我们可以给它一个经典物理的解释如下: 如果 $\boldsymbol{j}$ 是任何一个孤立的物理体系的总角动量, 则该体系的所有物理量都围绕着 $\boldsymbol{J}$ 旋转, 而这个矢量是恒定的 (参看图 10 – 4); 特别地, 对于矢量 $\boldsymbol{v}$, 就其对时间的平均值而言, 只存在它在 $\boldsymbol{j}$ 方向的投影 $\boldsymbol{v}_{//}$, 即只存在一个平行于 $\boldsymbol{j}$ 的矢量, 它由下式给出:

$$\boldsymbol{v}_{//}=\frac{\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{j}^2}\boldsymbol{j} \tag{31}$$

这个公式和 (30) 式非常相似.

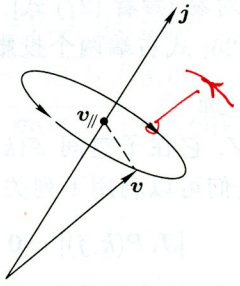


图 10–4 投影定理的经典解释: 矢量 $\boldsymbol{v}$ 非常迅速地围绕着总角动量 $\boldsymbol{j}$ 旋转, 因此, 我们只需考虑它的静态分量 $\boldsymbol{v}_{//}$.

[1055] **附注:**

(i) 我们不可能从 (30) 式推出, 在总的态空间 [所有子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 的直和] 中, $\boldsymbol{V}$ 也与 $\boldsymbol{J}$ 成比例. 实际上, 我们必须注意, 比例常数 $\alpha(k,j)$ (或 $\langle\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{V}\rangle_{k,j}$) 依赖于被选定的子空间 $\mathscr{E}(k,j)$. 此外, 一个任意的矢量算符 $\boldsymbol{V}$ 在属于互异子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 的右矢之间可以具有非零矩阵元, 而 $\boldsymbol{J}$ 的对应矩阵元则永远为零.

(ii) 考虑另一个矢量算符 $\boldsymbol{W}$. 它在子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 内的限制算符正比于 $\boldsymbol{J}$, 因而也正比于 $\boldsymbol{V}$ 的限制算符. 因此, 在一个子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 内, 所有的矢量算符都是成正比的.

但是, 为了计算 $\boldsymbol{V}$ 与 $\boldsymbol{W}$ 之间的比例系数, 我们不能满足于在 (30) 式中用 $\boldsymbol{W}$ 去代替 $\boldsymbol{J}$, 这种做法给出的系数将是 $\langle\boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{W}\rangle_{k,j}/\langle\boldsymbol{W}^2\rangle_{k,j}$. 这是因为, 在导出 (30) 式的证明中, 我们曾在 (28) 式中利用了 $\boldsymbol{J}$ 和 $P(k,j)$ 的对易性, 这对于 $\boldsymbol{W}$ 来说, 一般并不成立. 为了正确地算出这个比例系数, 应该写出在子空间 $\mathscr{E}(k,j)$ 内的下列关系式:

$$\boldsymbol{W}=\frac{\langle\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{W}\rangle_{k,j}}{\langle\boldsymbol{J}^2\rangle_{k,j}}\boldsymbol{J} \tag{32}$$

考虑到 (30) 式, 便可由此得到:

$$\boldsymbol{V}=\frac{\langle \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{V}\rangle_{k,j}}{\langle \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{W}\rangle_{k,j}}\boldsymbol{W} \tag{33}$$

3. 应用: 一个原子能级的朗德因子 g_J 的计算

在这一节里, 我们需要用维格纳–埃克特定理来计算磁场 $\boldsymbol{B}$ 对一个原子的诸能级的影响. 我们将会看到这个定理大大简化了计算, 并可使我们普遍地预见到, 由于磁场消除了简并, 将会出现等间隔 (限于 $\boldsymbol{B}$ 的一次幂) 能级; 这些能级之间的能量间隔正比于 $\boldsymbol{B}$ 和一个常量 g_J (朗德因子), 这就是我们要计算的量.

设 $\boldsymbol{L}$ 为一个原子中诸电子的总轨道角动量 (即各个电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}_i$ 的总和), $\boldsymbol{S}$ 为总的自旋角动量 (即各个电子的自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 的总和). 原子的总的内部角动量 (设核的自旋等于零) 为: [1056]

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S} \tag{34}$$

我们用 H_0 表示没有磁场时原子的哈密顿算符; H_0 可以和 $\boldsymbol{J}$ 对易①. 假设 $H_0, \boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 构成一个 E.C.O.C. 用 $|E_0, L, S, J, M\rangle$ 表示它们的共同本征矢, 它对应于各算符的本征值 $E_0, L(L+1)\hbar^2, S(S+1)\hbar^2, J(J+1)\hbar^2$ 和 $M\hbar$.

这个假设对于某几类轻原子来说是符合实际的, 在这些原子中角动量的耦合属于 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 耦合 (参看补充材料 $\mathrm{B_{XIV}}$). 但是就属于其他耦合类型的原子而言 (例如, 除氦以外的稀有气体), 情况就不同了; 我们仍可以进行以维格纳–埃克特定理为根据的、与这里所讲的算法相似的计算, 而且物理概念的实质仍然是一样的. 为简单起见, 下面我们只考虑这种情况: L 和 S 对于待研究的原子能级来说是好量子数.

a. 旋转的简并性; 多重态

我们考虑右矢 $J_\pm|E_0, L, S, J, M\rangle$. 根据上面的假设, $J_\pm$ 和 H_0 对易; 因此, $J_\pm|E_0, L, S, J, M\rangle$ 是 H_0 的本征矢, 属于本征值 E_0. 此外, 根据角动量的一般性质和角动量的耦合, 我们有:

$$J_\pm|E_0, L, S, J, M\rangle=\hbar\sqrt{J(J+1)-M(M\pm1)}\,|E_0, L, S, J, M\pm1\rangle \tag{35}$$

这个等式表明, 我们可以从态 $|E_0, L, S, J, M\rangle$ 开始构成能量相同的其他态, 即满足 $-J\leqslant M\leqslant J$ 的那些态. 由此可见本征值 E_0 一定至少是 $(2J+1)$ 重

① 这个一般性质得自下述事实: 当所有电子围绕通过原点 (不动的核所在处) 的轴线旋转时, 原子的能量具有不变性; 因 H_0 具有旋转不变性, 故它和 $\boldsymbol{J}$ 对易 (H_0 是一个标量算符, 参看补充材料 $\mathrm{B_{VI}}$ 的 §5–b).

b. 多极算符的物理意义

α. 算符 Q_0^0; 体系的总电荷

由于 Y_0^0 是一个常数 ($\mathrm{Y}_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$), 由定义式 (15) 可以推出:

$$\mathscr{Q}_0^0 = \sum_{n=1}^{N} q_n \tag{18}$$

可见算符 Q_0^0 实际上是一个常量, 等于体系的总电荷. [1062]

于是, 展开式 (14) 的第一项近似地给出了, 在全体粒子都位于原点 O 处的假设下, 体系与势场 $U(\boldsymbol{r})$ 耦合的能量; 显然, 在可以和诸粒子到 O 点的距离相比拟的一段距离上 (如果体系 $\mathscr{S}$ 的中心在 O 点, 则这段距离接近于 $\mathscr{S}$ 的线度), 如果 $U(\boldsymbol{r})$ 的相对变化很小, 那么, 我们取第一项就可以得到较好的近似. 此外, 还有一个特殊情况, 即展开式 (14) 严格地只有第一项, 也就是 $U(\boldsymbol{r})$ 为均匀势场的情况, 这时与 $\boldsymbol{r}$ 无关的 $U(\boldsymbol{r})$ 正比于 $l = 0$ 的球谐函数.

β. 算符 Q_1^m; 电偶极矩

根据 (15) 式及球谐函数 Y_1^m 的表示式 [参看补充材料 $\mathrm{A_{VI}}$ 的 (32) 式], 我们有:

$$\begin{cases} \mathscr{Q}_1^1 = -\dfrac{1}{\sqrt{2}} \sum\limits_n q_n (x_n + \mathrm{i}y_n) \\ \mathscr{Q}_1^0 = \sum\limits_n q_n z_n \\ \mathscr{Q}_1^{-1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \sum\limits_n q_n (x_n - \mathrm{i}y_n) \end{cases} \tag{19}$$

这三个量可以看作是一个矢量在三个矢量 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_0$ 和 $\boldsymbol{e}_{-1}$ 组成的复基中的分量:

$$\mathscr{D} = -\mathscr{Q}_1^{-1}\boldsymbol{e}_1 + \mathscr{Q}_1^0\boldsymbol{e}_0 - \mathscr{Q}_1^1\boldsymbol{e}_{-1} \tag{20}$$

其中

$$\boldsymbol{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y); \quad \boldsymbol{e}_0 = \boldsymbol{e}_z; \quad \boldsymbol{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{e}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \tag{21}$$

(式中的 $\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z$ 是 Ox, Oy 与 Oz 轴上的单位矢); 于是, 这个矢量 $\mathscr{D}$ 在坐标系 $Oxyz$ 中的分量是:

$$\begin{aligned} \mathscr{Q}_1^x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathscr{Q}_1^{-1} - \mathscr{Q}_1^1] = \sum_n q_n x_n \\ \mathscr{Q}_1^y &= \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}[\mathscr{Q}_1^{-1} + \mathscr{Q}_1^1] = \sum_n q_n y_n \\ \mathscr{Q}_1^z &= \mathscr{Q}_1^0 = \sum_n q_n z_n \end{aligned} \tag{22}$$

我们可以看出, 它们是体系 $\mathscr{S}$ 对于原点 O 的总的电偶极矩:

$$\mathscr{D} = \sum_{n=1}^{N} q_n \boldsymbol{r}_n \tag{23}$$

[1063] 的三个分量. 从而, 诸算符 Q_1^m 实际上就是电偶极矩 $\boldsymbol{D} = \sum_n q_n \boldsymbol{R}_n$ 的诸分量.

利用 (19) 式, 我们还可将展开式 (14) 中的 $l = 1$ 的项写成下列形式:

$$\begin{aligned} \sum_{m=-1}^{+1} c_{1,m} \mathscr{Q}_1^m = & -\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,1} - c_{1,-1}) \sum_n q_n x_n \\ & -\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(c_{1,1} + c_{1,-1}) \sum_n q_n y_n + c_{1,0} \sum_n q_n z_n \end{aligned} \tag{24}$$

但是, 出现在此式中的系数 $c_{1,m}$ 的那些组合正好就是势函数 $U(\boldsymbol{r})$ 的梯度在 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$ 处的诸分量. 实际上, 如果取 $U(\boldsymbol{r})$ 的展开式 (8) 的梯度, 则 $l = 0$ 的项 (一个常数项) 消失了; 至于 $l = 1$ 的项, 我们可将它写成与 (24) 式相似的形式, 结果得到:

$$[\nabla U(\boldsymbol{r})]_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,1} - c_{1,-1})\boldsymbol{e}_x - \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(c_{1,1} + c_{1,-1})\boldsymbol{e}_y + c_{1,0}\boldsymbol{e}_z \tag{25}$$

至于 (8) 式中的 $l > 1$ 的那些项, 它们都是 x, y, z 的高于一次的多项式 [参看下面的 γ 段和 δ 段], 故对 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$ 处的梯度并无贡献. 于是, 考虑到 (23) 式和 (25) 式, 我们可将展开式 (14) 中的 $l = 1$ 的项写作:

$$\left(\sum_{n=1}^{N} q_n \boldsymbol{r}_n\right) \cdot (\nabla U)_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0}} = -\mathscr{D} \cdot \mathscr{E}(\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}) \tag{26}$$

其中

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{r}) = -\nabla U(\boldsymbol{r}) \tag{27}$$

是点 $\boldsymbol{r}$ 处的电场. 这样一来, 在 (26) 式中, 我们又得到了一个电偶极子与电场 $\mathscr{E}$ 耦合的能量的众所周知的表示式.

附注:

(i) 在物理学中, 我们常常遇到总电荷为零的体系 (例如原子就是这样的体系); 这时 $\mathscr{Q}_0^0$ 等于零, 而出现在展开式 (14) 中的第一个多极算符就是电偶极矩. 通常, 我们可以在这个展开式中只保留 $l = 1$ 的那些项 [这样就得到 (26) 式], 这是因为 $l \geqslant 2$ 的那些项往往非常小 (例如, 在可以和粒子到原点的距离相比拟的距离上, 如果电场变化很小, 情况就是这样; 此

$$\mathscr{M}_2 = -a\mathscr{J}_2 \times \mathscr{J}_1 \tag{6–b}$$

因而有:

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{J}_1}{\mathrm{d}t} = -a\mathscr{J}_1 \times \mathscr{J}_2 \tag{7–a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{J}_2}{\mathrm{d}t} = -a\mathscr{J}_2 \times \mathscr{J}_1 \tag{7–b}$$

b. $\mathscr{J}_1$ 和 $\mathscr{J}_2$ 的运动 [1074]

将 (7–a) 与 (7–b) 两式相加, 我们便得到:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathscr{J}_1 + \mathscr{J}_2) = \mathbf{0} \tag{8}$$

此式明确表示总角动量 $\mathscr{J}_1 + \mathscr{J}_2$ 是一个运动常量. 此外, 从 (7–a) 式与 (7–b) 式很容易导出:

$$\mathscr{J}_1 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\mathscr{J}_1}{\mathrm{d}t}\right) = \mathscr{J}_2 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\mathscr{J}_2}{\mathrm{d}t}\right) = 0 \tag{9}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathscr{J}_1 = a\mathscr{J}_2 \times \mathscr{J}_1 = a(\mathscr{J} - \mathscr{J}_1) \times \mathscr{J}_1 = a\mathscr{J} \times \mathscr{J}_1 \tag{10}$$

由此可见, $\mathscr{J}_1$ 与 $\mathscr{J}_2$ 之间的夹角 θ, 和 $\mathscr{J}_1$ 与 $\mathscr{J}_2$ 的模一样, 都不随时间变化. 最后, 有:

$$\mathscr{J}_1 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathscr{J}_2\right) + \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathscr{J}_1\right) \cdot \mathscr{J}_2 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathscr{J}_1 \cdot \mathscr{J}_2) = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathscr{J}_1 = a\mathscr{J}_2 \times \mathscr{J}_1 = a(\mathscr{J} - \mathscr{J}_1) \times \mathscr{J}_1 = a\mathscr{J} \times \mathscr{J}_1 \tag{11}$$

由于 $\mathscr{J} = \mathscr{J}_1 + \mathscr{J}_2$ 是不变的, 上式表明 $\mathscr{J}_1$ 是围绕着 $\mathscr{J}$ 以角速度 $a|\mathscr{J}|$ 而进动的 (图10–8).

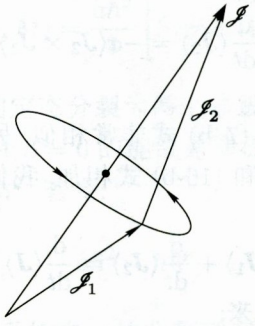


图 10–8　在耦合 $\mathscr{W} = a\mathscr{J}_1 \cdot \mathscr{J}_2$ 的影响下, 角动量 $\mathscr{J}_1$ 和 $\mathscr{J}_2$ 围绕着它们的和 $\mathscr{J}$ (一个运动常量) 而进动.

因此, 在耦合的影响下, $\mathscr{J}_1$ 和 $\mathscr{J}_2$ 围绕着它们的和 $\mathscr{J}$ 而进动, 角速度正比于 $|\mathscr{J}|$ 和耦合常数 a.

3. 两个自旋 1/2 的特例

采用一个量子体系的哈密顿算符的本征态所构成的基, 我们就很容易计算该体系的演变. 因此, 我们先来确定两个自旋的体系的定态.

a. 两个自旋的体系的定态 [1076]

总自旋为:

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2 \tag{19}$$

取此式两端的平方, 便有:

$$\boldsymbol{S}^2 = \boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{20}$$

利用这个关系式, 我们可将 W 写成下列形式:

$$W = a\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{a}{2}[\boldsymbol{S}^2 - \boldsymbol{S}_1^2 - \boldsymbol{S}_2^2] = \frac{a}{2}\left[\boldsymbol{S}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right] \tag{21}$$

(态空间的所有矢量都是 $\boldsymbol{S}_1^2$ 算符和 $\boldsymbol{S}_2^2$ 算符的本征矢, 属于本征值 $3\hbar^2/4$).

没有耦合时, 体系的哈密顿算符 H_0 在 $\boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 的本征态构成的基 $\{|S,M\rangle\}(S = 0$ 或 $1, -S \leqslant M \leqslant +S)$ 中, 是对角的; 在 S_{1z} 和 S_{2z} 的本征态构成的基 $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\}(\varepsilon_1 = \pm, \varepsilon_2 = \pm)$ 中, 也是对角的. 不同的矢量 $|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle$ 或 $|S,M\rangle$ 都是 H_0 的本征矢, 属于同一本征值; 我们将取这个值作为能量的零点.

考虑到耦合 W 的时候, 我们从公式 (21) 可以看出, 总哈密顿算符 $H = H_0 + W$ 在基 $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\}$ 中不再是对角的. 但是, 我们可以写出:

$$(H_0 + W)|S,M\rangle = \frac{a\hbar^2}{2}\left[S(S+1) - \frac{3}{2}\right]|S,M\rangle \tag{22}$$

由此可见, 两个自旋的体系的定态分裂为两个能级 (图 10–9); $S = 1$ 的能级是三重简并的, 能量值 $E_1 = a\hbar^2/4$; $S = 0$ 的能级是非简并的, 能量值 $E_0 = -3a\hbar^2/4$. [1077]
此两能级之间的间隔等于 $a\hbar^2$. 若令:

$$a\hbar^2 = \hbar\Omega \tag{23}$$

则 $\Omega/2\pi$ 就是两个自旋的体系的唯一的非零玻尔频率.

b. $\langle \boldsymbol{S}_1\rangle(t)$ 的计算

为了考察 $\langle \boldsymbol{S}_1\rangle(t)$ 的运动, 我们首先应该在定态构成的基 $\{|SM\rangle\}$ 中计算表示算符 S_{1x}, S_{1y} 和 S_{1z} (或更简单一些 S_{1z} 和 $S_{1+} = S_{1x} + \mathrm{i}S_{1y}$) 的矩阵. 第十章的 (B–22) 式和 (B–23) 式给出了将右矢 $|S,M\rangle$ 在基 $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\}$ 中展开的表示

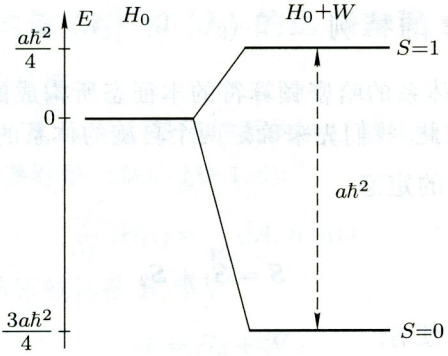


图 10–9 两个自旋 1/2 的体系的能级. 图的左边表示没有耦合时, 我们只得到一个四重简并的能级. 在耦合 $W = a\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ 的影响下, 出现了两个不同的能级: 一个是三重能级 ($S = 1$, 三重简并), 一个是单重能级 ($S = 0$, 非简并), 它们的能量间隔是 $a\hbar^2$.

式, 利用这些公式, 便很容易算出算符 S_{1z} 或 S_{1+} 作用于右矢 $|S, M\rangle$ 的结果; 这样, 可以得到:

$$\begin{cases} S_{1z}|1,1\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|1,1\rangle \\ S_{1z}|1,0\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|0,0\rangle \\ S_{1z}|1,-1\rangle &= -\dfrac{\hbar}{2}|1,-1\rangle \\ S_{1z}|0,0\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|1,0\rangle \end{cases} \tag{24}$$

和

$$\begin{cases} S_{1+}|1,1\rangle = 0 \\ S_{1+}|1,0\rangle = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,1\rangle \\ S_{1+}|1,-1\rangle = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}(|1,0\rangle + |0,0\rangle) \\ S_{1+}|0,0\rangle = -\dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,1\rangle \end{cases} \tag{25}$$

从这些公式, 我们立即可以得到在四个态 $|S, M\rangle$ 按 $|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle, |0,0\rangle$ 的顺序构成的基中表示 S_{1z} 和 S_{1+} 的矩阵:

$$(S_{1z}) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{26}$$

下列形式:

$$H = H_0 + W \tag{A–1}$$

其中 H_0 的本征态和本征值都是已知的, 而 W 则小于 H_0. 与时间无关的算符 H_0 叫做 "未微扰哈密顿算符", W 叫做 "微扰". 如果 W 与时间无关, 则说我们处理的是 "定态微扰", 这就是我们在本章中要考察的情况 (含时微扰的情况将在第十三章中研究). 因此, 现在的问题是: 增添了微扰 W 之后, 试求出体系的能级和定态所受到的修正.

我们说 W 小于 H_0, 其含意是说 W 的矩阵元小于 H_0 的矩阵元①. 为了表明这一点, 下面假设 W 正比于一个实参数 λ, 它没有量纲, 而且小于 1:

$$W = \lambda \hat{W}$$
$$\lambda \ll 1 \tag{A–2}$$

($\hat{W}$ 是一个算符, 它的矩阵元可以和 H_0 的矩阵元相比拟). 微扰理论的要点在于将 H 的本征值和本征态按 λ 的幂次展开并且只保留此展开式中的有限多项 (通常只是一项或两项).

我们假设未微扰哈密顿算符 H_0 的本征态和本征值都是已知的. 我们还要假设未微扰能量构成离散谱, 因而可以用整指标 p 来标记它们: E_p^0. 对应的本征态记作 $|\varphi_p^i\rangle$, 附加指标 i, 在本征值 E_p^0 有简并的情况下, 可以用来区别在相关的本征子空间中一个正交归一基中的诸矢量. 因此, 我们有:

$$H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^0|\varphi_p^i\rangle \tag{A–3}$$

[1097] 其中矢量 $|\varphi_p^i\rangle$ 的集合构成态空间的一个正交归一基, 即有:

$$\langle\varphi_p^i|\varphi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{pp'}\delta_{ii'} \tag{A–4–a}$$

$$\sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = 1 \tag{A–4–b}$$

若将 (A–2) 式代入 (A–1) 式, 我们便可认为体系的哈密顿算符连续地依赖于描述微扰强度的参数 λ:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda\hat{W} \tag{A–5}$$

当 $\lambda = 0$ 时, $H(\lambda)$ 便与未微扰哈密顿算符 H_0 一致. 算符 $H(\lambda)$ 的本征值 $E(\lambda)$ 一般依赖于 λ, 它们随 λ 变化的可能情况示于图 11–1.

① 更精确地说, 重要的是: W 的矩阵元应小于 H_0 的诸本征值之差 (参看 §B–1–b 的注).

c. ε_2 的上限

如果在能量展开式中只保留到 λ 的一次项, 要对所犯的误差有一个粗略的概念, 可以估算二次项; 我们将会看到这种估算是很容易得到的.

我们考虑 ε_2 的表示式 (B–14), 它是分子为零或正数的一些项的总和 (通常为无穷大). 用 ΔE 表示待研究的能级 E_n^0 和与它最接近的能级之差的绝对值; 显然, 不论 n 的值如何, 我们有:

$$|E_n^0 - E_p^0| \geqslant \Delta E \tag{B–16}$$

有了这个量, 就可以通过下式来估算 ε_2 的绝对值的上限:

$$|\varepsilon_2| \leqslant \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i |\langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2 \tag{B–17}$$

此式又可以写作:

$$\begin{aligned} |\varepsilon_2| &\leqslant \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p^i \rangle \langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle \\ &\leqslant \frac{1}{\Delta E} \langle \varphi_n | \hat{W} \left[\sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle \langle \varphi_p^i| \right] \hat{W} | \varphi_n \rangle \end{aligned} \tag{B–18}$$

括号中的算符与恒等算符只差在 $|\varphi_n\rangle$ 态上的投影, 这是因为由未微扰态构成 [1104]
的基满足封闭性关系式:

$$|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| + \sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = 1 \tag{B–19}$$

于是不等式 (B–18) 变得很简单:

$$\begin{aligned} |\varepsilon_2| &\leqslant \frac{1}{\Delta E} \langle \varphi_n | \hat{W} [1 - |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|] \hat{W} | \varphi_n \rangle \\ &\leqslant \frac{1}{\Delta E} [\langle \varphi_n | \hat{W}^2 | \varphi_n \rangle - (\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle)^2] \end{aligned} \tag{B–20}$$

用 λ^2 乘 (B–20) 式两端, 我们便得到 $E_n(\lambda)$ 的展开式中二次项的上限, 其形式为:

$$|\lambda^2 \varepsilon_2| \leqslant \frac{1}{\Delta E} (\Delta W)^2 \tag{B–21}$$

其中 ΔW 是微扰 W 在未微扰态 $|\varphi_n\rangle$ 中的方均根偏差. 此式给出了只取能量的一级修正时所犯误差的数量级.

用, 在这个子空间内它由元素为 $\langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_n^{i'}\rangle$ 的矩阵来表示, 也就是由 $(\hat{W}^{(n)})$ 来表示①. 因此, 方程组 (C–4) 等价于下列矢量方程:

$$\hat{W}^{(n)}|0\rangle=\varepsilon_1|0\rangle \tag{C–5}$$

[我们强调一下, 算符 $\hat{W}^{(n)}$ 不同于算符 $\hat{W}$, 前者是后者的限制算符; 方程 (C–5) 不是整个空间内的而只是子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 内的本征值方程].

综上所述可知, 为了计算哈密顿算符 H 的对应于未微扰简并能级 E_n^0 的本征值 (到一级) 和本征矢 (到零级), 应将在与 E_n^0 相联系的本征子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 内表示微扰 W 的矩阵 $(\hat{W}^{(n)})$ 对角化.②

下面更细致地考察一下微扰 W 对简并能级 E_n^0 的第一级效应. 用 $\varepsilon_1^j(j=1,2,\cdots,f_n^{(1)})$ 表示矩阵 $(\hat{W}^{(n)})$ 的特征方程的各互异根. 由于 $(\hat{W}^{(n)})$ 是厄米矩阵, 它的本征值都是实数, 它们的简并度的总和等于 g_n (注意 $f_n^{(1)}\leqslant g_n$). 每一个本征值都对能量引入不同的修正. 这就是说, 在微扰 $W=\lambda\hat{W}$ 的影响下, 简并能级, 经过一级修正, 分裂为 $f_n^{(1)}$ 个不同的次能级, 它们的能量为:

$$E_{n,j}(\lambda)=E_n^0+\lambda\varepsilon_1^j\quad j=1,2,\cdots,f_n^{(1)}\leqslant g_n \tag{C–6}$$

如果 $f_n^{(1)}=g_n$, 我们就说微扰 W 完全消除了能级 E_n^0 的简并; 如果 $f_n^{(1)}<g_n$, [1106]
则在一级修正中, 简并只是部分地被消除 (如果 $f_n^{(1)}=1$, 则完全没有被消除).

现在我们选定算符 $\hat{W}^{(n)}$ 的一个本征值 ε_1^j. 如果这个本征值是非简并的, 则对应的本征矢 $|0\rangle$ 便由 (C–5) 式 [或等价的方程组 (C–4)] 唯一地 (除相位因子外) 确定了; 这时算符 $H(\lambda)$ 有一个单独的本征值 $E(\lambda)$, 在第一级修正中, 其值为 $E_n^0+\lambda\varepsilon_1^j$, 而且这个本征值是非简并的③. 反之, 如果算符 $\hat{W}^{(n)}$ 的被选定的本征值 ε_1^j 是 q 重简并的, 则 (C–5) 式仅仅表明矢量 $|0\rangle$ 属于对应的 q 维子空间 $\mathscr{F}_j^{(1)}$.

ε_1^j 的这一性质具体反映了两种极不相同的情况. 为了区分这些情况, 我们必须将计算推进到 λ 的高次项, 以便确知简并是否被消除了. 这两种情况是:

(i) 第一种可能的情况是: 在一级修正中, 一个确切的能量 $E(\lambda)$ 等于 $E_n^0+\lambda\varepsilon_1^j$, 但 $E(\lambda)$ 是 q 重简并的 (在图 11–1 中, 当 $\lambda\to0$ 时趋向 E_4^0 的能量 $E(\lambda)$, 不论 λ 之值如何, 是二重简并的). 因此, 有一个 q 维本征子空间与本征值 $E(\lambda)$ 对应; 这表明不论将微扰推进到 λ 的多高次项, 本征值的简并也永远消除不了.

在这种情况下, 不可能将本征右矢 $|0\rangle$ 完全确定到零级修正, 这是因为它所遵从的唯一条件就是它应属于一个子空间, 即 $H(\lambda)$ 的、与 $E(\lambda)$ 相联系的 q 维本征子空间在

① 若用 P_n 表示子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 上的投影算符, 则可将 $\hat{W}^{(n)}$ 写作 (参看补充材料 B$_{\text{II}}$ 的 §3): $\hat{W}^{(n)}=P_n\hat{W}P_n$.

② 矩阵 $(W^{(n)})$ 实际上等于 $\lambda(\hat{W}^{(n)})$, 因此它的本征值直接等于修正值 $\lambda\varepsilon_1$.

③ 前面证明过 (参看 §A–2 的末尾), H_0 的一个非简并能级导致 $H(\lambda)$ 的一个非简并能级; 用与此类似的方法即可证明这里的结论.

$\lambda \to 0$ 时的极限空间, 而这个极限正是矩阵 $(\hat{W}^{(n)})$ 的与所选定的本征值相联系的本征子空间 $\mathscr{F}_j^{(1)}$.

当 H_0 和 W 具有共同的对称性时, 上述情况经常发生, 对 $H(\lambda)$ 来说这将导致实质简并; 在所有各级的微扰计算中, 这种简并始终存在.

(ii) 相反的情况是几个不同的能量 $E(\lambda)$, 在一级修正中, 都等于 $E_n^0 + \lambda\varepsilon_1^j$. 于是这些不同的能量 $E(\lambda)$ 之间的差别至少是第二级的, 因而将出现在更高级的微扰计算中.

在这种情况下, 通过矩阵 $(\hat{W}^{(n)})$ 的对角化而得到的子空间 $\mathscr{F}_j^{(1)}$ 仅仅是一些子空间的直和, 这些子空间是 $H(\lambda)$ 的、与问题中的各个能量 $E(\lambda)$ 相联系的本征子空间在 $\lambda \to 0$ 时的极限. 换句话说, $H(\lambda)$ 的、与这些能量中的某一个相联系的本征右矢一定趋向空间 $\mathscr{F}_j^{(1)}$ 中的一个右矢; 反之, 空间 $\mathscr{F}_j^{(1)}$ 中的一个任意右矢不一定是 $H(\lambda)$ 的一个本征右矢的极限 $|0\rangle$.

在具有上述特点的情况中, 若将微扰计算进行到较高级, 我们不但可以改善关于能量的知识而且还可以使右矢 $|0\rangle$ 更精确一些. 不过, 在实际工作中, 我们通常都满足于 (C–5) 式所提供的不够完备的知识.

附注:

(i) 如果用微扰法去处理 H_0 的谱中的所有能量①, 那么, 我们就不得不在对应于这些能量的每一个本征子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 内将微扰 W 对角化. 我们应该知道, 这个问题比起在整个态空间中将哈密顿算符完全对角化的原始问题来, 要简单得多了. 实际上, 在微扰理论中, 可以完全不考虑 W 在互异本征子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 的矢量之间的矩阵元. 因此, 我们不是要将一般为无穷阶的一个矩阵对角化, 而是针对每一个我们感兴趣的能量 E_n^0, 将一般为有限的低阶矩阵对角化.

[1107]

(ii) 矩阵 $(\hat{W}^{(n)})$ 显然依赖于最初在子空间 $\mathscr{E}_n^0$ 中选择的基 $\{|\varphi_n^i\rangle\}$ 虽然 $\hat{W}^{(n)}$ 的本征值和本征右矢并不依赖于这个基). 因此, 在进行微扰计算之前, 有利的办法是在这个子空间中取这样一个基, 以使 $(W^{(n)})$ 的形式得到最大可能的简化, 从而也使其本征值和本征矢的计算大为简化 (这个矩阵若能直接具备对角的形式, 那显然是最简单的情况). 为了找到这样一个基, 我们常常利用同时和 H_0 及 W 对易的观察算符②. 假设我们知道了和 H_0 及 W 对易的一个观察算符 A, 由于 H_0 和 A 对易, 我们可以选择 H_0 和 A 的共同本征矢作为基矢量 $|\varphi_n^i\rangle$; 另一方面, 由于 W 和 A 对易, 它在算符 A 的属于互异本征值的本征矢之间的矩阵元等于零; 因此, 矩阵 $(W^{(n)})$ 中有很多元素为零, 这使它的对角化更为容易.

(iii) 和非简并能级的情况 (参看 §B–1–b 的附注) 相似, 我们在 §C 中

① 在 §B 中讲过的非简并能级的微扰表现简并能级的微扰的一个特例.
② 提醒一下, 这并不意味着 H_0 和 W 互相对易.

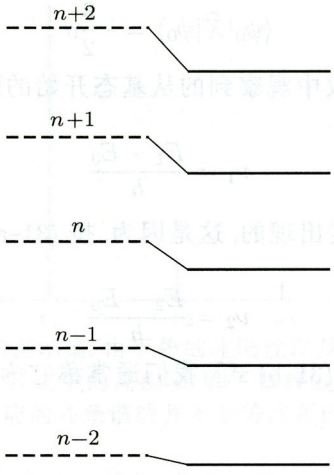


图 11–3 H_0 的能级 (虚线) 和 H 的能级 (实线). 在微扰 W 的影响下, H_0 的每个能级都向下偏移, n 的值越大, 偏移也越大.

[1117]

c. 应用: 双原子分子的振动的非谐性

在补充材料 A_V 中, 我们曾经证明, 一个异极双原子分子可以吸收或发射电磁波, 其频率等于分子的两个核围绕它们的平衡位置而振动的频率. 用 x 表示两个核相对于它们的平衡位置 r_e 的位移 $r-r_e$, 则可将分子的电偶极矩写作:

$$D(x)=d_0+d_1x+\cdots \tag{30}$$

这个偶极子的振动频率就是可能出现在 $\langle X\rangle(t)$ 的表示式中的玻尔频率. 就一个谐振子而言, X 所满足的选择定则是只有一个玻尔频率, 即频率 $\omega/2\pi$ (参看补充材料 A_V).

考虑到微扰 W, 振子的态 $|\varphi_n\rangle$ 是受 "沾染" 的 [参看 (29) 式], X 关联着态 $|\psi_n\rangle$ 和态 $|\psi_{n'}\rangle$, 这里 $n'-n\neq\pm1$; 因此, 分子可以吸收或发射新的频率.

为了更详细地分析这个现象, 我们假设最初分子处在其振动基态 $|\psi_0\rangle$ (实际情况总是这样的, 因为对于常温 T, $\hbar\omega\gg kT$). 利用 (29) 式, 我们可以算出 $\widehat{X}$ 在态 $|\psi_0\rangle$ 和任意态 $|\psi_n\rangle$ 之间的矩阵元到 σ 的一次幂①. 简单的计算给出下列矩阵元 (到 σ 的一次幂, 其他矩阵元都等于零):

$$\langle\psi_1|\widehat{X}|\psi_0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{31–a}$$

$$\langle\psi_2|\widehat{X}|\psi_0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma \tag{31–b}$$

① 在计算中保留高于一次的项是不合理的, 因为展开式 (29) 只对 σ 的一次幂才能成立.

β. 轨道自由度

计算 $\xi(r)T_q$ 在态 $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ 和态 $|\varphi_{n',l',m'}\rangle$ 之间的矩阵元时, 我们将会遇到角向积分:

$$\int \mathrm{Y}_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_2^q(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega \tag{7}$$

根据补充材料 $\mathrm{C_X}$ 中的结果, 这个积分只在:

$$l' = l, l-2, l+2 \tag{8-a}$$

$$m' = m+q \tag{8-b}$$

时, 才不等于零. 注意, $l = l' = 0$ 的情况虽然与 (8) 式并不抵触, 但却应予排除; [1123]
这是因为, 我们应该能够以 $l, l', 2$ 为边构成一个三角形, 这在 $l = l' = 0$ 时是做不到的; 可见一定要取:

$$l, l' \geqslant 1 \tag{8-c}$$

2. 偶极–偶极相互作用对两个固定粒子的塞曼次能级的影响.

在这一段中, 我们假设两个粒子在空间固定, 于是只需将自旋自由度量子化而将 r, θ, φ 看作给定的参变量.

假设两粒子处在平行于 Oz 轴的静磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 中, 于是可将描述两个自旋磁矩与 $\boldsymbol{B}_0$ 之间的相互作用的塞曼哈密顿算符 H_0 写作:

$$H_0 = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z} \tag{9}$$

其中

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\gamma_1 B_0 \\ \omega_2 &= -\gamma_2 B_0 \end{aligned} \tag{10}$$

存在着偶极–偶极相互作用 W 时, 体系的总哈密顿算符 H 变为:

$$H = H_0 + W \tag{11}$$

我们假设磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 充分强, 从而可将 W 作为微扰来处理.

a. 两粒子具有不同磁矩的情况

α. 塞曼能级和没有相互作用时的磁共振谱

根据 (9) 式, 我们有:

$$H_0|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle = \frac{\hbar}{2}(\varepsilon_1\omega_1 + \varepsilon_2\omega_2)|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle \tag{12}$$

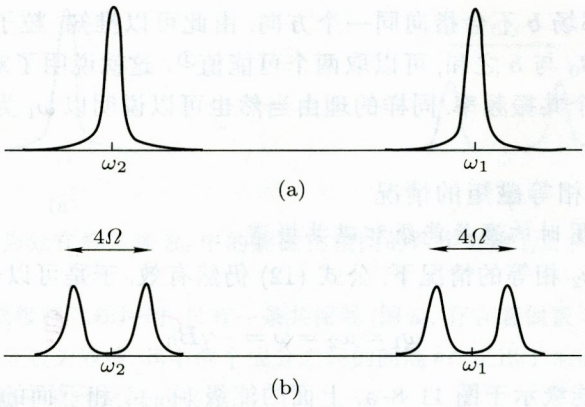


图 11–7 在 $\langle S_{1x}\rangle$ 和 $\langle S_{2x}\rangle$ 的演变中出现的玻尔频率确定了在两个自旋的体系中观察到的磁共振线的位置 (对应于图 11–6 中的箭头所标志的跃迁).

没有偶极–偶极相互作用时, 出现两条共振线, 各对应于一个自旋 (图 a). 偶极–偶极相互作用使这两条线都变成了双线 (图 b).

因为 W 甚小于 H_0, 故有:

$$\Omega \ll \omega_1 - \omega_2 \tag{15}$$

由此可以立即算出 (到 W 的第一级) 各能级的偏移: 对于 $|+,+\rangle$ 和 $|-,-\rangle$, 偏移为 $\hbar\Omega$; 对于 $|+,-\rangle$ 和 $|-,+\rangle$, 偏移为 $-\hbar\Omega$ (图 11–6–b).

现在, 图 11–7–a 的磁共振谱有什么变化呢? 如果我们所考察的只是强度对 W 而言属于零级的那些谱线 (也就是这样一些谱线, 它们在 $W \to 0$ 时趋向图 11–6–a 中的谱线), 那么, 为了计算在 $\langle S_{1x}\rangle$ 中和 $\langle S_{2x}\rangle$ 中出现的玻尔频率, 只需使用零级本征矢的表示式①. 因此, 这里涉及的仍是同样的跃迁 (试对比图 11–6–a 和 b 中的箭头). 但是, 我们看到, 无耦合时对应于角频率 ω_1 的两条谱线 (实线箭头标志的跃迁) 现在却具有不同的角频率: $\omega_1 + 2\Omega$ 和 $\omega_1 - 2\Omega$; 类似地, 对应于 ω_2 的两条谱线 (虚线箭头标志的谱线) 现在则具有角频率 $\omega_2 + 2\Omega$ 和 $\omega_2 - 2\Omega$. 于是, 磁共振谱现在分裂为以 ω_1 和 ω_2 为中心的两条 "双线", 每条双线中的两个成分之间的间隔都等于 4Ω (图 11–7–b).

由此可见, 由于偶极–偶极相互作用, 磁共振谱出现精细结构, 对此我们可给予简单的物理解释. 与自旋 $\boldsymbol{S}_1$ 相联系的磁矩 $\boldsymbol{M}_1$ 在粒子 (2) 的位置上产生一个 "局部场" $\boldsymbol{b}$. 我们已假设 $\boldsymbol{B}_0$ 很强, 因此, $\boldsymbol{S}_1$ 围绕着 Oz 轴高速地进动, 既然如此, 我们可以只用 S_{1z} 来进行分析 (其他分量产生的局部场振荡速度太高以致没有显著的影响). 从而, 视自旋态为 $|+\rangle$ 或 $|-\rangle$, 也就是说, 视自旋向上

① 如果使用对于 W 的更高级的本征矢表示式, 那么, 将会出现强度更弱的其他谱线 (当 $W \to 0$ 时, 这些谱线消失).

或是向下, 局部场 $\boldsymbol{b}$ 不会指向同一个方向. 由此可以推知, 粒子 (2) 所 "看到"
[1126] 的总的场, 即 $\boldsymbol{B}_0$ 与 $\boldsymbol{b}$ 之和, 可以取两个可能值①. 这就说明了对于自旋 (2) 为什么会出现两个共振频率. 同样的理由当然也可以说明以 ω_1 为中心的双线的成因.

b. 两粒子具有相等磁矩的情况

α. 没有相互作用时的塞曼能级和磁共振谱

在 ω_1 与 ω_2 相等的情况下, 公式 (12) 仍然有效, 于是可以令:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega = -\gamma \boldsymbol{B}_0 \tag{16}$$

[1127] 这种情况下的能级示于图 11–8–a. 上面的能级 $|+,+\rangle$ 和下面的能级 $|-,-\rangle$ (能量分别为 $\hbar\omega$ 和 $-\hbar\omega$) 都是非简并的. 反之, 能量为 0 的中间能级则是二重简并的, 与它对应着两个本征态 $|+,-\rangle$ 和 $|-,+\rangle$.

求出在 $\langle S_{1x} + S_{2x}\rangle$ 的演变中出现的玻尔频率, 就可以得到磁共振线的频率 (现在, 总磁矩正比于总自旋 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$). 我们不难得到图 11–8–a 中用箭头标志的四种跃迁, 它们对应于唯一的角频率 ω; 据此, 最后便得到图 11–9–a 中的谱.

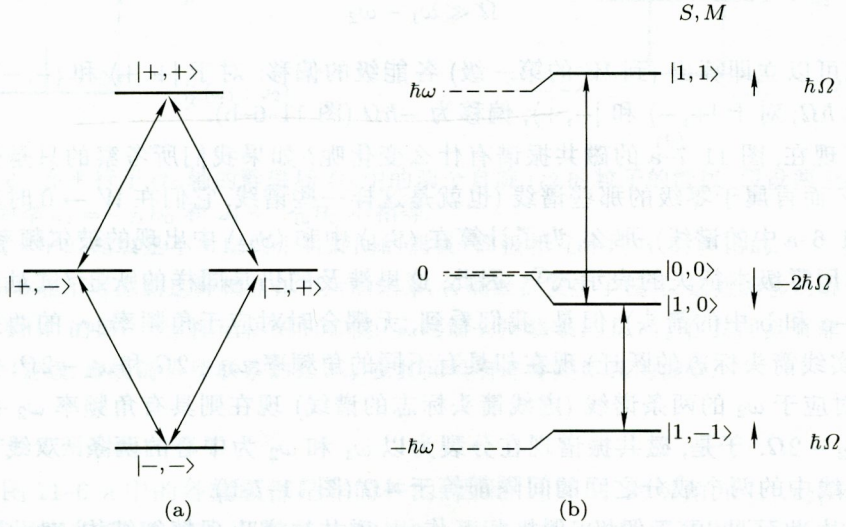


图 11–8 假设自旋 1/2 的两个粒子具有相同的磁矩, 因而也具有同一个拉莫尔角频率 $\omega = -\gamma B_0$.

没有偶极–偶极相互作用时, 有三个能级, 其中之一是二重简并的 (图 a). 在偶极–偶极相互作用的影响下 (图 b), 上述能级都发生偏移; 偏移的近似值 (计算到 W 的第一级) 标记在图的右侧. 就 W 的零级而言, 诸定态都是总自旋的本征态 $|S,M\rangle$. 箭头所联系的是 $S_{1x} + S_{2x}$ 在其间具有非零矩阵元的能级.

① 由于 $|\boldsymbol{B}_0| \gg |\boldsymbol{b}|$, 只有 $\boldsymbol{b}$ 在 $\boldsymbol{B}_0$ 方向上的分量才是重要的.

在物理化学中, 特别是在所考虑的两原子没有价电子的情况下, 范德瓦尔斯力具有重要意义 (稀有气体原子间的力, 稳定分子间的力等等). 实际气体的行为和理想气体的行为之间的差异也部分地与这种力有关. 最后, 我们曾经说过, 这是一种远程力, 由于这个原因, 胶体的稳定性也与这种力有关. [1131]

我们首先 (§1) 确定两个中性氢原子之间的偶极–偶极相互作用哈密顿算符的表示式. 利用这个算符就可以研究 $1s$ 态的两个原子之间 (§2) 或一个 $2p$ 态原子和一个 $1s$ 态原子之间 (§3) 的范德瓦尔斯力. 最后 (§4), 我们将证明, 一个 $1s$ 态的氢原子受到它在理想导体壁中的电像的吸引.

1. 两个氢原子间的静电相互作用哈密顿算符

a. 符号

假设两个氢原子中的两个质子固定在 A 点和 B 点 (图 11–10).

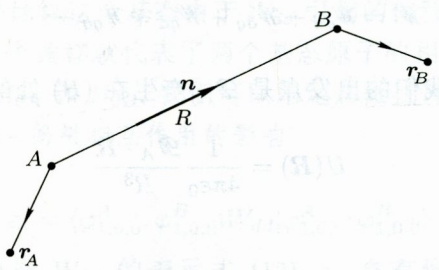


图 11–10 两个氢原子的相对位置. R 是位于 A 点和 B 点处的两个质子之间的距离, 两质子联线上的单位矢为 $\boldsymbol{n}$; $\boldsymbol{r}_A$ 和 $\boldsymbol{r}_B$ 分别表示两个电子相对于 A 点和 B 点的位置矢.

现令:

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{OB} - \boldsymbol{OA} \tag{1}$$

$$R = |\boldsymbol{R}| \tag{2}$$

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{R}}{|\boldsymbol{R}|} \tag{3}$$

R 是两原子间的距离, $\boldsymbol{n}$ 是两原子联线上的单位矢, $\boldsymbol{r}_A$ 表示原子 (A) 的电子对于 A 点的位置矢, $\boldsymbol{r}_B$ 表示原子 (B) 的电子对于 B 点的位置矢. 我们用: [1132]

$$\mathscr{P}_A = q\boldsymbol{r}_A \tag{4}$$

$$\mathscr{P}_B = q\boldsymbol{r}_B \tag{5}$$

表示两原子的电偶极矩 (q 是电子的电荷).

在本文中, 假设

$$R \gg |\boldsymbol{r}_A|, |\boldsymbol{r}_B| \tag{6}$$

β. 两个偶极矩之间的关系

现在我们更详细地说明两个偶极子之间存在着相关性.

考虑到 W_{dd}, 体系的基态不再是 $|\varphi^A_{1,0,0};\varphi^B_{1,0,0}\rangle$, 而是 $|\psi_0\rangle$[参看 (8) 式]. 简单计算给出 (到 W_{dd} 的第一级):

$$\langle\psi_0|X_A|\psi_0\rangle = \cdots = \langle\psi_0|Z_B|\psi_0\rangle = 0 \tag{23}$$

例如, 我们来分析 $\langle\psi_0|X_A|\psi_0\rangle$. 零级项 $\langle\varphi^A_{1,0,0};\varphi^B_{1,0,0}|X_A|\varphi^A_{1,0,0};\varphi^B_{1,0,0}\rangle$ 等于零, 因为这是 X_A 在基态 $|\varphi^A_{1,0,0}\rangle$ 中的平均值. 第一级则应该包含公式 (18) 中的和. 由于 W_{dd} 只包含形如 X_AX_B 的乘积, 故在这个和中, 右矢 $|\varphi^A_{1,0,0};\varphi^B_{n',l',m'}\rangle$ 和 $|\varphi^A_{n,l,m};\varphi^B_{1,0,0}\rangle$ 的系数等于零; 于是, 可能不等于零的一级项正比于 $\langle\varphi^A_{n,l,m};\varphi^B_{n',l',m'}|X_A|\varphi^A_{1,0,0};\varphi^B_{1,0,0}\rangle$ 其中 $l\neq 0$ 并且 $l'\neq 0$; 但这些项都等于零, 这是因为 X_A 并不作用于 $|\varphi^B_{1,0,0}\rangle$, 而且 $l'\neq 0$ 时 $\langle\varphi^B_{n',l',m'}|\varphi^B_{1,0,0}\rangle = 0$

[1137] 由此可见, 即使有相互作用, 每一偶极子的各分量的平均值仍为零, 这个结果并不奇怪; 在 §2–c–α 的解释中, 偶极子 (A) 的场在 (B) 处所感生的偶极子也如同 (A) 那样随机地涨落, 从而平均值等于零.

但是我们可以证明, 在偶极子 (A) 的一个分量和偶极子 (B) 的一个分量之积的平均值的计算中, 两个偶极子是相关的. 例如, 我们来计算 $\langle\psi_0|(X_AX_B+Y_AY_B-2Z_AZ_B)|\psi_0\rangle$, 根据 (12) 式, 这也就是 $\dfrac{R^3}{e^2}\langle\psi_0|W_{dd}|\psi_0\rangle$. 利用 (18) 式, 并注意到 (15) 和 (16) 式, 可立即得到:

$$\langle\psi_0|(X_AX_B+Y_AY_B-2Z_AZ_B)|\psi_0\rangle = 2\varepsilon_2\frac{R^3}{e^2}\neq 0 \tag{24}$$

由此可见, 乘积 X_AX_B, Y_AY_B 与 Z_AZ_B 的平均值并不等于零. 这很清楚地证明了两个偶极子之间存在着相关性.

γ. 对远距离处的范德瓦尔斯力的修正

从上面 §2–c–α 中建立的图像, 我们就可以看出, 如果两个原子相距很远, 前面的那些计算将不再有效. 这是因为, 由 (A) 发出再经 (B)"反射" 后回到 (A) 处的场, 由于 $(A)\to(B)\to(A)$ 的传播需要时间, 而出现一定的延迟; 但在前面的分析中却将相互作用看作是瞬时的.

我们知道, 如果这个传播时间接近原子演变中的特征时间, 即若接近 $2\pi/\omega_{n1}$ [这里 $\omega_{n1}=(E_n-E_1)/\hbar$ 是一个玻尔角频率], 它就不再是可以忽略的了. 换句话说, 在本文的计算中, 应假设两原子间的距离 R 甚小于这些原子的光谱中的波长 $2\pi c/\omega_{n1}$ (约为 1 000Å).

实际上, 若计入传播效应, 求得的相互作用能在远处将是按 $1/R^7$ 的规律减小的. 因此, 前面求得的 $1/R^6$ 的规律适用于既不太长 (由于延迟效应) 也不太短 (避免波函数的交叠) 的中等距离.

[1141]

补充材料 D_{XI}

体积效应: 核的体积对原子能级的影响

1. 能量的一级修正
   a. 修正值的计算
   b. 讨论
2. 在一些类氢体系中的应用
   a. 氢原子和类氢离子
   b. μ^- 原子

氢原子的能级和定态已在第七章中研究过, 在那里, 我们将质子看作一个点电荷, 它产生的库仑静电势按 $1/r$ 的规律变化. 实际情况完全不是这样, 质子电荷并不是严格的点电荷, 它分布在一定的体积中 (体积的线度约为 $1\mathrm{F}=10^{-13}\mathrm{cm}$). 当电子非常靠近质子的中心时, 它所 "看到" 的势不再是 $1/r$ 型的, 而是与质子电荷的空间分布有关的. 就所有的原子而言, 情况都是如此, 在核的体积内, 静电势依赖于电荷分布的方式. 不难理解, 由电子所在的空间各点的势所决定的原子能级对这种分布是很敏感的, 我们称这种现象为 "体积效应". 对这一效应的实验研究和理论研究都是很重要的, 因为由此可以得到关于核的内部结构的信息.

本文将对类氢原子的体积效应进行简单的处理. 为了对这一效应引起的能量偏移有一个数量级的概念, 我们只考虑这样一个模型: 核是半径为 ρ_0 的球, 电荷 $-Zq$ 在球中均匀分布. 在这种模型中, 核所产生的势 (参看补充材料 A_V 的 §4–b) 为:

$$V(r)=\begin{cases}-\dfrac{Ze^2}{r} & \text{当 } r\geqslant\rho_0 \text{ 时}\\[2ex] \dfrac{Ze^2}{2\rho_0}\left[\left(\dfrac{r}{\rho_0}\right)^2-3\right] & \text{当 } r\leqslant\rho_0 \text{ 时}\end{cases}\tag{1}$$

已令 $e^2=q^2/4\pi\varepsilon_0$; $V(r)$ 随 r 变化的情况示于图 11–12.

对于处在这种势场中的电子, 求薛定谔方程的准确解是一个很复杂的问题. 在这里我们只满足于用微扰理论来求近似解. 在一级近似中, 将势看作库仑型的 [这相当于在 (1) 式中令 $\rho_0=0$], 于是氢原子的能级就是在第七章 §C 中

[1142]

是电子位于距核心 ρ_0 远处时的势能, 而

$$\mathscr{P}=\frac{4}{3}\pi\rho_0^3|\varphi_{n,0,0}(0)|^2 \tag{13}$$

是电子在核内出现的概率. (11) 式含有 $\mathscr{P}$ 和 w 的原因在于: 微扰 $W(r)$ 只在核内表现其影响.

如果希望导出 (10) 式和 (11) 式的方法有意义, 则修正值 $\Delta E_{n,0}$ 就必须甚小于未微扰能级之间的能量差. 由于 W 很大 (电子和质子相距很近时, 吸引力非常强), 因此, $\mathscr{P}$ 应该非常小. 在做 §2 中的详细计算之前, 我们估计一下这些量的数量级. 核的总电荷为 $-Zq$ 时, 玻尔半径为:

$$a_0(Z)=\frac{\hbar^2}{Zme^2} \tag{14}$$

若 n 的值不很大, 则波函数 $\varphi_{n,0,0}(\boldsymbol{r})$ 实际上定域在体积约为 $[a_0(Z)]^3$ 的空间区域中; 至于核, 它的体积约为 ρ_0^3, 于是:

$$\mathscr{P}\simeq\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^3 \tag{15}$$

现在, 可由 (11) 式得到:

$$\begin{aligned}\Delta E_{n,0}&\simeq\frac{Ze^2}{\rho_0}\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^3\\&=\frac{Ze^2}{a_0(Z)}\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^2\end{aligned} \tag{16}$$

但就数量级而言, $Ze^2/a_0(Z)$ 就是未微扰原子的结合能 $E_I(Z)$, 因此, 用相对大小来表示, 修正值为:

$$\frac{\Delta E_{n,0}}{E_I(Z)}\simeq\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^2 \tag{17}$$

如果条件 (4) 得到满足, 这个修正值实际上是非常小的. 下面, 我们再针对一些特殊情况进行详细计算. [1145]

2. 在一些类氢体系中的应用

a. 氢原子和类氢离子

对于氢原子的基态, 我们有 [参看第七章的 (C–39–a) 式]:

$$R_{1,0}(r)=2(a_0)^{-3/2}\mathrm{e}^{-r/a_0} \tag{18}$$

[在 (14) 式中令 $Z=1$, 得 a_0]. 现在可由 (10) 式得到:

$$\Delta E_{1,0}=\frac{2}{5}\frac{e^2}{a_0}\left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2=\frac{4}{5}E_I\left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2 \tag{19}$$

的波函数. 下面我们将选择完全属于另一种类型的试探函数族, 例如:①

$$\psi_a(x) = \frac{1}{x^2 + a}; \quad a > 0 \tag{29}$$

简单的计算给出:

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}x}{(x^2 + a)^2} = \frac{\pi}{2a\sqrt{a}} \tag{30}$$

于是得到:

$$\langle H \rangle(a) = \frac{\hbar^2}{4m} \frac{1}{a} + \frac{1}{2} m\omega^2 a \tag{31}$$

这个函数在

$$a = a_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{m\omega} \tag{32}$$

时具有极小值, 其值为:

$$\langle H \rangle(a_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar\omega \tag{33}$$

这个极小值等于准确基态能量 $\hbar\omega/2$ 的 $\sqrt{2}$ 倍. 为了估计所犯的误差, 可以计算一下 $\langle H \rangle(a_0) - \hbar\omega/2$ 对能量子 $\hbar\omega$ 的比值:

$$\frac{\langle H \rangle(a_0) - \frac{1}{2}\hbar\omega}{\hbar\omega} = \frac{\sqrt{2} - 1}{2} \simeq 20\% \tag{34}$$

[1154]

3. 讨论

§2–b 的例子表明, 利用任意选择的试探右矢, 可以求得一个体系的基态能量而不致带来过大的误差. 这就是变分法的主要优点之一. 此外, 准确本征值是平均值 $\langle H \rangle$ 的一个极小值, 因此, 平均值 $\langle H \rangle$ 在该极小值附近变化不大, 这是完全可以理解的.

反之, 经过类似的分析还可以看出,"近似" 态可能和真实本征值相差很远. §2–b 的例子就是这样的, 波函数 $1/(x^2 + a_0)$ [此处 a_0 由 (32) 式给出] 在 x 的值减小时减小得很快, 但在 x 的值很大时, 却减小得非常慢; 表 I 定量地揭示了这个结论. 对于 x^2 的不同值, 表中列出了归一化的准确波函数

$$\varphi_0(x) = (2\alpha_0/\pi)^{1/4} \mathrm{e}^{-\alpha_0 x^2}$$

的值 [此处 α_0 由 (22) 式给出] 和归一化的近似波函数

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} (a_0)^{3/4} \psi_{a_0}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(a_0)^{3/4}}{x^2 + a_0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\sqrt{2}\alpha_0)^{1/4} \frac{1}{1 + 2\sqrt{2}\alpha_0 x^2} \tag{35}$$

的值.

① 这样的选择是为了使所需的积分可以用解析方法算出; 当然, 在大多数实际情况下, 须求助于数值积分.

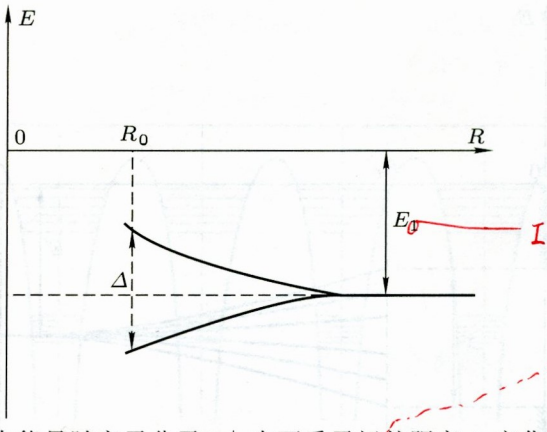


图 11–14 电子的定态能量随离子分子 H_2^+ 中两质子间的距离 R 变化的情况. 当 R 很大时, 我们得到两个实际上是简并的能级, 能量为 $-E_I$; 当 R 减小时, 简并被消除, R 越小, 而能级的差别越大.

时, 能级是三重简并的, 电子的定态可以定域在固定粒子中的任何一个的附近. 若减小 R, 每一个能量都将变成三个能量, 它们一般不相等, 而且, 在定态时, 在三个势阱中找到电子的概率是可以比拟的. 此外, 在初始时刻, 假设电子定域在某一个, 例如右端的一个, 势阱中, 那么, 在此后的演变过程中, 它将进入其他势阱①.

对于吸引一个电子的 $\mathscr{N}$ 个 (任意多个) 离子构成的长链而言, 同样的概念仍然有效. 电子所 "看到" 的势场为间隔相等的 $\mathscr{N}$ 个全同势阱 (在 $\mathscr{N} \to \infty$ 的极限情况下, 这就是一个周期势场). 当离子间距 R 很大时, 能级是 $\mathscr{N}$ 重简并的; 若令诸离子互相靠近, 简并将会消失: 每一个能级都将分裂为 $\mathscr{N}$ 个不同的能级, 它们分布在宽度为 Δ 的能量间隔中, 如图 11–15 所示. 如果 $\mathscr{N}$ 的 [1160]
值非常大, 情况将会怎样呢? 在每一个区间 Δ 中, 很多可能的能量彼此非常靠近, 以致实际上构成了一个连续统; 这样就出现了一些 "容许能带", 它们被一些 "禁止能带" 所隔开. 每一个容许能带含有 $\mathscr{N}$ 个能级 (如果考虑到电子的自旋, 则应是 $2\mathscr{N}$ 个), 促使电子从一个势阱进入下一个势阱的耦合作用越强. 能带的宽度就越大 (由此可以料到, 最低的能带应是最窄的, 这是因为, 能量越 [1161]
小, 导致电子渡越的隧道效应就越微弱). 电子的各个定态都是退定域的. 和补充材料 $\mathrm{M_{III}}$ 中的图 3–26 类似的图形绘于图 11–16, 此图概略地表示各能级和对应的波函数.

最后注意, 在初始时刻, 如果电子定域在长链的一端, 则在此后的演变过程中, 它将沿着长链迁移.

① 参看补充材料 $\mathrm{J_{IV}}$ 的练习 8.

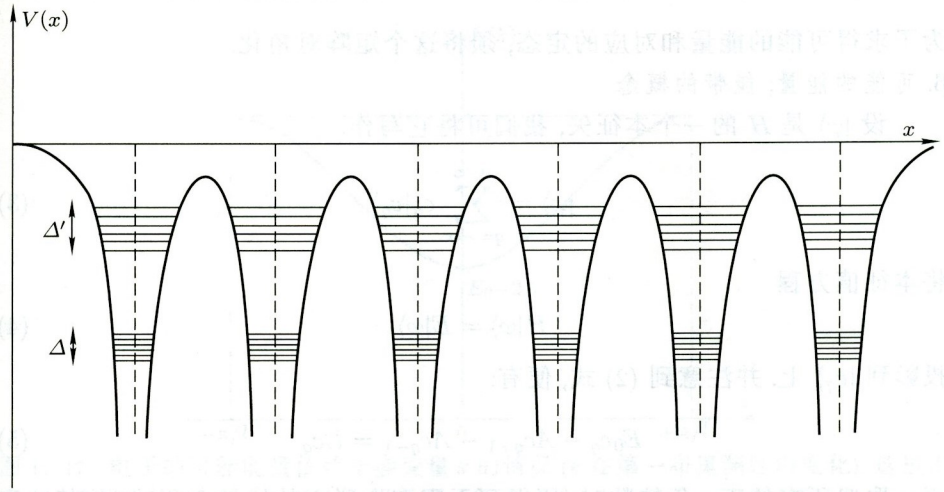


图 11–16 在等间隔的多个势阱构成的势场中的能级略图. 图中画出了两个能带, 宽度各为 Δ 和 Δ'. 能带越深, 其宽度越窄, 这是因为电子通过隧道效应穿越势垒将更为困难.

长链中的第 n 个离子构成一个原子时, 我们将它的态记作 $|v_n\rangle$. 为简单起见, 假设与邻近原子相联系的波函数 $v_n(x)$ 的互相覆盖可以忽略, 并假设基 $\{|v_n\rangle\}$ 是正交归一的:

$$\langle v_n|v_p\rangle = \delta_{np} \tag{1}$$

此外, 下面只考虑由诸右矢 $|v_n\rangle$ 张成的态空间的一个子空间. 像这样, 局限在电子可以进入的子空间, 这显然是进行一种近似计算. 这种近似的合理性可以得自变分法 (参看补充材料 $\mathrm{E_{XI}}$); 不在总空间中, 而在诸右矢所张成的空间中, 将哈密顿算符 H 对角化, 就可以证明, 我们将会得到电子的真实能量的较好的近似.

现在我们来写在基 $|v_n\rangle$ 中表示哈密顿算符 H 的矩阵. 所有离子的作用是等价的, 因此矩阵元 $\langle v_n|H|v_n\rangle$ 一定都等于同一个能量 E_0. 除了这些对角元以外, H 也有非对角元 $\langle v_n|H|v_p\rangle$ (即不同的态 $|v_n\rangle$ 之间的耦合, 它标志电子从一个离子渡越到另一个离子的可能性). 对远处的离子而言, 这种耦合显然是很微弱的, 因此, 我们只考虑矩阵元 $\langle v_n|H|v_{n\pm1}\rangle$, 并将它取作实常数 $-A$. 在这些条件下, 可将表示 H 的 (无穷阶的) 矩阵写作:

$$(H) = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & E_0 & -A & 0 & 0 \\ & -A & E_0 & -A & 0 \\ & 0 & -A & E_0 & -A \\ & 0 & 0 & -A & E_0 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \tag{2}$$

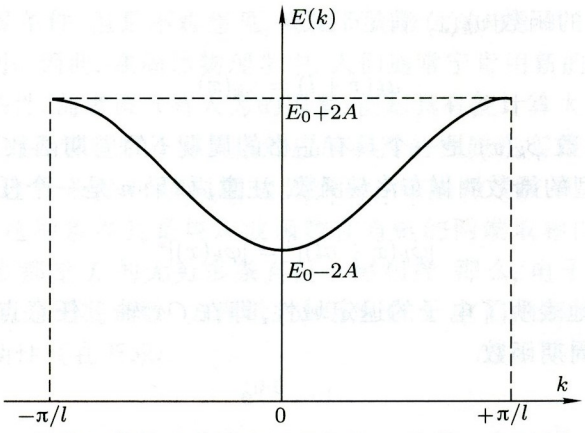


图 11–17 电子的可能能量依赖于参变量 k 的情况 (k 在第一布里渊区内变化). 这里出现一个能带, 它的宽度 $4A$ 正比于邻近原子间的耦合.

从而

$$\varphi_k(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kql} v_q(x) \tag{10–b}$$

其中

$$v_q(x) = \langle x|v_q\rangle \tag{11}$$

是与态 $|v_q\rangle$ 相联系的波函数. 由于态 $|v_q\rangle$ 可以通过幅度为 ql 的平移而导自态 $|v_0\rangle$, 我们有:

$$v_q(x) = v_0(x - ql) \tag{12}$$

于是便可将 (10–6) 式写作:

$$\varphi_k(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kql} v_0(x - ql) \tag{13}$$

我们再来计算 $\varphi_k(x + l)$:

$$\begin{aligned}\varphi_k(x+l) &= \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kql} v_0[x - (q-1)l] \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}kl} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}k(q-1)l} v_0[x - (q-1)l] \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}kl} \varphi_k(x)\end{aligned} \tag{14}$$

为了将这个值得注意的性质表示得简单一些, 我们令:

$$\varphi_k(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} u_k(x) \tag{15}$$

链端点处的边界条件. 但是不难想见, 离端点充分远的电子的行为受 "边缘效应"[①]的影响很小. 因此, 在固体物理学中, 人们通常宁肯用新的边界条件去代替真实的边界条件, 前者虽含有人为的因素, 但却具有使计算大大简化的优点, 同时, 为理解除边缘效应以外的其他效应所必需的性质在实质上并无变化.

这些新的边界条件叫做周期边界条件, 或叫做 "玻恩–冯卡门条件" (B.V.K. 条件), 这种条件就是规定波函数在直链的两端取相同的值. 我们还可以设想将长度都是 L 的无穷多条直链首尾相接, 那么, 电子的波函数就应该是以 L 为周期的周期函数. 方程组 (5) 仍然有效, 它们的解, (6) 式, 也成立, [1166]
但波函数的周期性现在要求:

$$e^{ikL} = 1 \tag{20}$$

从而, k 仅有的可能值具有下列形式:

$$k_n = n\frac{2\pi}{L} \tag{21}$$

其中 n 为零或正、负整数. 现在我们来证明, 就能带中所含定态的个数而言, B. V. K. 条件仍然给出正确的结果. 为此, 我们应计算第一布里渊区中有多少个容许值 k_n; 为求得此数, 可将这个区的宽度 $2\pi/l$ 除以 k 的相邻两值之间的距离 $2\pi/L$, 这样便再次得到:

$$\frac{2\pi}{l}\Big/\frac{2\pi}{L} = \frac{L}{l} = \mathscr{N} - 1 \simeq \mathscr{N} \tag{22}$$

我们还应该证明, 用 B.V.K. 条件求得的这 $\mathscr{N}$ 个定态在容许能带中分布的密度[②] $\rho(E)$ 与真实的 (对应于实际边界条件的) 定态的分布密度相同. 对于理解固体的物理性质来说, 态密度 $\rho(E)$ 是十分重要的 (在补充材料 C_{XIV} 中我们还将讨论这个问题). 可见, 至关紧要的是, 新的边界条件不使态密度受到修正. 我们将在补充材料 C_{XIV} (§1–c) 中, 通过封闭在 "刚盒" 内的自由电子气这一简单例子去证明, 用 B.V.K. 条件求得的态密度是正确的; 实际上, 在那个例子中, 我们可以算出真实的定态, 并将它们和利用盒子内壁上的周期边界条件求得的结果进行比较 (还可参看补充材料 O_{III} 的 §3).

b. 讨论

从孤立原子的一个离散的非简并能级 (例如基态能级) 出发, 我们得到了上述离子链的一系列可能的能级, 它们集中在宽度为 $4A$ 的容许能带中. 如果从原子的另一能级 (例如第一激发能级) 出发, 我们将得到另一个能带, 如此类推. 每一个能级都演变为一个能带, 于是如图 11–18 所示, 将出现一系列容许能带, 它们为一些禁止能带所隔开.

① 对于三维晶体, 这就等于将 "体积效应" 和 "表面效应" 区分开来.

② $\rho(E)\mathrm{d}E$ 是能量在 E 和 $E+\mathrm{d}E$ 之间的不同的定态的数目.

a. 一般方法

如果两个质子相距很远, 那么其中的一个与电子结合成氢原子, 另一个保持孤立, 处于 H^+ 离子的形态. 如果令两个质子靠近, 那么电子就可以从一个质子 "跳到" 另一个质子, 将使情况发生根本的变化 (参看第四章 §C–2). 因此, 我们要研究体系的定态能量随两质子间距的变化. 我们将会看到, 对于这个间距的某一个值, 基态能级的能量将通过一个极小值, 这一点可以解释 H_2^+ 分子的稳定性.

若要严格处理这个问题, 就应该写出三个粒子的体系的哈密顿算符, 并解出其本征值方程. 但是, 如果采用玻恩–奥本海默近似 (参看补充材料 A_V 的 §1–a), 那么这个问题就可大为简化. 由于分子中电子的运动比质子的运动快得多, 后者在一级近似下可以忽略; 于是问题就归结为求解在两个固定质子的引力作用下的电子的哈密顿算符的本征值方程. 换句话说. 两质子间的距离 R 不是作为量子力学变量而是作为一个参变量来处理的, 电子的哈密顿算符和体系的总能量都依赖于这个量. [1170]

对于 H_2^+ 离子, 这样简化了的方程恰好可对 R 的一切值严格解出. 但对其他较复杂的分子而言, 情况就不是这样的了. 那时, 我们将求助于补充材料 E_{XI} 所讲的变分法. 虽然本文只研究 H_2^+ 离子, 我们仍将应用变分法, 因为这种方法还可推广到其他分子.

b. 符号

用 R 表示位于 P_1 和 P_2 处的两个质子间的距离, 用 r_1 和 r_2 分别表示电子与各质子间的距离 (图 11–20). 我们将以玻尔半径 a_0 为自然原子单位来量度这些长度 (参看第七章 §C–2), 也就是令:

$$\rho = R/a_0$$
$$\rho_1 = r_1/a_0 \quad \rho_2 = r_2/a_0 \tag{1}$$

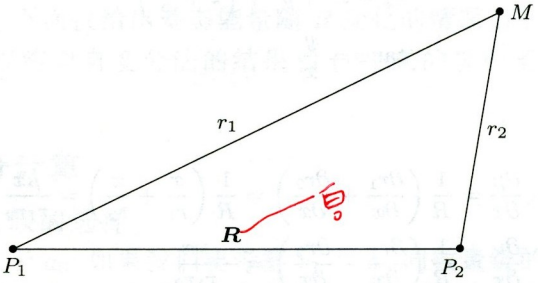


图 11–20 用 r_1 表示电子 (M) 和质子 P_1 间的距离, 用 r_2 表示电子和质子 P_2 间的距离, 用 R 表示核间距离 P_1P_2.

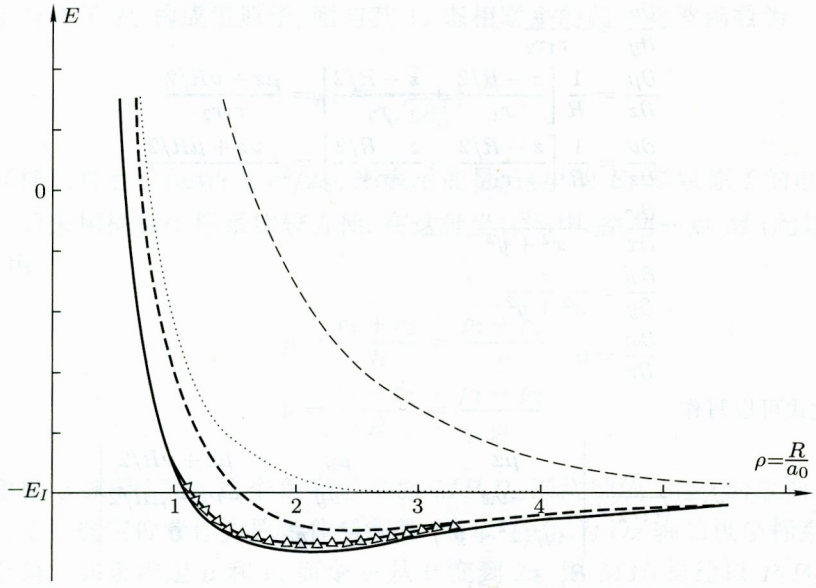


图 11–21 分子型离子 H_2^+ 的能量 E 随两质子的间距 R 变化的情况.

- 实线: 基态的准确总能量 (H_2^+ 离子的稳定性取决于这条曲线上存在一个极小值).
- 点虚线: 哈密顿算符的矩阵的对角元 $H_{11} = H_{22}$ (这个矩阵元的变化不能解释化学键).
- 虚线: 对于键合态和反键合态, 用 §2 的简单变分计算得到的结果 (虽是近似的, 但这种计算却能说明 H_2^+ 离子的稳定性).
- 三角形区段: 用 §3–a 的较复杂的变分计算得到的结果 (采用半径可调的原子轨道大大改善了精确度, 特别是在短距离时).

于是哈密顿算符

$$H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \tag{13}$$

非常接近以质子 P_1 为核心的氢原子的哈密顿算符, 当然, 同样的想法也适用于 R 甚大于 a_0 而 r_2 与 a_0 同数量级的情况. 因此, 当两质子相距很远时, 哈密顿算符 (13) 的本征函数实际上就是氢原子的定态波函数.

[1173] 如果与 R 相比, a_0 不可忽略, 则上述结论当然不再成立. 可是, 我们知道, 不论 R 之值如何, 选取以两质子中的每一个为核心的原子态构成的一个试探右矢族. 总是很方便的. 这种选择实际上就是名为原子轨道线性组合法的一种

[1174] 普遍方法在 H_2^+ 离子这一特殊情况下的应用. 更确切地说, 我们用 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 表示描述两个氢原子的 $1s$ 态的右矢, 则有:

$$\langle \boldsymbol{r}|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \mathrm{e}^{-\rho_1}$$

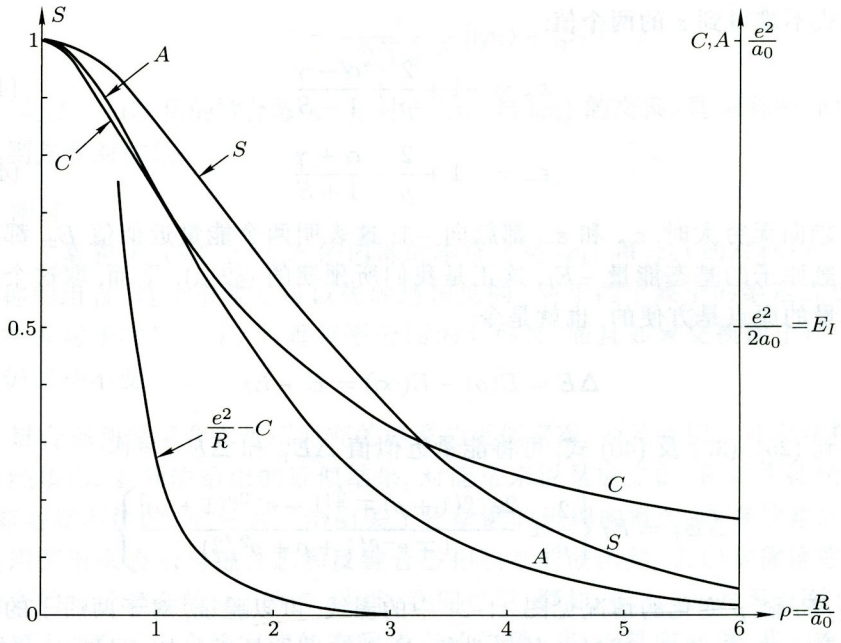


图 11-22 S (重叠积分), C (库仑积分) 和 A (共振积分) 随 $\rho = R/a_0$ 变化的情况. 当 $R \to \infty$ 时, S 和 A 按指数规律趋向于零, 但 C 只是按 e^2/R 的规律减小 (质子 P_1 和以 P_2 为核心的原子之间的 "受屏蔽" 的相互作用 $\frac{e^2}{R} - C$ 却仍是按指数规律减小的.

d. 键合态和反键合态

α. 能量近似值的计算

我们令:

$$E = \varepsilon E_I$$
$$A = \alpha E_I$$
$$C = \gamma E_I \tag{43}$$

于是可将方程 (21) 写作: [1179]

$$\begin{vmatrix} -1+\frac{2}{\rho}-\gamma-\varepsilon & \left(-1+\frac{2}{\rho}\right)S-\alpha-\varepsilon S \\ \left(-1+\frac{2}{\rho}\right)S-\alpha-\varepsilon S & -1+\frac{2}{\rho}-\gamma-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{44}$$

或写作:

$$\left[\gamma+\varepsilon+1-\frac{2}{\rho}\right]^2 = \left[\alpha+\left(\varepsilon+1-\frac{2}{\rho}\right)S\right]^2 \tag{45}$$

也出现在图 11–32 中, 在此图中我们用虚线表示近似表示式 (52) 和 (53) 的变化情况. 在此图中特别可以看到, 根据变分计算, ΔT_e 在平衡时 ($\rho \simeq 2.5$) 是负的, 而 ΔV 是正的; 根据 (99) 式, 这两个结果都不对. 在这里我们看到变分计算的局限性: 对于总能量 $\langle T_e + V\rangle$, 它提供的数据是可接受的, 但分别地对于 $\langle T_e\rangle$ 和 $\langle V\rangle$, 则是不可接受的; 这两个平均值与波函数紧密相关.

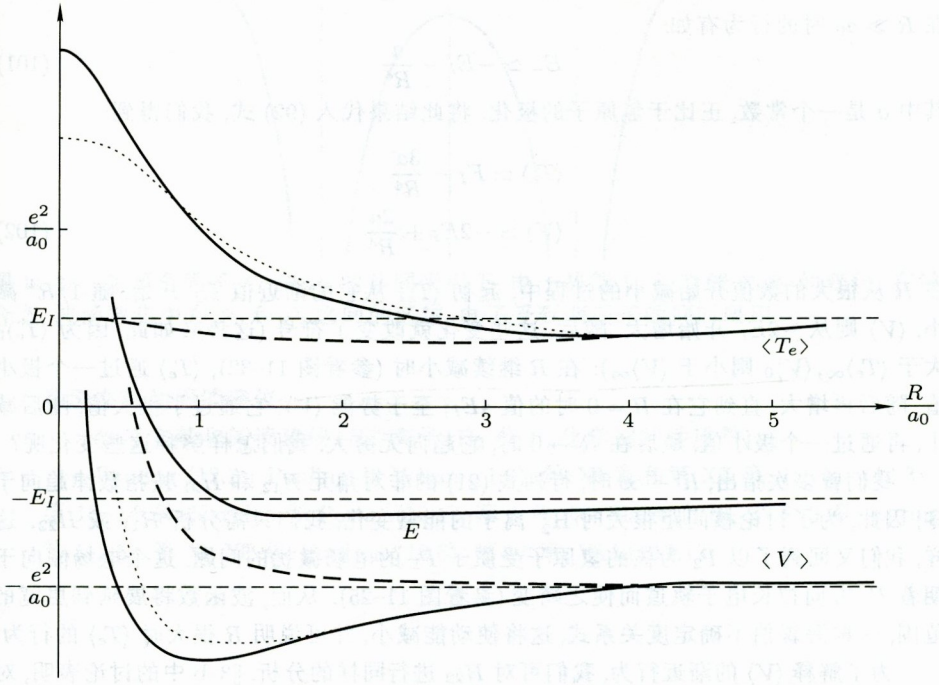


图 11–32 H_2^+ 离子的电子动能 $\langle T_e\rangle$ 和势能 $\langle V\rangle$ 随 $\rho = R/a_0$ 的变化情况 (为了比较, 图中还绘出了总能量 $E = \langle T_e\rangle + \langle V\rangle$).

- 实线: 准确值 (化学键的成因在于 $\langle V\rangle$ 减小的速度比 $\langle T_e\rangle$ 增加的速度稍快一些).
- 长虚线: 用 §2 的简单变分法提供的键合波函数算出的平均值.
- 短虚线: 将位力定理应用于同样的变分计算所提供的能量而求得的数值.

不必求助于 §1–c 中所述的严格计算, 应用位力定理就可以得到 $\langle T_e\rangle$ 和 $\langle V\rangle$ 的较好近似值. 实际上, 只需将准确的关系式 (92) 应用于得自变分法的能量 E, 这样, 我们可以预期求得一个可接受的结果, 这是因为变分近似只用来提供总能量 E. 如此求得的 $\langle T_e\rangle$ 的值和 $\langle V\rangle$ 的值在图 11–32 中以短虚线表示, 为了比较, 图中还以实线绘出了 $\langle T_e\rangle$ 和 $\langle V\rangle$ 的真实值 (这是将位力定理应用于图 11–21 的实际曲线所得的结果). 首先我们可以证实, 对于 $\rho = 2.5$, 短虚线表明 ΔT_e 是正的, 而 ΔV 是负的, 正如我们所预期的. 此外, 这些曲线的总趋势相当如实地重现了实线曲线的总趋势: 只要 $\rho \gtrsim 1.5$, 应用于变分能量的位力定理实际上给出了很接近实际的数值, 比之于直接计算近似态中的平均值, 这是一个相当大的改进.

壳层 $2p$ 内表示 W_{mv} 和 W_D 的矩阵是单位矩阵的倍数. 比例系数的计算见补充材料 $\mathrm{B_{XII}}$, 结果是:

$$\langle W_{mv}\rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-8}$$

$$\langle W_D\rangle_{2p} = 0 \tag{C-9}$$

[1223] 得到(C–9) 式的原因在于, W_D 正比于 $\delta(\boldsymbol{R})$, 因而只能在 S 态中具有非零平均值 (若 $l \geqslant 1$, 波函数在原点的值等于零).

β. W_{SO} 项

我们需要计算下列各矩阵元:

$$\langle n=2; l=1; s=\frac{1}{2}; m'_L; m'_S|\xi(R)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|n=2; l=1; s=\frac{1}{2}; m_L; m_S\rangle \tag{C-10}$$

其中

$$\xi(R) = \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\frac{1}{R^3} \tag{C-11}$$

如果在 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 表象中计算, 我们可将矩阵元 (C–10) 的径向部分从角向部分以及自旋部分分开, 这样便得到:

$$\xi_{2p}\langle l=1; s=\frac{1}{2}; m'_L; m'_S|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|l=1; s=\frac{1}{2}; m_L; m_S\rangle \tag{C-12}$$

其中 ξ_{2p} 是一个数, 等于径向积分:

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\int_0^\infty \frac{1}{r^3}|R_{21}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r \tag{C-13}$$

$2p$ 态的径向函数 $R_{21}(r)$ 是已知, 因此, 可以计算 ξ_{2p}, 结果为 (参看补充材料 $\mathrm{B_{XII}}$):

$$\xi_{2p} = \frac{1}{48\hbar^2} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-14}$$

可见径向变量已经消失, 根据 (C–12) 式, 我们应转向算符 $\xi_{2p}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 的对角化, 该算符也只作用于角变量和自旋变量.

为了用一个矩阵来表示算符 $\xi_{2p}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$, 我们可以选择几种不同的基:

— 首先, 上面一直使用的基:

$$\left\{\left|l=1; s=\frac{1}{2}; m_L; m_S\right\rangle\right\} \tag{C-15}$$

它是由 $\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, L_z, S_z$ 的共同本征矢构成的;

— 若引入总角动量

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{C-16}$$

$$E_{n,J} = m_e c^2 - \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} - \frac{m_e c^2}{2n^4} \left(\frac{n}{J+1/2} - \frac{3}{4} \right) \alpha^4 + \cdots \tag{C-28}$$

第一项是电子的静止能量, 第二项来自第七章的理论, 第三项是本章算出的到 W_f 的第一级的修正值.

(iv) 即使不存在任何外场和任何入射光子, 我们仍应考虑在空间存在着一种涨落的电磁场 (参看补充材料 $\mathrm{K_V}$, §3–d–δ). 这种现象与电磁场的量子特性有关, 在上面我们并未考虑这种特性. 原子与电磁场的涨落相耦合, 结果消除了 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的简并: 相对于能级 $2p_{1/2}$, 能级 $2s_{1/2}$ 升高了一个量, 我们称之为 "兰姆位移", 其值约为 1060 MHz (见图 12–4).

对 1949 年发现的这个现象已进行了大量的理论研究和实验研究, 这些研究构成了近代量子电动力学发展的起点.

§D. 能级 $n = 1$ 的超精细结构

现在, 合乎逻辑的是研究 W_{hf} 对精细结构能级 $2s_{1/2}, 2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的影响, 以便证实与质子自旋 $\boldsymbol{I}$ 有关的相互作用是否会在每一个这样的能级中引起超精细结构. 然而, 由于 W_f 并未消除基态能级 $1s$ 的简并, 更简单的问题就是研究 W_{hf} 对基态能级的影响. 在这一特例中得到的结果很容易推广到 $2s_{1/2}, 2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 这些能级.

1. 问题的梗概

a. 能级 $1s$ 的简并

能级 $1s$ 并无轨道简并 ($l = 0$). 但是, $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{I}$ 的分量 S_z 和 I_z 各自都可取两个值: $m_S = \pm 1/2$ 和 $m_I = \pm 1/2$. 因此, 能级 $1s$ 的简并度等于 4, 对于这个能级, 一种可能的基由下列矢量构成:

$$\left\{ \left| n = 1; l = 0; m_L = 0; M_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right\} \tag{D-1}$$

b. 能级 $1s$ 没有精细结构

我们将证明, W_f 项并未消除能级 $1s$ 的简并.

[1228] W_{mv}项和 W_D 项并不作用于 m_S 和 m_I, 在子空间 $1s$ 中, 它们是用若干倍的单位矩阵来表示的, 我们可以求得 (参看补充材料 $\mathrm{B_{XII}}$):

$$\langle W_{mv} \rangle_{1s} = -\frac{5}{8} m_e c^2 \alpha^4 \tag{D-2}$$

$$\langle W_D \rangle_{1s} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \tag{D-3}$$

利用第十章的公式 (B–22) 和 (B–23), 不难得到:

$$\begin{cases} S_z|F=1;m_F=1\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|F=1;m_F=1\rangle \\ S_z|F=1;m_F=0\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|F=0;m_F=0\rangle \\ S_z|F=1;m_F=-1\rangle &= -\dfrac{\hbar}{2}|F=1;m_F=-1\rangle \\ S_z|F=0;m_F=0\rangle &= \dfrac{\hbar}{2}|F=1;m_F=0\rangle \end{cases} \tag{E–9}$$

由此可得在基 $\{|F,m_F\rangle\}$ 中表示 S_z 的矩阵 (基矢的顺序为 $|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle, |0,0\rangle$)

$$(S_z) = \frac{\hbar}{2} \times \begin{array}{|cccc|}\hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \tag{E–10}$$

描红的线加粗

附注:

将上面的矩阵和在同一基中表示 F_z 的矩阵对比一下是很有教益的, 后者是:

$$(F_z) = \hbar \times \begin{array}{|cccc|}\hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \tag{E–11}$$

[1236] 首先可以看出, 这两个矩阵并不成比例: 矩阵 (F_z) 是对角的, 而矩阵 (S_z) 则不是对角的.

但是, 如果我们只看此两矩阵在子空间 $F=1$ 中的子块 [在 (E–10) 和 (E–11) 式中用粗线条围起来的部分], 那么便可发现两者是成比例的; 若用 P_1 表示子空间 $F=1$ 上的投影算符 (参看补充材料 $\mathrm{B_{II}}$), 则有:

$$P_1 S_z P_1 = \frac{1}{2} P_1 F_z P_1 \tag{E–12}$$

不难证实, 在 S_x 和 F_x 之间, 以及在 S_y 和 F_y 之间也存在着同样的关系.

这样, 我们便在一种特殊情况下得到了维格纳 – 埃克特定理 (见补充材料 $\mathrm{D_X}$), 根据这个定理, 在总角动量的一个给定的本征子空间中, 表示矢量算符的所有矩阵是互成比例的. 在这个例子中, 我们可以清楚地看到, 不是对于这些算符本身, 而是对于它们在总角动量的一个给定的本征子空间内的限制算符, 才存在这种比例关系.

此外, (E–12) 式中的比例系数 1/2 也可从投影定理直接得到. 根据补充材料 $\mathrm{D_X}$ 的公式 (30), 这个系数实际上等于:

$$\frac{\langle \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{F}\rangle_{F=1}}{\langle \boldsymbol{F}^2\rangle_{F=1}} = \frac{F(F+1)+s(s+1)-I(I+1)}{2F(F+1)} \tag{E–13}$$

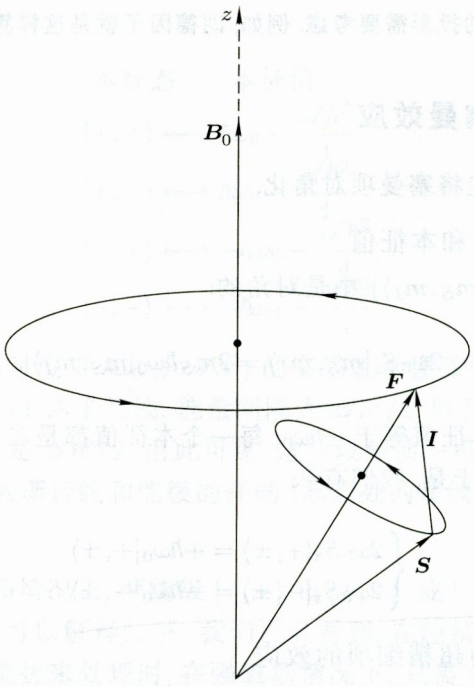


图 12–6 在原子矢量模型中, $\boldsymbol{S},\boldsymbol{I}$ 与 $\boldsymbol{F}$ 的运动. 在弱磁场中, $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{I}$ 在超精细耦合的影响下围绕着 $\boldsymbol{F}$ 快速进动, 而 $\boldsymbol{F}$ 则围绕着 $\boldsymbol{B}_0$ 慢速进动 (即拉莫尔进动).

而且在态 $|F=1;m_F=0\rangle$ 与态 $|F=0;m_F=0\rangle$ 之间有非对角元; 根据表 (E–15)(或图 12–5), 这两个态之间的能量间隔为 $\mathscr{A}\hbar^2$. 由此推知, $\langle S_z\rangle$ 除一个静态分量之外, 还有一个受角频率 $\mathscr{A}\hbar$ 调制的分量; 这个结果使我们联想到原子矢量模型的结果①. [1239]

附注:

我们可以在微扰理论和原子矢量模型之间建立一种联系. 实际上, 在塞曼哈密顿算符 $2\omega_0 S_z$ 中, 只保留能级 $F=1$ 和 $F=0$ 上的矩阵元, 就可以求得弱磁场 B_0 对这两个能级的影响, 也就是说, 可以不考虑 S_z 在 $|F=1;m_F=0\rangle$ 和 $|F=0;m_F=0\rangle$ 之间的矩阵元. 如此类推, 我们也可以不考虑 $\langle S_z\rangle$ 的受调制的分量, 因为它是和那个矩阵元成正比的. 因此, 我们只需保留 $\langle S_z\rangle$ 的平行于 $\langle\boldsymbol{F}\rangle$ 的分量.

但是, 当我们要计算与磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 的相互作用能时, 在原子矢量模型中的做法正是如此. 在弱磁场中, $\boldsymbol{F}$ 围绕 $\boldsymbol{B}_0$ 的进动实际上比 $\boldsymbol{S}$ 围绕 $\boldsymbol{F}$ 的进动要慢得多. 因此, $\boldsymbol{B}_0$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的垂直于 $\boldsymbol{F}$ 的分量之间的相互作用的效应平均说来等于零, 从而

① 我们同样可以在 $\langle F_x\rangle,\langle S_x\rangle,\langle F_y\rangle,\langle S_y\rangle$ 的演变之间建立平行的关系, 还可以对图 12–6 中的矢量 $\boldsymbol{F}$ 与 $\boldsymbol{S}$ 在 Ox 轴或 Oy 轴上的投影进行类似的分析. 但须指出, $\langle\boldsymbol{F}\rangle$ 和 $\langle\boldsymbol{S}\rangle$ 的运动并不完全和经典角动量的运动一致; 特别地, $\langle\boldsymbol{S}\rangle$ 的模不一定是常数 (在量子力学中, $\langle\boldsymbol{S}^2\rangle\neq\langle\boldsymbol{S}\rangle^2$); 参看补充材料 F$_X$ 的讨论.

级) 为:

$$\begin{array}{cc} \text{本征态} & \text{本征值} \\ |+,+\rangle \longleftrightarrow & \hbar\omega_0 + \dfrac{\mathscr{A}\hbar^2}{4} \\ |+,-\rangle \longleftrightarrow & \hbar\omega_0 - \dfrac{\mathscr{A}\hbar^2}{4} \\ |-,+\rangle \longleftrightarrow & -\hbar\omega_0 - \dfrac{\mathscr{A}\hbar^2}{4} \\ |-,-\rangle \longleftrightarrow & -\hbar\omega_0 + \dfrac{\mathscr{A}\hbar^2}{4} \end{array} \tag{E–21}$$

在图 12–7 中, 右侧 (对应于 $\hbar\omega_0 \gg \mathscr{A}\hbar^2$) 的实线表示强磁场中的能级, 我们得到的是两条斜率为 $+1$ 的平行线, 能量间隔为 $\mathscr{A}\hbar^2/2$, 以及斜率为 -1 的两条平行线, 能量间隔也是 $\mathscr{A}\hbar^2/2$. 由此可见, 这一段和前一段所述的微扰处理给出了强磁场情况下的渐近线和能级的开端 (起点处的切线方向).

附注: [1241]

对于强磁场情况下, 两能级 $|+,+\rangle$ 和 $|+,-\rangle$, 或 $|-,+\rangle$ 和 $|-,-\rangle$, 之间的间隔 $\mathscr{A}\hbar^2/2$, 可以解释如下. 我们已经看到, 在超精细耦合相对于塞曼项而言被当作微扰来处理时, 在强磁场情况下, 只需考虑 $\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}$ 的表示式 (E–19) 中的 I_zS_z 项. 因此, 总哈密顿算符 (E–8) 在强磁场中可以写作:

$$2\omega_0 S_z + \mathscr{A} I_z S_z = 2\left(\omega_0 + \frac{\mathscr{A}}{2} I_z\right) S_z \tag{E–22}$$

由此可见, 现在的情况相当于除外场 $\boldsymbol{B}_0$ 以外, 电子自旋还 "看到" 一个较弱的 "内场". 它来源于 $\boldsymbol{I}$ 与 $\boldsymbol{S}$ 之间的超精细耦合, 视核自旋向上还是向下, 它有两个可能值. 这个场加强或削弱 $\boldsymbol{B}_0$, 从而导致 $|+,+\rangle$ 和 $|+,-\rangle$, 或 $|-,+\rangle$ 和 $|-,-\rangle$ 之间的能量差异.

c. 在 $\langle \boldsymbol{S}_z\rangle$ 的演变中出现的玻尔频率 [1242]

在强磁场中, $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{B}_0$ 之间的塞曼耦合比 $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{I}$ 之间的超精细耦合重要得多. 首先, 我们如果略去超精细耦合, 那么, 从原子矢量模型就可以预见到: $\boldsymbol{S}$ 围绕 $\boldsymbol{B}_0$ 的方向 Oz 轴而进动 (由于 $|\boldsymbol{B}_0|$ 很大, 进动很快), $\boldsymbol{I}$ 则保持不动 (这是因为我们已经假设 ω_n 可以忽略如图 12–8).

超精细耦合的分解式 (E–19) 对于经典矢量仍然成立. 由于 $\boldsymbol{S}$ 的高速进动, S_+ 项和 S_- 项也在高速地振荡, 它们的平均效应等于零, 从而, 只有 I_zS_z 这一项是重要的. 因此, 超精细耦合的效应就是增添了一个微弱的场, 其方向平行于 Oz 轴, 其数值正比于 I_z (参看前段的附注), 这个场使 $\boldsymbol{S}$ 围绕 Oz 轴的进动受到加速或减速, 视 I_z 的符号而异. 于是原子矢量模型预见到 S_z 在强磁场中处于静态.

我们可以证明, 量子理论对于观察算符 S_z 的平均值 $\langle S_z\rangle$ 给出类似的结果. 实际上, 如我们已经看到的, 在强磁场中确定的能态为 $|m_S, m_I\rangle$. 但是在这个基中, 算符 S_z

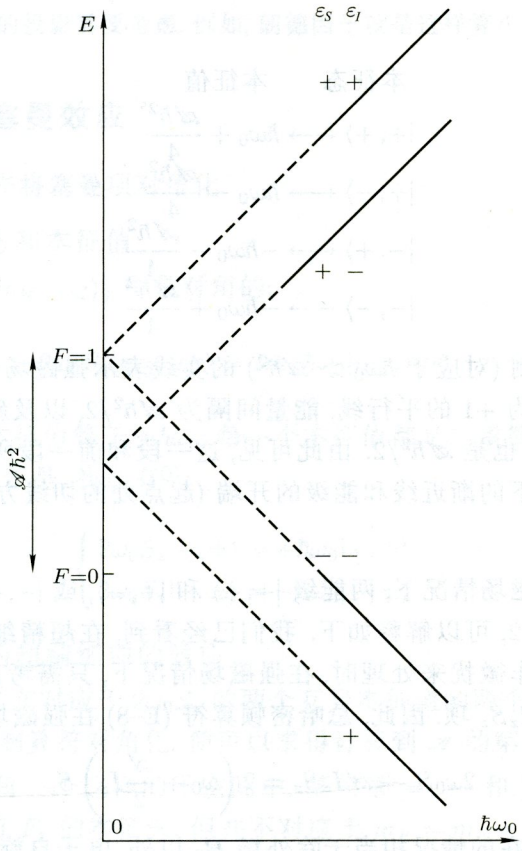


图 12–7 氢原子的能级 $1s$ 在强磁场中的塞曼图. 对于电子自旋的每一种取向 ($\varepsilon_S = +$ 或 $\varepsilon_S = -$), 我们都得到两条平行线, 它们的能量间隔为 $\mathscr{A}\hbar^2/2$, 两线各自对应于质子自旋的一种取向 ($\varepsilon_I = +$ 或 $\varepsilon_I = -$).

只有对角元. 因此, 在 $\langle S_z \rangle$ 的演变中不可能出现任何异于零的玻尔频率, 从而, $\langle S_z \rangle$ 是一个静态的量①, 这与弱磁场中的情况相反 (参看 §E–2–c).

[1243]

4. 中等磁场中的塞曼效应

a. 在基 $\{|F, m_F\rangle\}$ 中表示总微扰的矩阵

态 $|F, m_F\rangle$ 是算符 $\mathscr{A}\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}$ 的本征态. 因此, 在基 $\{|F, m_F\rangle\}$ 中表示这个算符的矩阵是对角的. 对应于 $F = 1$ 的对角元是 $\mathscr{A}\hbar^2/4$, 对应于 $F = 0$ 的对角元是 $-3\mathscr{A}\hbar^2/4$. 此外, 我们已在 (E–10) 式中写出在同一个基中表示 S_z 的矩

① 对 $\langle S_x \rangle$ 和 $\langle S_y \rangle$ 的研究并无任何困难. 我们可以求得两个玻尔角频率: 一个是 $\omega_0 + \mathscr{A}\hbar/2$, 略大于 ω_0, 另一个是 $\omega_0 - \mathscr{A}\hbar/2$, 略小一些; 它们对应于 I_z 所产生的 "内场" 的两种可能的取向, 这个场将叠加在外场 B_0 上.

我们将同样发现 $\boldsymbol{I}$ 围绕 S_z 所产生的 "内场" 进动.

(i) 核的总电荷 $-Zq$ (阶数 $k=0$ 的矩), 它给出一个势能: [1248]

$$V_0(\boldsymbol{r})=qU_0(\boldsymbol{r})=-\frac{Zq^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2}$$

(对于质子, $Z=1$), 但在第七章中研究氢原子的时候, 我们所取的哈密顿算符正好是:

$$H_0=\frac{\boldsymbol{P}^2}{2m_e}+V_0(\boldsymbol{R}) \tag{3}$$

这就是说, 在主要的哈密顿算符 H_0 已经纳入了 $V_0(\boldsymbol{R})$.

(ii) 核的电四极矩 ($k=2$). 我们应将与此对应的势添加到势 V_0 上, 从而得到超精细哈密顿算符中的一项, 即所谓电四极项. 应用补充材料 $\mathrm{E_X}$ 的结果不难写出这一项; 但在氢原子中这一项为零, 因为质子, 一个自旋为 $1/2$ 的粒子, 没有电四极矩 (参看补充材料 $\mathrm{E_X}$ 的 §2–c–α).

(iii) 阶数等于 $4,6,\cdots$ 的电多极矩, 在 $k\leqslant 2I$ 时, 原则上都会出现; 但就质子而言, 它们都等于零.

最后, 对于氢原子, (2) 式中的势就是电子实际上 "看到" 的势①, 不必再对此进行修正 (所谓氢原子, 我们指的就是电子 – 质子体系, 不包括各同位素如氘, 氘核的自旋 $I=1$, 对此, 我们应该考虑电四极超精细哈密顿算符; 参看本文末尾的附注 (i)).

现在考虑 (1) 式中来源于矢势 $\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{r})$ 的那些项. 用 $\boldsymbol{M}_I$ 表示质子的磁偶极矩 (根据和上面相同的理由, 质子不可能具有阶数 $k>1$ 的磁多极矩), 我们有:

$$\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{r})=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\boldsymbol{M}_I\times\boldsymbol{r}}{r^3} \tag{4}$$

于是, 保留 (1) 式中 $\boldsymbol{A}_I$ 的线性项, 便可得到超精细哈密顿算符 W_{hf}:

$$W_{hf}=-\frac{q}{2m_e}[\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{R})+\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{R})\cdot\boldsymbol{P}]-2\mu_{\mathrm{B}}\left(\frac{\boldsymbol{S}}{\hbar}\right)\cdot\nabla\times\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{R}) \tag{5}$$

再将其中的 $\boldsymbol{A}_I$ 换成它的表示式 (4) 即可 (由于 W_{hf} 已经对 H_0 的能级进行了微小的修正, 略去含 $\boldsymbol{A}_I^2$ 的二阶项完全是合理的); 下一段我们进行代换.

2. 超精细哈密顿算符的详细形式 [1249]

a. 质子的磁矩和电子的轨道磁矩的耦合

① 在这里我们只考虑核外的势, 在核外多极矩展开是可行的. 在核内, 我们知道, 势并不具有 (2) 式的形式, 这将导致原子能级的偏移, 即所谓 "体积效应"; 我们已在补充材料 $\mathrm{D_{XI}}$ 中研究过这个效应, 在这里不再考虑.

γ. 接触项

现将 (20) 式代入 (5) 式的最后一项, 以便求得质子的内磁场对 W_{hf} 的贡献. 这样, 我们将得到一个算符 W_{hf}^{c}, 叫做接触项, 在表象 $\{|\varphi_{k,l,m,\varepsilon}\rangle\}$ 中, 它的矩阵元为:

$$\begin{aligned}&\langle\varphi_{k,l,m,\varepsilon}|W_{hf}^{c}|\varphi_{k',l',m',\varepsilon'}\rangle\\&\quad=-\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_{\mathrm{B}}M_I}{\hbar}\langle\varepsilon|S_z|\varepsilon'\rangle\frac{2}{\rho_0^3}\iiint_{r\leqslant\rho_0}\mathrm{d}^3r\varphi_{k,l,m}^{*}(\boldsymbol{r})\varphi_{k',l',m'}(\boldsymbol{r})\end{aligned}\tag{23}$$

现令 ρ_0 趋向于零, 则对 r 的积分区域 $4\pi\rho_0^3/3$ 也趋向于零, 于是 (23) 式的右端变为:

$$-\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_{\mathrm{B}}M_I}{\hbar}\langle\varepsilon|S_z|\varepsilon'\rangle\frac{8\pi}{3}\varphi_{k,l,m}^{*}(\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0})\varphi_{k',l',m'}(\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0})\tag{24}$$

可见接触项就是:

$$W_{hf}^{c}=-\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{8\pi}{3}\boldsymbol{M}_I\cdot\left(\frac{2\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{S}}{\hbar}\right)\delta(\boldsymbol{R})\tag{25}$$

这就是说, 在 $\rho_0\to0$ 时, (20) 式的内磁场所支配的区域虽然趋于零, 但 W_{hf}^{c} 却保持有限值, 这是因为, 内磁场随 $1/\rho_0^3$ 趋向无穷大.

附注:

(i) 在 (25) 式中, 算符 $\boldsymbol{R}$ 的函数 $\delta(\boldsymbol{R})$ 其实就是投影算符:

$$\delta(\boldsymbol{R})=|\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0}\rangle\langle\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0}|\tag{26}$$

[1254] (ii) 只当 $l=l'=0$ 时, 这也就是 $\varphi_{k,l,m}(\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0})$ 和 $\varphi_{k',l',m'}(\boldsymbol{r}=\boldsymbol{0})$ 不等于零的必要条件 [参看第七章 §C–4–c–β], (25) 式的算符的矩阵元才不等于零; 可见接触项只出现在 S 态.

(iii) 在 §2–a 中为了研究 $\boldsymbol{M}_I$ 与电子轨道磁矩间的耦合, 我们曾假设 $\boldsymbol{A}_I(\boldsymbol{r})$ 的表示式 (4) 在空间处处成立, 这相当于忽略了一个事实, 即磁场 $\boldsymbol{B}$ 在质子内部实际上具有 (20) 式的形式. 人们可能怀疑这种做法是否正确, 在 W_{hf}^{L} 中是否也不存在轨道接触项.

实际情况完全不是这样. 对于磁场 $\boldsymbol{B}_i$ 来说, 含有 $\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}_I+\boldsymbol{A}_I\cdot\boldsymbol{P}$ 的这一项将导至一个算符, 它正比于:

$$\boldsymbol{B}_i\cdot\boldsymbol{L}=\frac{\mu_0}{4\pi}M_I\frac{2}{\rho_0^3}L_z\tag{27}$$

我们来计算这个算符在 $\{|\varphi_{k,l,m}\rangle\}$ 表象中的矩阵元. 和前面一样, 算符 L_z 的存在要求 $l,\,l'\geqslant1$; 应在 0 到 ρ_0 之间积分的径向函数在原点的行为有如 $r^{l+l'+2}$, 因而它至少像 r^4 一样迅速地趋于零. 尽管 (27) 式中有 $1/\rho_0^3$ 的项, 但在 $r=0$ 和 $r=\rho_0$ 之间的积分在 $\rho_0\to0$ 的极限情况下将等于零.

3. 结论: 超精细结构的哈密顿算符

现在将算符 $W_{hf}^{L}, W_{hf}^{\mathrm{dip}}$ 及 W_{hf}^{c} 相加, 并引用质子的磁偶极矩 $\boldsymbol{M}_I$ 与它的角动量 $\boldsymbol{I}$ 之间的比例关系:

$$\boldsymbol{M}_I = g_p \mu_n \left(\frac{\boldsymbol{I}}{\hbar}\right) \tag{28}$$

(参看第十二章的 §B–2–a), 我们得到:

$$W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_{\mathrm{B}}\mu_n g_p}{\hbar^2}\left\{\frac{\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{L}}{R^3} + 3\frac{(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{R})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{R})}{R^5} - \frac{\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}}{R^3} + \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}\delta(\boldsymbol{R})\right\} \tag{29}$$

这个算符同时在电子的态空间和质子的态空间中起作用; 我们可以立即证实这就是在第十二章 [参看 (B–20) 式] 中引入的算符.

附注:

(i) 人们也许要问, 如何将公式 (29) 推广到核自旋 $I > 1/2$ 的原子.

首先, 若 $I = 1$, 我们在前面已经指出, 这时核可以具有电四极矩, 它将把自己的贡献增添到 (2) 式中的 $V_0(\boldsymbol{r})$ 中去. 于是在超精细哈密顿算符中, 除 (29) 式中的磁偶极项以外, 还有一个电四极超精细项. 由于电相互作用不会直接影响电子自旋, 这个四极项只作用于 (诸) 电子的轨道变量. [1255]

若 $I > 1$, 就会出现其他电的或磁的核多极矩, I 的值越大, 矩的数目越多. 来源于电矩的超精细项只作用于电子的轨道变量, 来源于磁矩的超精细项则作用于两类变量, 即轨道的和自旋的. 若 I 的值很大, 则超精细哈密顿算符的结构将十分复杂. 但在实际问题中, 在绝大多数情况下, 我们可以只考虑磁偶极和电四极超精细哈密顿算符. 其实, 阶数大于 2 的核多极矩对原子的超精细结构的贡献非常小, 因而这些贡献在实验上是很难观察到的. 从物理上看, 这是由于, 和电子波函数的空间展延度 a_0 相比较, 核的线度实在是太小了.

(ii) 我们对质子产生的场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 所作的简化假设 (在一个球内是严格的均匀场, 在球外是偶极场) 并不是必要的, 这是因为, 即使核的磁性是按任意方式分布的, 磁偶极哈密顿算符的形式, (25) 式, 也能成立, 从而导至变化更为复杂的内场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ (但在这里我们始终假设核的空间展延度和 a_0 相比是可以忽略的, 参看下面的注). 证明的方法就是将本文所提供的方法直接推广. 我们可以考虑包含核在内的一个球 S_ε, 球心在原点, 半径为 $\varepsilon \ll a_0$.

若 $I = \frac{1}{2}$, 则 S_ε 外面的场具有 (16) 式的形式, 由于 ε 甚小于 a_0, 这个场的贡献直接导致 (13) 式和 (22) 式中的项. 至于 S_ε 内部的场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 的贡献, 它只依赖于电子波函数在原点处的值和 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 在 S_ε 中的积分. 考虑到 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 穿过任意封闭曲面的通量等于零, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 的每一个分量在 S_ε 中的积分都可以变换为在 S_ε 之外

补充材料 $\mathrm{B}_{\mathrm{XII}}$

精细结构哈密顿算符在态 $1s, 2s$ 与 $2p$ 中的平均值的计算

[1257]

1. $\langle 1/R\rangle, \langle 1/R^2\rangle$ 和 $\langle 1/R^3\rangle$ 的计算
2. 平均值 $\langle W_{mv}\rangle$
3. 平均值 $\langle W_D\rangle$
4. 计算在能级 $2p$ 中与 W_{SO} 相联系的系数 ξ_{2p}

对于氢原子, 精细结构哈密顿算符 W_f 是三项之和:

$$W_f = W_{mv} + W_{SO} + W_D \tag{1}$$

这已在第十二章 §B–1 中详细研究过.

本文的目的是计算这三个算符在氢原子的态 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 中的平均值, 在第十二章中, 为简明起见, 未曾进行这些计算. 为此, 我们先计算在这些态中的平均值 $\langle 1/R\rangle$, $\langle 1/R^2\rangle$ 和 $\langle 1/R^3\rangle$.

1. $\langle 1/R\rangle, \langle 1/R^2\rangle$ 和 $\langle 1/R^3\rangle$ 的计算

与氢原子的定态相联系的波函数为 (参看第七章, §C).

$$\varphi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}) = R_{n,l}(r)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \tag{2}$$

$\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$ 是球谐函数; 与态 $1s$, $2s$, $2p$ 对应的径向函数 $R_{n,l}(r)$ 的表示式为:

$$\begin{cases} R_{1,0}(r) = 2(a_0)^{-3/2}\mathrm{e}^{-r/a_0} \\ R_{2,0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2}\left(1-\dfrac{r}{2a_0}\right)\mathrm{e}^{-r/2a_0} \\ R_{2,1}(r) = (2a_0)^{-3/2}(3)^{-1/2}\dfrac{r}{a_0}\mathrm{e}^{-r/2a_0} \end{cases} \tag{3}$$

其中 a_0 是玻尔半径:

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2}{m_e q^2} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \tag{4}$$

诸 Y_l^m 是作为 θ 与 φ 的函数归一化的, 因此, 与 $r = |\boldsymbol{r}|$ 相联系的算符 R 的 q [1258]

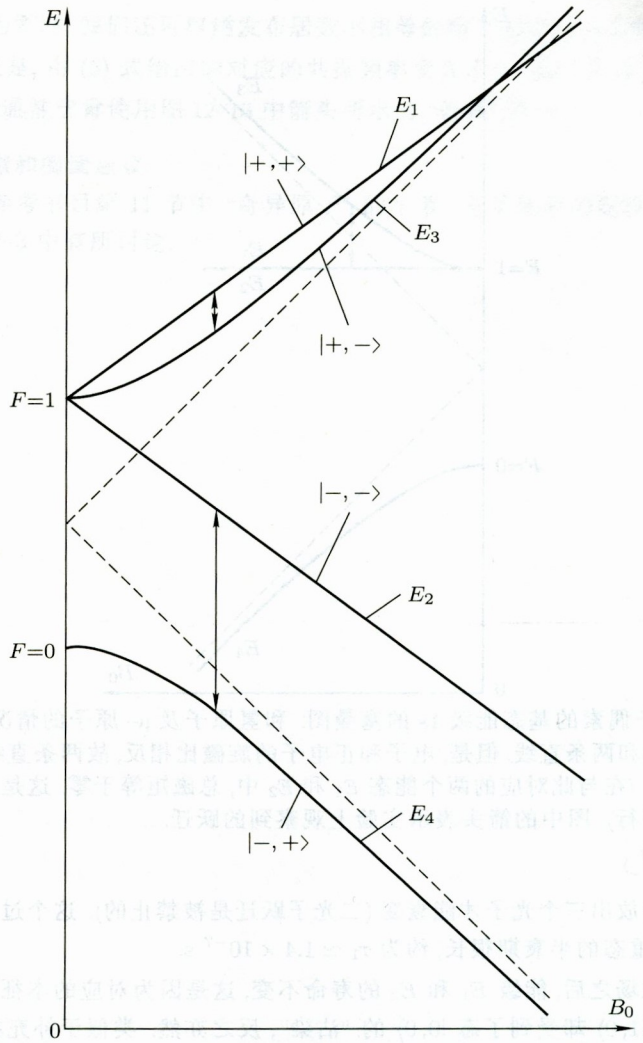


图 12–12 μ−原子的基态能级 $1s$ 的塞曼图. 在这里我们并未忽略 μ^+ 子的磁矩与静磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 之间的塞曼耦合, 故两条直线 (在强磁场中, 对应于电子自旋的同一取向和 μ^+ 子自旋的两个不同的取向) 不再平行, 这和氢原子的情况不相同 (绘制图 12–9 的塞曼图时, 并未考虑质子的拉莫尔角频率 ω_n). 对于静磁场的同一个值 $\boldsymbol{B}_0$, 能级 E_1 和 E_3 之间的距离以及能级 E_2 和 E_4 之间的距离, 同时通过极值; 图中的箭头表示在磁场等于这个值 $\boldsymbol{B}_0$ 时, 实验上观察到的跃迁.

因此, 电子偶素的塞曼图应具有图 12–13 所示的趋向. 它包含两条平行于 B_0 轴的重合的直线及一条双曲线.

实际上, 电子偶素是不稳定的. 它在放出光子的同时, 自己衰变. 没有磁场时, 从对称性的考虑可以证明, 态 $F=0$ (自旋的单态, 或叫做 "仲电子偶素") 衰变时放出两个光子, 它的半衰期约为 $\tau_0 \simeq 1.25\ 10^{-10}$ s. 反之, 态 $F=1$ (自旋的三重态, 或叫做 "正态 [1269]

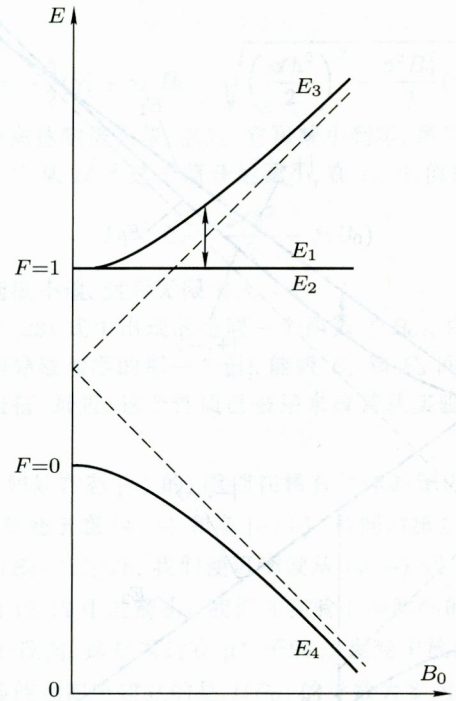


图 12–13 电子偶素的基态能级 $1s$ 的塞曼图. 和氢原子及 μ– 原子的情况相同, 此图共有一条双曲线和两条直线. 但是, 电子和正电子的旋磁比相反, 故两条直线的斜率为零, 因而两者重合 (在与此对应的两个能态 E_1 和 E_2 中, 总磁矩等于零. 这是因为电子自旋和质子自旋平行). 图中的箭头表示实验上观察到的跃迁.

正电

电子偶素") 要放出三个光子才能衰变 (二光子跃迁是被禁止的). 这个过程发生的可能性极小, 故三重态的半衰期很长, 约为 $\tau_1 \simeq 1.4 \times 10^{-7}$ s.

施加静磁场之后, 能级 E_1 和 E_2 的寿命不变, 这是因为对应的本征态并不依赖于 B_0. 可是, 态 $|1,0\rangle$ 却受到了态 $|0,0\rangle$ 的 "沾染", 反之亦然. 类似于补充材料 $\mathrm{H_{IV}}$ 中的计算, 可以用来证明, 能级 E_3 的寿命, 和它在磁场为零时的数值 τ_1 相比, 是缩短了 (能级 E_4 的寿命和数值 τ_0 相比, 是延长了). 于是, 处在态 E_3 的电子偶素放出两个光子而衰变的概率具有一定的数值.

B_0 不等于零时, 三个能态 E_1, E_2, E_3 的寿命不相等, 这正是确定电子偶素的超精细结构的方法的基础. 一个电子俘获一个正电子而构成电子偶素, 这样构成的很多原子通常均等地布居在四个能态 E_1, E_2, E_3, E_4. 在不为零的磁场 B_0 中, E_1 和 E_2 这两个态衰变得比态 E_3 慢一些, 所以在定态时, 前两个态的布居数大一些. 如果施加一个射频电场, 其频率为 $(E_3 - E_1)/h = (E_3 - E_2)/h$, 我们就可以诱发从态 E_1 和 E_2 到态 E_3 的共振跃迁 (图 12–13 中的箭头). 这样就提高了发射两个光子的衰变率, 如果改变振荡场的频率 (B_0 固定), 我们就可以探测到共振跃迁. 对于 B_0 的一个给定值, 测定了差 $E_3 - E_1$, 就可以利用公式 (24) 和 (25) 计算常数 $\mathscr{A}$.

[1279]

补充材料 $\mathbf{E}_{\mathbf{XII}}$ 氢原子的斯塔克效应

1. 能级 $n=1$ 的斯塔克效应
   a. 能级 $1s$ 的偏移是 $\mathscr{E}$ 的二次项
   b. 态 $1s$ 的偏振
2. 能级 $n=2$ 的斯塔克效应

我们来考虑处在平行于 Oz 轴的均匀静电场 $\mathscr{E}$ 中的一个氢原子. 除第七章讨论过的哈密顿算符之外, 现在还应该添加一个斯塔克哈密顿算符 W_S, 它描述原子的电偶极矩 $q\boldsymbol{R}$ 与电场 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 之间的相互作用能; W_S 可以写作:

$$W_S = -q\boldsymbol{\mathscr{E}}\cdot\boldsymbol{R} = -q\mathscr{E}Z \tag{1}$$

即使电场是实验室中可能实现的最强电场, 我们仍然有 $W_S \ll H_0$; 但是, 如果 $\mathscr{E}$ 足够强, 则 W_S 可能接近甚至大于 W_f 和 W_{hf}. 为了简化讨论, 在本文中我们假设, $\mathscr{E}$ 充分大, 以致 W_S 的效应比 W_f 的和 W_{hf} 的效应重要得多. 因此, 下面将应用微扰理论直接计算 W_S 对第七章中求得的 H_0 的本征态的影响 (我们不在这里解决的下一阶段问题是计算 W_f 以及 W_{hf} 对算符 H_0+W_S 的本征态的影响).

由于 H_0 和 W_S 都不作用于自旋变量, 我们将略去量子数 m_S 和 m_I.

1. 能级 $n=1$ 的斯塔克效应

a. 能级 $1s$ 的偏移是 $\mathscr{E}$ 的二次项

根据微扰理论, 考虑到第一级, 计算矩阵元:

$$-q\mathscr{E}\langle n=1, l=0, m_L=0|Z|n=1, l=0, m_L=0\rangle$$

便可得到电场的影响. 由于算符 Z 是奇的, 而基态能级具有确定的 (偶) 宇称, 故上列矩阵元等于零.

由此可见, 并不存在 $\mathscr{E}$ 的线性效应, 于是我们应过渡到微扰级数的下一项:

$$\varepsilon_2 = q^2\mathscr{E}^2 \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{2}$$

其中$E_n = -E_I/n^2$ 是 H_0 的本征值, 与本征态 $|n,l,m\rangle$ 相联系 (参看第七章 §C). 上面的和一定不等于零, 这是因为存在着一些态 $|n,l,m\rangle$, 它们的宇称和态 $|1,0,0\rangle$ 的相反. 由此可知, 考虑到 $\mathscr{E}$ 的最低级, 基态能级 $1s$ 的斯塔克偏移是二次的. 因为 $E_1 - E_n$ 永远是负的, 所以基态能级降低了. [1280]

b. 态 $1s$ 的偏振

我们曾经提到, 由于宇称的缘故, 算符 $q\boldsymbol{R}$ 的分量在态 $|1,0,0\rangle$ (未微扰基态) 中的平均值等于零.

存在着平行于 Oz 轴的电场 $\mathscr{E}$ 时, 基态不再是 $|1,0,0\rangle$, 而是 (根据第十一章 §B–1–b 的结果):

$$|\psi_0\rangle = |1,0,0\rangle - q\mathscr{E}\sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} |n,l,m\rangle \frac{\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n} + \cdots \tag{3}$$

这就是说, 电偶极矩 $q\boldsymbol{R}$ 在微扰基态中的平均值, 计算到 $\mathscr{E}$ 的第一级, 是 $\langle\psi_0|q\boldsymbol{R}|\psi_0\rangle$. 利用 $|\psi_0\rangle$ 的表示式 (3), 我们得到:

$$\langle\psi_0|q\boldsymbol{R}|\psi_0\rangle = -q^2\mathscr{E}\sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{\langle 1,0,0|\boldsymbol{R}|n,l,m\rangle\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle + \langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle\langle n,l,m|\boldsymbol{R}|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n} \tag{4}$$

于是我们看到, 电场 $\mathscr{E}$ 引起了一个 "感生" 偶极矩, 它正比于 $\mathscr{E}$. 其实, 利用球谐函数的正交关系式①, 不难证明, $\langle\psi_0|qX|\psi_0\rangle$ 和 $\langle\psi_0|qY|\psi_0\rangle$ 都等于零, 唯一的非零平均值为:

$$\langle\psi_0|qZ|\psi_0\rangle = -2q^2\mathscr{E}\sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{5}$$

换句话说, 感生偶极矩平行于外加电场$\mathscr{E}$, 这是不足为奇的, 因为我们知道态$1s$是球对称的. 感生偶极矩和电场之间的比例系数 χ 叫做线性电极化率. 我们看到, 利用量子力学可以计算这个极化率在态 $1s$ 中的值:

$$\chi_{1s} = -2q^2\sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{6}$$

2. 能级$n = 2$的斯塔克效应 [1281]

为了求得 W_s 对能级 $n = 2$ 的影响 (到第一级), 我们应将 W_s 在四个基态 $\{|2,0,0\rangle; |2,1,m\rangle, m = -1,0,+1\}$ 成的子空间中的限制算符对角化.

① 从这个关系可以推知, 只当 $l = 1, m = 0$ 时, $\langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle$ 才不等于零 (证法类似于下面 §2 开头对 $\langle 2,1,m|Z|2,0,0\rangle$ 所作的分析). 因此, 在 (2), (3), (4), (5), (6) 诸式中的求和实际上只遍及 n (还包括连续正能量谱中的态).

态 $|2,0,0\rangle$ 是偶的; 三个态 $|2,1,m\rangle$ 都是奇的. 因为 W_s 是奇的, 故矩阵元 $\langle 2,0,0|W_s|2,0,0\rangle$ 和九个矩阵元 $\langle 2,1,m'|W_s|2,1,m\rangle$ 都等于零(参看补充材料 $\mathrm{F_{II}}$). 但是, 态 $|2,0,0\rangle$ 和态 $|2,1,m\rangle$ 的宇称相反, 矩阵元 $\langle 2,1,m|W_s|2,0,0\rangle$ 可能不等于零.

现在证明, 实际上只有矩阵元 $\langle 2,1,0|W_s|2,0,0\rangle$ 不等于零. 这是因为, W_s 正比于 $Z=R\cos\theta$, 从而正比于 $\mathrm{Y}_1^0(\theta)$. 矩阵元 $\langle 2,1,m|W_s|2,0,0\rangle$ 所含有的对角变量的积分应具有下列形式:

$$\int \mathrm{Y}_1^{m*}(\Omega)\mathrm{Y}_1^0(\Omega)\mathrm{Y}_0^0(\Omega)\mathrm{d}\Omega$$

Y_0^0 是一个常数, 这个积分于是正比于 Y_1^m 和 Y_1^0 的标量积, 所以, 只在 $m=0$ 时, 其值才不等于零. 此外, Y_1^0, $R_{20}(r)$ 和 $R_{21}(r)$ 都是实函数, 故 W_s 的对应矩阵元也是实的. 现令:

$$\langle 2,1,0|W_s|2,0,0\rangle=\gamma\mathscr{E} \tag{7}$$

而不问 γ 的具体数值如何 [要计算它的值也不困难, 因为波函数 $\varphi_{2,1,0}(\boldsymbol{r})$ 和 $\varphi_{2,0,0}(\boldsymbol{r})$ 是已知的].

于是可见, 在能级 $n=2$ 中表示 W_s 的矩阵应具有下列形式 (基矢的顺序为 $|2,1,1\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,0,0\rangle$):

$$\begin{array}{|c|c|c|c|}\hline 0&0&0&0\\\hline 0&0&0&0\\\hline 0&0&0&\gamma\mathscr{E}\\\hline 0&0&\gamma\mathscr{E}&0\\\hline\end{array} \tag{8}$$

由此我们立即求得到 $\mathscr{E}$ 的第一级的修正值和零级的本征态:

$$\begin{array}{ccc} \text{本征态} & & \text{本征值}\\ |2,1,1\rangle & \leftrightarrow & 0\\ |2,1,-1\rangle & \leftrightarrow & 0\\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|2,1,0\rangle+|2,0,0\rangle) & \leftrightarrow & \gamma\mathscr{E}\\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|2,1,0\rangle-|2,0,0\rangle) & \leftrightarrow & -\gamma\mathscr{E}\end{array} \tag{9}$$

[1282] 现在我们看到, 能级 $n=2$ 的简并已部分地消除, 而且能量偏移是线性的而不是 $\mathscr{E}$ 的二次幂. 对于宇称相反而能量相等的两个能级 (这里是 $2s$ 和 $2p$) 来说, 线性斯塔克效应的出现具有典型的意义. 这种情况只存在于氢原子中 ($n\neq 1$ 的壳层有 l 重简并).

附注:

能级 $n=2$ 中的诸态是不稳定的. 可是, 态 $2s$ 的寿命却比 $2p$ 的寿命长得多, 这是因为原子可以自发地放出一个莱曼 α 光子 (寿命约为 10^{-9} s) 而很容易地从态 $2p$ 跃迁到 $1s$, 可是从态 $2s$ 退激发, 却需要放出两个光子 (寿命约为 1 s). 由于这个原因, 我们说态 $2p$ 是不稳定的, 而态 $2s$ 是亚稳的.

斯塔克哈密顿算符 W_s 在态 $2s$ 和 $2p$ 之间具有非零矩阵元, 因此, 所有的电场 (静态的或振荡的) 都以不稳态 $2p$"沾染" 了亚稳态 $2s$, 从而使态 $2s$ 的寿命比零电场时短得多. 这个现象叫做 "亚稳性猝灭" (还可参看补充材料 H_{IV}, 在该文中我们研究过寿命不等的两个态之间的耦合效应).

参考文献和阅读建议:

原子的斯塔克效应: Kuhn (11.1), 第 Ⅲ 章, §A–6 和 G:Ruark 和 Urey (11.9), 第 V 章, §12 和 §13; Sobel'man (11.12), 第 8 章, §28.

在 (2) 和 (6) 式中, 对中间态的求和可以用 Dalgarno 和 Lewis 的方法准确算出, 参看 Borowitz (1.7), §14–5, Schiff (1.18), §33. 原始文献:(2.34), (2.35), (2.36).

亚稳态的 "猝灭", 参看: Lamb 和 Retherford (3.11). 附录 Ⅱ; Sobel'man (11.12), 第 8 章, §28.5.

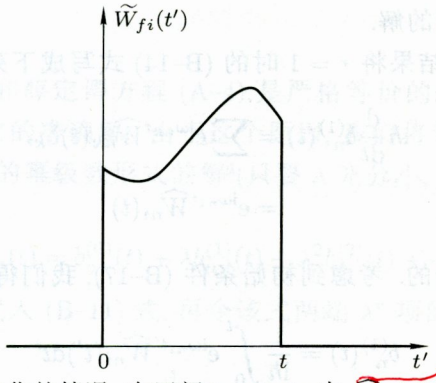


图 13–1 $\widetilde{W}_{fi}(t')$ 随 t' 变化的情况. 在区间 $0 \leqslant t' \leqslant t$ 内, $\widetilde{W}_{fi}(t')$ 与 $W_{fi}(t')$ 一致, 在此区间外, $\widetilde{W}_{fi}(t')$ 等于零. 计算到最低级的跃迁概率 $\mathscr{P}_{if}(t)$ 所涉及的是 $\widetilde{W}_{fi}(t')$ 的傅里叶变换.

此外还应注意, 若不论 t 的值如何, 矩阵元 $W_{fi}(t')$ 都等于零, 则计算到第一级的跃迁概率 $\mathscr{P}_{if}(t)$ 等于零.

附注:

我们并未讨论计算到 λ 的第一级的近似值成立的条件. 对此 (B–11) 式和 (B–19) 式便可看出, 这种近似可简单地归结为在 (B–11) 式的右端将系数 $b_k(t)$ 换成它们在 $t=0$ 时的值 $b_k(0)$. 显然, 只要 t 保持充分小, 以致 $b_k(0)$ 和 $b_k(t)$ 相差很小, 那么, 这种近似就保持有效. 反之, 如果 t 值变大, 那么, 我们绝不能先验地断定直到 λ 的第二级, 第三级 $\cdots$ 的修正是可以忽略的.

[1291]

§C. 重要特例: 正弦型微扰或恒定微扰

1. 普遍公式的应用

现在假设 $W(t)$ 取下列两种形式之一

$$\widehat{W}(t) = \widehat{W}\sin\omega t \tag{C–1–a}$$

$$\widehat{W}(t) = \widehat{W}\cos\omega t \tag{C–1–b}$$

其中 $\widehat{W}$ 是一个与时间无关的观察算符, ω 是一个恒定角频率. 这样的情况在物理学中是常见的. 例如, 在补充材料 $\mathrm{A}_{\mathrm{XIII}}$ 和 $\mathrm{B}_{\mathrm{XIII}}$ 中. 我们将研究角频率为 ω 的电磁波对一个物理体系的微扰; 那时, $\mathscr{P}_{if}(t)$ 就表示 λ 射的单色辐射在初态 $|\varphi_i\rangle$ 和态 $|\varphi_f\rangle$ 之间所激发的跃迁概率.

那么，共振近似就是合理的.

这就是说，如果正弦型微扰作用的时间 t 大于 $1/\omega$，那么，(C–11) 式的结果就是有效的. 这个条件的物理意义也是明显的：它表明在 $[0,t]$ 这段时间内，微扰已经进行了多次振荡，以致可以被体系感受为一种正弦型微扰. 反之，如果 t 小于 $1/\omega$，则微扰来不及振荡，在 (C–1–a) 式的情况下，它实际上相当于一种随时间线性地变化的微扰，而在 (C–1–b) 式的情况下，它相当于恒定微扰. [1296]

附注：

对于恒定微扰，条件 (C–16) 永远也不能满足，因为 ω 等于零. 但是也不难使前面 §b 中的计算在这种情况下仍然成立. 实际上，我们是在公式 (C–5–b) 中直接令 $\omega=0$，于是才在 (C–6) 式中得到适用于恒定微扰的跃迁概率 $\mathscr{P}_{if}(t)$ 的. 我们注意，现在 A_+ 和 A_- 两项是相等的，这清楚地表明，如果 (C–16) 式不能满足，反共振项便是不可忽略的.

概率 $\mathscr{P}_{if}(t)$ (时间 t 固定) 随能量差 $\hbar\omega_{fi}$ 变化的情况绘于图 13–4. 在 $\omega_{fi}=0$ 时，这个概率达到极大值，这与前面 §b 中的结果正好对应：如果微扰角频率为零，则在 $\omega_{fi}=0$ (简并能级) 时，这个微扰呈现共振特性. 更普遍地说，§b 中关于共振特性的那些想法都可以移植到这种情况.

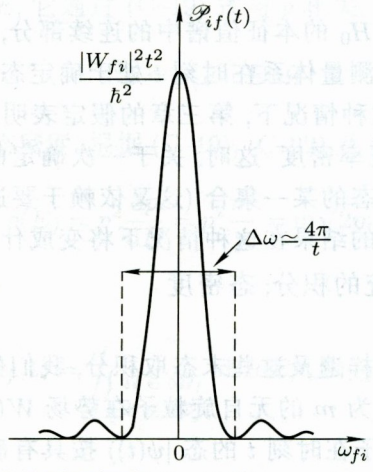


图 13–4　与恒定微扰相联系的跃迁概率 $\mathscr{P}_{if}(t)$ 随 $\omega_{fi}=(E_f-E_i)/\hbar$ 变化的情况 (t 值固定). 在点 $\omega_{fi}=0$ (能量守恒) 的附近出现共振，它的宽度和图 13–3 中的共振曲线的相等，但它的强度则是前图中的 4 倍 (因此，对恒定微扰来说，彼此相等的共振项和反共振项之间的干涉是相长的).

β. 一级近似的限度

在前面 (参看 §B–3–b 末尾的附注)，我们曾经指出，在 t 的值很大时，一级近似可能不再有效. 实际上，这就是我们从 (C–11) 式看到的. 在共振点，该式

附注:

(i) 设 W 是 (C–1–a) 式或 (C–1–b) 式的正弦型微扰, 它耦合着态 $|\varphi_i\rangle$ 和能量靠近 $E_i+\hbar\omega$ 的态的连续统 $|\beta_f, E_f\rangle$, 从 (C–11) 式开始, 我们可以进行与上面相同的推导, 结果得到:

$$w(\varphi_i,\alpha_f)=\frac{\pi}{2\hbar}|\langle\beta_f,E_f=E_i+\hbar\omega|W|\varphi_i\rangle|^2\rho(\beta_f,E_f=E_i+\hbar\omega) \tag{C–37}$$

(ii) 我们再回到一个粒子受势场散射的问题, 在 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 表象中, 势 W 的矩阵元由下式给出:

$$\langle\boldsymbol{r}|W|\boldsymbol{r}'\rangle=W(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{C–38}$$

现在假设体系的初态是一个具有确定动量的态:

$$|\psi(t=0)\rangle=|\boldsymbol{p}_i\rangle \tag{C–39}$$

我们要计算动量为 $\boldsymbol{p}_i$ 的入射粒子经散射后处于动量为 $\boldsymbol{p}$ 的态的概率, $\boldsymbol{p}$ 在给定值 $\boldsymbol{p}_f$ 的附近 (这里 $|\boldsymbol{p}_f|=|\boldsymbol{p}_i|$). 公式 (C–36) 给出单位时间内在围绕 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}_f$ 的单位立体角内的散射概率 $w(\boldsymbol{p}_i,\boldsymbol{p}_f)$:

$$w(\boldsymbol{p}_i,\boldsymbol{p}_f)=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\boldsymbol{p}_f|W|\boldsymbol{p}_i\rangle|^2\rho(E_f=E_i) \tag{C–40}$$

考虑到 (C–20), (C–38) 式及 $\rho(E)$ 的表示式 (C–24), 上式变为:

$$w(\boldsymbol{p}_i,\boldsymbol{p}_f)=\frac{2\pi}{\hbar}m\sqrt{2mE_i}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^6\left|\int \mathrm{d}^3r\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}_i-\boldsymbol{p}_f)\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}W(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{C–41}$$

可以看出, 此式的右端含有 $W(\boldsymbol{r})$ 对于 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}_i-\boldsymbol{p}_f$ 进行的傅里叶变换.

注意, 上面所取的初态 $|\boldsymbol{p}_i\rangle$ 是不可归一化的, 它不能表示一个粒子的物理状态. 然而, 尽管 $|\boldsymbol{p}_i\rangle$ 的模为无穷大, (C–41) 式右端却保持为有限值; 因此, 直观地分析一下, 我们就可以指望从这个公式求得一个正确的物理结果. 实际上, 根据 (C–20) 式, 与态 $|\boldsymbol{p}_i\rangle$ 相联系的概率流为:

$$J_i=\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^3\frac{\hbar k_i}{m}=\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^3\sqrt{\frac{2E_i}{m}} \tag{C–42}$$

[1302] 将概率除以这个概率流, 我们就得到:

$$\frac{w(\boldsymbol{p}_i,\boldsymbol{p}_f)}{J_i}=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{d}^3r\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}_i-\boldsymbol{p}_f)\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}W(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{C–43}$$

这个结果和玻恩近似下的散射的有效截面的表示式一致 (参看第八章的 §B–4).

上面的推导虽然不严格, 但却向我们表明, 玻恩近似下的散射有效截面也可以根据费米的黄金规则通过依赖于时间的途径而求出.

参考文献和阅读建议:

演变算符的微扰展开: Messiah (1.17), 第 XVII 章, §1 和 §2.

[1305]

1. 相互作用哈密顿算符. 选择定则

a. 与平面电磁波相联系的场和势

我们来考虑一个平面电磁波①, 其波矢为 $\boldsymbol{k}$ (平行于 Oy 轴), 角频率 $\omega = ck$; 波的电场平行于 Oz 轴, 磁场平行于 Ox 轴 (图 13–5).

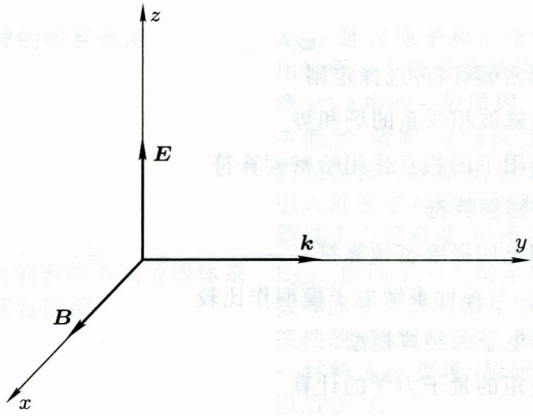


图 13–5 波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波的电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$.

对于这样一种波, 只要适当地选择规范 (参看附录 Ⅲ,§4–b–α), 我们总可以将标势 $U(\boldsymbol{r},t)$ 取为零; 从而矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ 便可由下面的实函数表示:

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \mathscr{A}_0 \boldsymbol{e}_z \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ky-\omega t)} + \mathscr{A}_0^* \boldsymbol{e}_z \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ky-\omega t)} \tag{1}$$

其中 $\mathscr{A}_0$ 是一个复常数, 它的幅角依赖于时间起点的选择. 由此式得到:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{i}\omega \mathscr{A}_0 \boldsymbol{e}_z \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ky-\omega t)} - \mathrm{i}\omega \mathscr{A}_0^* \boldsymbol{e}_z \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ky-\omega t)} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{i}k \mathscr{A}_0 \boldsymbol{e}_x \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ky-\omega t)} - \mathrm{i}k \mathscr{A}_0^* \boldsymbol{e}_x \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ky-\omega t)} \tag{3}$$

我们这样选择时间的起点, 使得常数 $\mathscr{A}_0$ 为纯虚数, 并且令:

$$\mathrm{i}\omega \mathscr{A}_0 = \frac{\mathscr{E}}{2} \tag{4–a}$$

$$\mathrm{i}k \mathscr{A}_0 = \frac{\mathscr{B}}{2} \tag{4–b}$$

[1306] 其中 $\mathscr{E}$ 和 $\mathscr{B}$ 是两个实数, 而且:

$$\frac{\mathscr{E}}{\mathscr{B}} = \frac{\omega}{k} = c \tag{5}$$

① 为简单起见, 在这里我们只限于平面波的情况; 但本文所得的结果可以推广到任意电磁场.

这样便有:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\mathscr{E}\boldsymbol{e}_z\cos(ky-\omega t) \tag{6}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)=\mathscr{B}\boldsymbol{e}_x\cos(ky-\omega t) \tag{7}$$

由此可见, $\mathscr{E}$ 和 $\mathscr{B}$ 就是所设的平面波的电场振幅和磁场振幅.

最后, 我们来计算这个平面波的坡印亭矢量 $\boldsymbol{G}$[①]:

$$\boldsymbol{G}=\varepsilon_0 c^2\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B} \tag{8}$$

将 (8) 式中的 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 用它们的表示式 (6) 和 (7) 来代替, 并对很多个周期取时间平均值, 再考虑到 (5) 式, 便得到:

$$\overline{\boldsymbol{G}}=\varepsilon_0 c\frac{\mathscr{E}^2}{2}\boldsymbol{e}_y \tag{9}$$

b. 弱强度极限下的相互作用哈密顿算符

上述平面波与原子中的电子相互作用, 电子的质量为 m, 电荷为 q, 到 O 点的距离为 r; 固定在 O 点的核所产生的中心势 $V(r)$ 将电子束缚于 O 点. 这个电子的量子力学哈密顿算符为:

$$H=\frac{1}{2m}[\boldsymbol{P}-q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)]^2+V(R)-\frac{q}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R},t) \tag{10}$$

式中的最后一项表示电子的自旋磁矩与平面波的振荡磁场的相互作用; $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)$ 和 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R},t)$ 都是算符, 要得到它们, 只需将经典表示式 (1) 和 (3) 中的 x,y,z 换成观察算符 X,Y,Z.

在 (10) 式右端的平方项的展开式中, 原则上必须注意 $\boldsymbol{P}$ 通常不能和 $\boldsymbol{R}$ 的函数对易. 但在目前情况下, 这种担心是不必要的; 这是因为, $\boldsymbol{A}$ 平行于 Oz 轴 [参看公式 (1)], 在乘积项中只出现一个分量 P_z; 但 P_z 可以和 $\boldsymbol{R}$ 的分量 Y 对易, 而在 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)$ 的表示式 (1) 中只出现这一个分量. 于是我们可以写出:

$$H=H_0+W(t) \tag{11}$$

其中 [1307]

$$H_0=\frac{\boldsymbol{P}^2}{2m}+V(R) \tag{12}$$

是原子的哈密顿算符, 而

$$W(t)=-\frac{q}{m}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)-\frac{q}{m}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R},t)+\frac{q^2}{2m}[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)]^2 \tag{13}$$

① 提醒一下, 穿过垂直于单位矢 n 的面元 $\mathrm{d}S$ 的能量流为 $\mathrm{G}_n\,\mathrm{d}S$.

β. 磁偶极跃迁

我们称 W_{DM} 所激发的跃迁为磁偶极跃迁; W_{DM} 表示电子的总磁矩和入射波的振荡磁场之间的相互作用.

研究为使 W_{DM} 在 $|\varphi_i\rangle$ 与 $|\varphi_f\rangle$ 之间具有非零矩阵元而要求这两个态满足的条件, 便可得到磁偶极跃迁的选择定则. 由于 L_x 和 S_x 都不改变量子数 l, 我们首先就得到 $\Delta l=0$, 算符 L_x 使 L_z 的本征值改变 ±1; 此外, 算符 S_x 使 S_z 的本征值 m_S 改变 ±1, 所以 $\Delta m_S=\pm1$. 还要注意, 入射波的磁场如果平行于 Oz 轴, 那么将有 $\Delta m_L=0$ 和 $\Delta m_S=0$. 将这些结果归纳起来, 便最后得到磁偶极跃迁的选择定则:

$$\begin{cases}\Delta l=0\\ \Delta m_L=\pm1,0\\ \Delta m_S=\pm1,0\end{cases}\tag{54}$$

附注:

存在着自旋–轨道耦合时, H_0 的本征态是以量子数 l 和 J 为标志的. 由于 L_x 和 S_x 不能与 $\boldsymbol{J}^2$ 对易, 故 W_{DM} 可以联系 l 值相同而 J 值不同的两个态. 利用角动量 l 和角动量 1/2 相加的公式 (参看补充材料 AX, §2), 很容易证明, (54) 式的选择定则将变为:

$$\begin{cases}\Delta l=0\\ \Delta J=\pm1,0\\ \Delta m_J=\pm1,0\end{cases}\tag{55}$$

[1314] 注意, 氢原子基态的超精细跃迁 $F=0\leftrightarrow F=1$ (参看第十二章, §D) 就是一种磁偶极跃迁, 这是因为算符 $\boldsymbol{S}$ 的分量在能级 $F=1$ 的态和态 $|F=0,m_F=0\rangle$ 之间具有非零矩阵元.

γ. 电四极跃迁

利用 (34) 式, 我们可以写出:

$$\begin{aligned}YP_z+ZP_y=YP_z+P_yZ&=\frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\{Y[Z,H_0]+[Y,H_0]Z\}\\&=\frac{m}{\mathrm{i}\hbar}(YZH_0-H_0YZ)\end{aligned}\tag{56}$$

如同 (36) 式的情况, 由上式可以导出:

$$\langle\varphi_f|W_{QE}(t)|\varphi_i\rangle=\frac{q}{2\mathrm{ic}}\omega_{fi}\langle\varphi_f|YZ|\varphi_i\rangle\mathscr{E}\cos\omega t\tag{57}$$

由此可见, $W_{QE}(t)$ 的矩阵元正比于算符 YZ 的矩阵元, 而这个算符是原子的电四极矩算符的一个分量 (参看补充材料 EX). 此外, 在 (57) 式中有这样一个量:

$$\frac{q\omega_{fi}}{c}\mathscr{E}=q\frac{\omega_{fi}}{\omega}\frac{\omega}{c}\mathscr{E}=q\frac{\omega_{fi}}{\omega}k\mathscr{E}\tag{58}$$

直到现在, 我们还没有考虑到任何阻尼. 不涉及计算上的细节, 我们只是回顾一下弱阻力的效应如何: 经过一段时间 τ, 固有运动将因阻力而消失, 但受迫运动则几乎不受影响 (假设充分远离共振, 即 $|\omega-\omega_0|\gg 1/\tau$). 因此, 我们最终只需保留 (63) 式的第二项:

$$z=\frac{q\mathscr{E}\cos\omega t}{m(\omega_0^2-\omega^2)} \tag{64}$$

附注:

在弱阻尼情况下, 远离共振时, 阻尼的准确机制是无关紧要的. 因此, 我们既不从经典力学的角度去讨论如何准确描述阻尼的问题, 我们只利用一个事实: 阻力的存在消除了电子的固有运动. [1317]

就共振激发而言, 情况就不一样了; 这时, 感生偶极矩将极其敏锐地依赖于阻尼的准确机制 (自发发射, 热弛豫等等). 由于这个原因, 我们不打算在 §3(共振激发的情况) 中计算 $\langle\boldsymbol{D}\rangle(t)$, 我们感兴趣的只是跃迁概率的计算.

在补充材料 B$_{\text{XIII}}$ 中, 我们再研究置于电磁波中同时又受到耗散过程影响的体系的一种特殊的模型 (导致自旋体系的布洛赫方程). 那时, 我们就可以计算感生偶极矩, 而不问激发频率如何.

γ. 极化率

设体系的电偶极矩为 $\mathscr{D}=qz$, 据 (64) 式便有:

$$\mathscr{D}=qz=\frac{q^2}{m(\omega_0^2-\omega^2)}\mathscr{E}\cos\omega t=\chi\mathscr{E}\cos\omega t \tag{65}$$

其中极化率 χ 的定义是:

$$\chi=\frac{q^2}{m(\omega_0^2-\omega^2)} \tag{66}$$

b. 感生偶极矩的量子力学的计算

我们先计算 (到 $\mathscr{E}$ 的第一级) 原子在时刻 t 的态矢量 $|\psi(t)\rangle$. 我们取 (22) 式给出的电偶极哈密顿算符 W_{DE} 作为相互作用的哈密顿算符; 此外, 再假设:

$$|\psi(t=0)\rangle=|\varphi_0\rangle \tag{67}$$

现在可以应用第十三章 §C–1 的结果, 但须将 W_{ni} 换为 $\dfrac{q\mathscr{E}}{m\omega}\langle\varphi_n|P_z|\varphi_i\rangle$, 而将 $|\varphi_i\rangle$ 换为 $|\varphi_0\rangle$; 这样便得到①:

$$|\psi(t)\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_0t/\hbar}|\varphi_0\rangle+\sum_{n\neq 0}\lambda b_n^{(1)}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_nt/\hbar}|\varphi_n\rangle \tag{68}$$

① 由于 W_{DE} 是奇的, $\langle\varphi_0|W_{DE}(t)|\varphi_0\rangle$ 为零, 所以 $b_0^{(1)}(t)=0$.

利用第十三章的公式 (C–4) 并用一个物理上无关紧要的总相位因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}E_0t/\hbar}$ 去乘 $|\psi(t)\rangle$, 便可将 (68) 式写作:

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n\neq 0} \frac{q\mathscr{E}}{2\mathrm{i}m\hbar\omega}\langle\varphi_n|P_z|\varphi_0\rangle \times \left\{\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{n0}t} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{\omega_{n0}+\omega} - \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{n0}t} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega_{n0}-\omega}\right\}|\varphi_n\rangle \tag{69}$$

[1318] 由此可以导出 $\langle\psi(t)|$ 以及 $\langle D_z\rangle(t) = \langle\psi(t)|qZ|\psi(t)\rangle$. 实际上, 在这个平均值的计算中, 我们只保留了 $\mathscr{E}$ 的线性项, 并略去了以角频率 $\pm\omega_{n0}$ 振荡 (计入弱阻尼时便会消失的固有运动) 的所有各项. 最后, 将 $\langle\varphi_n|P_z|\varphi_0\rangle$ 换为通过 $\langle\varphi_n|Z|\varphi_0\rangle$ 表出的公式 [参看 (36) 式] 之后, 我们得到:

$$\langle D_z\rangle(t) = \frac{2q^2}{\hbar}\mathscr{E}\cos\omega t\sum_n \frac{\omega_{n0}|\langle\varphi_n|Z|\varphi_0\rangle|^2}{\omega_{n0}^2-\omega^2} \tag{70}$$

c. 讨论. 振子强度

α. 振子强度的概念

我们令:

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}|\langle\varphi_n|Z|\varphi_0\rangle|^2}{\hbar} \tag{71}$$

f_{n0} 是一个无量纲的实数, 它标志 $|\varphi_0\rangle \leftrightarrow |\varphi_n\rangle$ 这种跃迁的特征, 可称之为这种跃迁的振子强度①. 若 $|\varphi_0\rangle$ 是基态, 则 f_{n0}, 如 ω_{n0} 一样, 是正的.

振子强度满足下列的加法规则 (托马斯–里克–库恩和定则):

$$\sum_n f_{n0} = 1 \tag{72}$$

利用 (36) 式, 我们可以写出:

$$f_{n0} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\varphi_0|Z|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|P_z|\varphi_0\rangle - \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\varphi_0|P_z|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|Z|\varphi_0\rangle \tag{73}$$

对 n 求和时, 可利用基 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 中的封闭性关系式; 这样, 我们得到:

$$\sum_n f_{n0} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\varphi_0|(ZP_z - P_zZ)|\varphi_0\rangle = \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1 \tag{74}$$

β. 弹性束缚电子模型在量子力学中的合理性

将定义 (71) 代入 (70) 式, 并将所得式子乘以某一体积中的原子数 $\mathscr{N}$ (该体积的线度应小于辐射的波长 λ). 于是, 该体积中总的感生电偶极矩为:

① 算符 Z 之所以出现在 (71) 式中, 是因为入射波沿 Oz 轴方向线性偏振. 我们也可以给振子强度下一个普遍的, 与入射波的偏振无关的定义.

$$\mathscr{N}\langle D_z\rangle(t)=\sum_n \mathscr{N} f_{n0}\frac{q^2}{m(\omega_{n0}^2-\omega^2)}\mathscr{E}\cos\omega t \tag{75}$$

比较 (75) 和 (65) 式可以看出, 这里的结果相当于有 $\mathscr{N}$ 个经典振子 [因为据 (72) 式有 $\sum_n \mathscr{N} f_{n0}=\mathscr{N}$], 它们的固有角频率并不都相等, 因为这些角频率就是在原子从态 $|\varphi_0\rangle$ 开始的跃迁中出现的各个玻尔角频率. 根据 (75) 式, 角频率为 ω_{n0} 的振子所占的比例为 f_{n0}. [1319]

最后, 就一个非共振波而言, 我们已经证实了弹性束缚电子的经典模型的合理性. 量子力学则给出了各振子的频率以及具有某一给定频率的振子所占的比例. 这个结果说明了振子强度的概念的重要性; 从这个结果反顾过去, 我们可以理解弹性束缚电子模型在介质子光学性质的研究中所取得的成功.

3. 共振激发. 吸收与受激发射

a. 与单色波相联系的跃迁概率

我们考虑原来处于态 $|\varphi_i\rangle$ 的一个原子, 它受到角频率靠近某一玻尔角频率 ω_{fi} 的电磁波的照射.

第十三章 §C–1 的结果 (正弦型激发) 可以直接用来计算跃迁概率 $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$. 利用 37 式 (这就是说, 我们采取电偶极近似), 便可得到:

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega)=\frac{q^2}{4\hbar^2}\left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2|\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle|^2\mathscr{E}^2F(t,\omega-\omega_{fi}) \tag{76}$$

其中

$$F(t,\omega-\omega_{fi})=\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\right\}^2 \tag{77}$$

在第十三章中, 我们讨论过 $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ 的共振特性. 在共振时, $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ 正比于 $\mathscr{E}^2$, 也就是正比于电磁能量的入射通量 [参看公式 (9)].

附注:

(i) 如果我们不使用导出矩阵元 (37) 所选取的规范 (27), 而使用导出哈密顿算符 (32) 所选取的规范 (29), 那么在 (76) 式中的因子 $(\omega_{fi}/\omega)^2$ 就没有了. 出现不同的结果不足为奇, 因为态 $|\varphi_f\rangle$ 和 $|\varphi_i\rangle$ 在这两种不同规范下的物理意义不同, 导致对应的 $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ 的物理意义也不同.

(ii) 然而, 当 $t\to\infty$ 时, 衍射函数 $F(t,\omega-\omega_{fi})$ 趋向于 $\delta(\omega-\omega_{fi})$, 因子 $(\omega_{fi}/\omega)^2$ 也趋近于一. 这使得在这两种规范下有相同的概率密度 $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$. 如果我们把入射电磁波看作一个被限制在非常大但是有限的空间范围内的准单色波包, 而不是一个延伸到无穷远处的平面波时, 这个结果是不难理解的. 此时当 $t\to\pm\infty$ 时, 原子 "看到" 的 $\boldsymbol{E}$ 场趋于零, 这样与 (28) 式所定义的函数 χ 相联系的规范变换趋于保持不变. 所以此时在这两种规范下对应的 $|\varphi_f\rangle$ 和 $|\varphi_i\rangle$ 分别代表相同的物理态. [1320]

$$\Gamma_R = \frac{1}{T_R} \tag{18–b}$$

b. 第一级的解: 线性响应

到第一级, 只有横向磁化强度 $\mathscr{M}_\perp$ 不等于零. 由于 $\mathscr{M}_+ = \mathscr{M}_-^*$, 故只需讨论 $\mathscr{M}_+$.

α. 横向磁化强度的运动

根据表 I, 若 $n=1$, 则 $p=\pm1$. 在 (16–a) 式中, 令 $n=1, p=\pm1$, 并注意到 (18) 式便有:

$$\begin{cases} {}^{(1)}_{1}\mathscr{M}_+ = \dfrac{\mathscr{M}_0}{2}\dfrac{1}{\omega_0-\omega+\mathrm{i}\Gamma_R} & \text{(19–a)} \\ {}^{(1)}_{-1}\mathscr{M}_+ = \dfrac{\mathscr{M}_0}{2}\dfrac{1}{\omega_0+\omega+\mathrm{i}\Gamma_R} & \text{(19–b)} \end{cases}$$

[1331] 将这些式子代入 (12–b), 然后代入 (9–b), 便求得 $\mathscr{M}_+$ (到 ω_1 的第一级):

$$\mathscr{M}_+ = \omega_1\frac{\mathscr{M}_0}{2}\left[\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{\omega_0-\omega+\mathrm{i}\Gamma_R}+\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega_0+\omega+\mathrm{i}\Gamma_R}\right] \tag{20}$$

$\mathscr{M}_+$ 的代表点在复平面上的运动和 $\mathscr{M}$ 在垂直于 $\boldsymbol{B}_0$ 的平面上的投影 $\mathscr{M}_\perp$ 的运动相同. 根据 (20) 式, 这个运动来源于两个角速度相同的圆运动的叠加, 其中之一是右旋的 ($\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ 的项), 另一个是左旋的 ($\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$ 的项). 因此, 合成结果一般是椭圆运动.

β. 两个共振点的存在

右旋圆运动在 $\omega_0=\omega$ 时具有最大振幅, 左旋圆运动则在 $\omega_0=-\omega$ 时具有最大振幅. 如果使磁场 $B_0=-\omega_0/\gamma$ 发生变化, 那么 $\mathscr{M}_+$ 就具有两个共振值 (而对于旋转磁场来说, 只有一个共振值; 参看补充材料 $\mathrm{F_{IV}}$). 这个现象可解释如下: 线性射频场可以分解为右旋圆分量和左旋圆分量, 其中的每一个都激发一次共振; 由于旋转方向相反, 故出现这些共振时的静磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 的方向也是相反的.

γ. 线性极化率

靠近一个共振时 (例如 $\omega_0\simeq\omega$ 时), 我们可以略去 (20) 式中的非共振项, 这样便有:

$$\mathscr{M}_+ \underset{\omega\simeq\omega_0}{\simeq} \omega_1\frac{\mathscr{M}_0}{2}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{\omega_0-\omega+\mathrm{i}\Gamma_R} \tag{21}$$

由此可见, $\mathscr{M}_+$ 正比于旋转方向与共振对应的那个射频场分量, 现在是 $B_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}/2$.

$\mathscr{M}_+$ 与该分量之比叫做线性极化率 $\chi(\omega)$:

$$\chi(\omega) = -\gamma\mathscr{M}_0\frac{1}{\omega_0-\omega+\mathrm{i}\Gamma_R} \tag{22}$$

$\chi(\omega)$ 是一个复极化率, 这表明在 $\mathscr{M}_+$ 与引起共振的射频场旋转分量之间存在着相移.

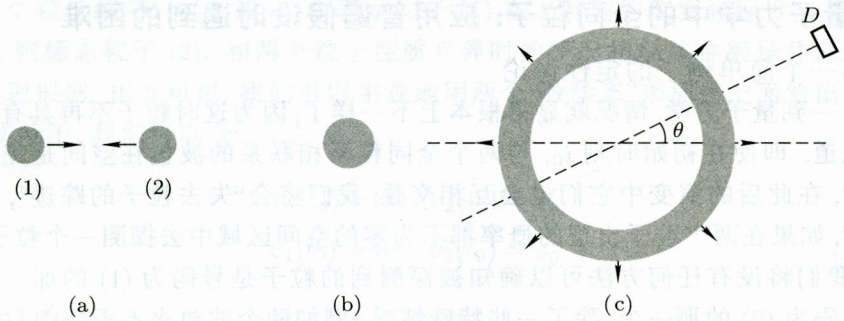


图 14–2　在体系的质心系内两个全同粒子的碰撞; 两粒子的波函数的概略表示.

碰撞以前 (图 a), 相向而行的两个波包是完全分开的, 因此, 我们可以给它们编号. 碰撞时 (图 b), 两个波包互相重叠. 碰撞以后 (图 c), 在半径随时间增大的球壳形区域中, 两粒子出现的概率不为零. 由于两个粒子的全同性, 当一个粒子在 $\boldsymbol{D}$ 处被探测到时, 我们不可能知道碰撞之前和这个粒子相联系的是波包 (1) 还是波包 (2).

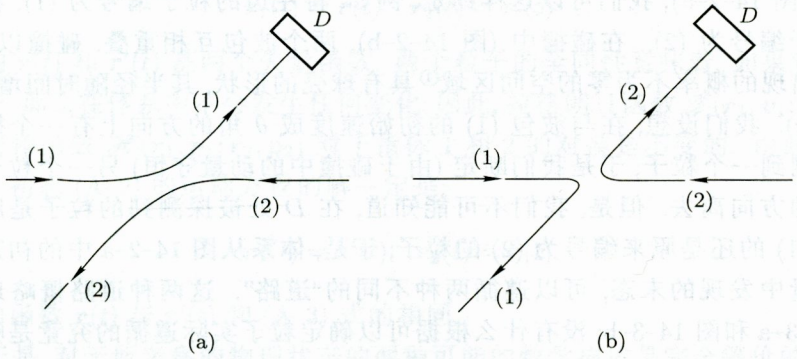


图 14–3　此图概略地表示体系从初态过渡到测量中发现的状态可能经过的两种“道路”; 由于两粒子的全同性, 没有任何方法可以确定体系实际遵循的“道路”.

要证明), 不同的可能性将导致不同的物理预言.

一旦陈述了对称性假设之后, 我们就将在 §D 中给出上述问题的答案. 在此以前, 我们再考察另一个例子, 它将使我们深刻理解两个粒子的全同性带来的困难.

b. 困难的起因: 交换简并

在前面的例子中, 我们所考察的两个波包最初完全是分开的, 因此, 我们可以给它们之中的每一个任意编上号码 (1) 或 (2). 但是, 如果我们希望确定与位置测量中某一给定结果相联系的数学右矢, 这时就会出现含混之处. 其实, 为了选择一个数学右矢去描述初始的物理状态, 我们也会遇到同样的困难. 这种类型的困难是与 “交换简并” 这一概念相关的, 我们将在这一段里引入这个

b. P_{21} 的性质

从定义 (B–4) 我们可以立即导出:

$$(P_{21})^2 = 1 \tag{B–13}$$

这就是说, 算符 P_{21} 是它自身的逆算符.

很容易证明, P_{21} 是厄米算符.

$$P_{21}^\dagger = P_{21} \tag{B–14}$$

实际上, 算符 P_{21} 在基 $\{|1:u_i;2:u_j\rangle\}$ 中的矩阵元可以写作:

$$\begin{aligned}\langle 1:u_{i'};2:u_{j'}|P_{21}|1:u_i;2:u_j\rangle &= \langle 1:u_{i'};2:u_{j'}|1:u_j;2:u_i\rangle \\ &= \delta_{i'j}\delta_{j'i}\end{aligned} \tag{B–15}$$

按定义, 算符 $P_{21}^\dagger$ 的矩阵元为:

$$\begin{aligned}\langle 1:u_{i'};2:u_{j'}|P_{21}^\dagger|1:u_i;2:u_j\rangle &= (\langle 1:u_i;2:u_j|P_{21}|1:u_{i'};2:u_{j'}\rangle)^* \\ &= (\langle 1:u_i;2:u_j|1:u_{j'};2:u_{i'}\rangle)^* \\ &= \delta_{ij'}\delta_{ji'}\end{aligned} \tag{B–16}$$

于是, $P_{21}^\dagger$ 的每一个矩阵元都等于 P_{21} 的对应矩阵元, 这就证明了 (B–14) 式.

从 (B–13) 式和 (B–14) 式可以推知 P_{21} 又是一个幺正算符:

$$P_{21}^\dagger P_{21} = P_{21}P_{21}^\dagger = 1 \tag{B–17}$$

[1380]

c. 对称右矢和反对称右矢. 对称化算符和反对称化算符

从(B–14) 式看来, 算符 P_{21} 的本征值一定是实数. 按照 (B–13) 式, 它们的平方等于 1, 因此, 这些本征值就是 +1 和 –1. 算符 P_{21} 的本征矢, 属于本征值 +1 的叫做对称右矢; 属于本征值 –1 的, 叫做反对称右矢, 即

$$\begin{aligned}&P_{21}|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle \quad \Longrightarrow |\psi_S\rangle \text{ 对称} \\ &P_{21}|\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle \quad \Longrightarrow |\psi_A\rangle \text{ 反对称}\end{aligned} \tag{B–18}$$

我们来考虑下列两个算符:

$$S = \frac{1}{2}(1 + P_{21}) \tag{B–19–a}$$

$$A = \frac{1}{2}(1 - P_{21}) \tag{B–19–b}$$

这两个算符都是投影算符. 实际上, 从 (B–13) 式可以推知:

$$S^2 = S \tag{B–20–a}$$

根据假设, 右矢 $|\varphi\rangle$ 属于空间 $\mathscr{E}_S$, 故我们有 $S|\varphi\rangle = |\varphi\rangle$, 于是, 我们只需将算符 S 作用 (C–14) 式的两端, 就可以证明: $|\varphi\rangle$ 可以表示为诸右矢 $S|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle$ 的线性组合.

但是, 必须注意, 诸右矢 $S|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle$ 并不是独立的. 实际上在原来的 (对称化以前的) 任意一个基右矢 $|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle$ 中, 我们先进行诸粒子的对换, 再将算符 S 或 A 作用于所得的新右矢, 那么, 根据 (B–62) 式和 (B–63) 式, 结果将是空间 $\mathscr{E}_S$ 中的同一右矢或空间 $\mathscr{E}_A$ 中的同一右矢 (有时相差一个符号).

这样一来我们就必须引入占有数的概念, 它的定义如下: 对于右矢 $|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle$ 而言, 单粒子态 $|u_k\rangle$ 的占有数 n_k 等于 $|u_k\rangle$ 这个态在序列 $\{|u_i\rangle,|u_j\rangle\cdots|u_p\rangle\}$ 中出现的次数, 也就是说, 等于处在 $|u_k\rangle$ 这个态的粒子数 (显然应有 $\sum_k n_k = N$). 在形如 $|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle$ 的两个互异右矢中, 如果所有各态的占有数是分别相等的, 那么, 通过一个置换算符的作用, 我们就可以从一个右矢得到另一个右矢; 因而, 将对称化算符 S (或反对称化算符 A) 作用于这两个右矢, 结果是同一个物理右矢, 我们可将它记作 $|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle$:

[1392]

$$|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle = cS|\underbrace{1:u_1;2:u_1;\cdots n_1:u_1}_{\text{有 } n_1 \text{ 个粒子处在态 } |u_1\rangle};\underbrace{n_1+1:u_2;\cdots;n_1+n_2:u_2}_{\text{有 } n_2 \text{ 个粒子处在态 } |u_2\rangle};\cdots\rangle \tag{C–15}$$

对于费米子, 我们当然应将 (C–15) 中的 S 换成 A (c 是使得态矢量归一化的因子①). 我们不在这里详细探讨诸如 $|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle$ 这样的态, 而只给出这种态的一些重要性质:

(i) 右矢 $|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle$ 和右矢 $|n'_1,n'_2,\cdots,n'_k,\cdots\rangle$ 的标量积只在各态的占有数分别相等时 (对所有的 $k, n_k = n'_k$) 才不等于零.

实际上, 利用 (C–15) 式以及算符 S 和 A 的定义 (B–49) 和 (B–50) 式, 就可以得到该两右矢在正交归一基 $\{|1:u_i;2:u_j;\cdots;N:u_p\rangle\}$ 中的展开式. 于是不难看出, 如果占有数并不完全相等, 该两右矢在同一基矢量上就不可能同时具有非零分量.

(ii) 如果所研究的粒子是玻色子, 那么, 各占有数 n_k 可以具有任意值的诸右矢 $|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle$ (当然仍有 $\sum_k n_k = N$) 构成物理态空间中的一个正交归一基.

我们来证明, 对于玻色子而言, 由 (C–15) 定义的诸右矢 $|n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots\rangle$ 永远不等于零. 为此, 将 S 换成它的定义 (B–49) 式, 于是, 在 (C–15) 式右端便出现互相正交

① 简单计算给出: 对于玻色子, $c = \sqrt{N!/n_1!n_2!\cdots}$; 对于费米子 $c = \sqrt{N!}$.

下面假设所要考虑的全同粒子是费米子, 现在 N 个粒子就不再可能都处
[1398] 在单粒子态 $|\varphi_1\rangle$ 了. 为了求得体系的基态, 应该考虑到泡利不相容原理. 如果单粒子能量 e_n 是顺序递增的:

$$e_1 < e_2 < \cdots < e_{n-1} < e_n < e_{n+1} < \cdots , \tag{D–7}$$

那么, N 个全同费米子体系的基态能量为:

$$E_{1,2,\cdots,N} = e_1 + e_2 + \cdots + e_N \tag{D–8}$$

描述这个态的归一化物理右矢为:

$$|\Phi^{(A)}_{1,2,\cdots,N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\varphi_1\rangle & |1:\varphi_2\rangle & \cdots & |1:\varphi_N\rangle \\ |2:\varphi_1\rangle & |2:\varphi_2\rangle & \cdots & |2:\varphi_N\rangle \\ \vdots & & & \\ |N:\varphi_1\rangle & |N:\varphi_2\rangle & \cdots & |N:\varphi_N\rangle \end{vmatrix} \tag{D–9}$$

在基态中, 最大的单粒子能量 e_N 叫做体系的费米能.

在物理学中, 凡涉及多电子体系的领域, 诸如原子与分子物理 (参看补充材料 A$_{\text{XIV}}$ 和 B$_{\text{XIV}}$) 以及固体物理 (参看补充材料 C$_{\text{XIV}}$), 或凡是涉及多质子和多中子体系的领域, 例如核物理①, 泡利不相容原理都具有头等重要的意义.

附注:

在大多数情况下, 单粒子能量 e_N 实际上都是简并的. 每一个这样的能量在诸如 (D–8) 的和式中都应该出现多次, 次数等于各自的简并度.

b. 量子统计

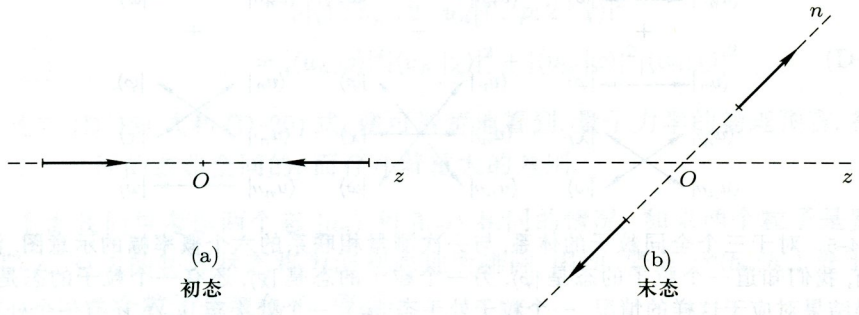
统计力学的任务是研究由极大量粒子所构成的体系 (在多数情况下, 粒子间的相互作用足够小, 以致在一级近似下, 可将它们略去). 由于体系的微观状态是不能确知的, 我们便满足于使用宏观性质 (压强、温度、密度等等) 来进行整体的描述. 一个给定的宏观状态实际上对应着微观状态的一个集合, 因此, 我们可以借助于概率: 一个宏观状态的统计权重正比于实现此状态的那些各不相同的微观状态的数目, 而在热力学平衡下, 体系总是处于最概然的宏观状态 (要考虑到可能施加于体系的各种约束). 由此可见, 为了研究体系的宏观性质, 首要的任务是确定多少个微观状态具有某种特性, 特别是, 具有一个给定的能量值.

[1399] 在经典统计力学中 (M–B 统计即麦克斯韦–玻尔兹曼统计), 处理一个 N 粒子体系时, 即使其中的粒子实际上是全同的, 我们仍然把它们当作性质不同

① 表示一个核的态的右矢对于质子集合和对于中子集合应该是分别反对称的.

矢来表示

$$|\psi(t_1)\rangle = U(t_1, t_0)|\psi_i\rangle \tag{D–28}$$



(a) 初态　　(b) 末态

图 14–6　在质心系中, 两个全同粒子的碰撞: 初态中两粒子的动量 (图 a) 及测量时发现的末态中的动量 (图 b). 为简单起见, 略去两个粒子的自旋.

我们注意, 由于哈密顿算符 H 是对称的, 故演变算符 U 可以和置换算符对易:

$$[U(t, t'), P_{21}] = 0 \tag{D–29}$$

现在我们来计算在 §A–3–a 中提到的测量结果的概率幅, 在那里我们要探测在单位矢为 $\boldsymbol{n}$ 的轴线 On 上的两个相反方向上的粒子 (图14–6–b). 我们将对应于这个末态的物理右矢记作: [1405]

$$|\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \varepsilon P_{21})|1 : p\boldsymbol{n}; 2 : -p\boldsymbol{n}\rangle \tag{D–30}$$

于是所求的概率幅可以写作:

$$\begin{aligned}\langle\psi_f|\psi(t_1)\rangle &= \langle\psi_f|U(t_1, t_0)|\psi_i\rangle \\ &= \frac{1}{2}\langle 1 : p\boldsymbol{n}; 2 : -p\boldsymbol{n}|(1 + \varepsilon P_{21}^{\dagger})U(t_1, t_0)(1 + \varepsilon P_{21})| \\ &\quad 1 : p\boldsymbol{e}_z; 2 : -p\boldsymbol{e}_z\rangle\end{aligned} \tag{D–31}$$

根据关系式 (D–29) 和算符 P_{21} 的性质, 我们最后得到:

$$\begin{aligned}\langle\psi_f|U(t_1, t_0)|\psi_i\rangle &= \langle 1 : p\boldsymbol{n}; 2 : -p\boldsymbol{n}|(1 + \varepsilon P_{21}^{\dagger})U(t_1, t_0)|1 : p\boldsymbol{e}_z; 2 : -p\boldsymbol{e}_z\rangle \\ &= \langle 1 : p\boldsymbol{n}; 2 : -p\boldsymbol{n}|U(t_1, t_0)|1 : p\boldsymbol{e}_z; 2 : -p\boldsymbol{e}_z\rangle \\ &\quad + \varepsilon\langle 1 : -p\boldsymbol{n}; 2 : p\boldsymbol{n}|U(t_1, t_0)|1 : p\boldsymbol{e}_z; 2 : -p\boldsymbol{e}_z\rangle\end{aligned} \tag{D–32}$$

直接项, 譬如说, 对应于图 14–7–a 所描绘的过程, 那么交换项就对应于图 14–7–b 所描绘的过程. 在这个例子中, 我们仍然应该将相应于此两过程的

核电场的屏蔽]. 因此 (参看图 14–9):

$$V_c(r) \simeq -\frac{e^2}{r} \quad \text{对于大的 } r \text{ 值}$$
$$V_c(r) \simeq -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{对于小的 } r \text{ 值} \tag{8}$$

对于 r 的各中间值, 视所考察的是什么原子, $V_c(r)$ 的变化具有不同程度的复杂性.

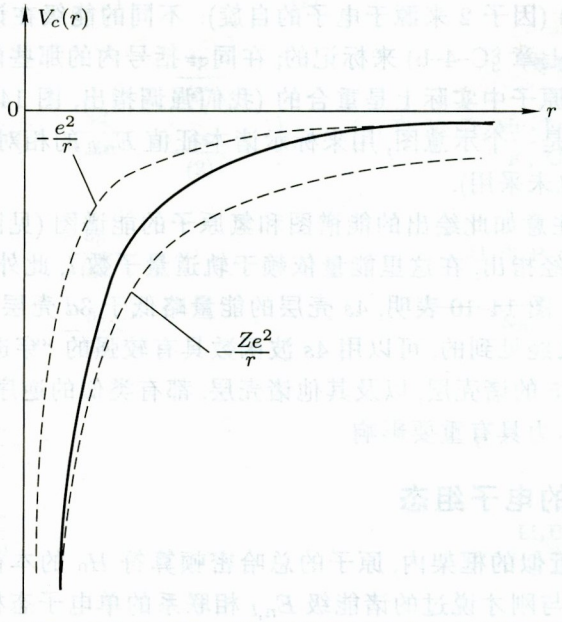


图 14–9 中心势 $V_c(r)$ 随 r 变化的情况. 虚线曲线表示这个势在近距离处的行为 $(-Ze^2/r)$ 和远距离处的行为 $(-e^2/r)$.

这些想法, 虽是定性的, 却可以形成单电子哈密顿算符 (7) 的谱的概念. 由于 $V_c(r)$ 并不简单地正比于 $1/r$, 在氢原子情况下出现的偶然简并 (第七章 §C–4–b) 将不再出现. 哈密顿算符 (7) 的本征值依赖于量子数 n 和 l [但不依赖于 m, 因为 $V_c(r)$ 是中心势]; l 当然是算符 L^2 的本征值的标志, 而 n, 按定义 (与氢原子的情况相同) 应是角量子数 l 和径量子数 k 的和, 后者来源于和 l 对应的径向方程的解; 因此, n 与 l 都是整数, 并满足

$$0 \leqslant l \leqslant n-1 \tag{9}$$

显然, 对于 l 的一个给定值, 能量 $E_{n,l}$ 随着 n 增大:

$$E_{n,l} > E_{n',l} \quad \text{若 } n > n' \tag{10}$$

由此可见, L 和 S 不可能是任意的: $L+S$ 应为偶数. 特别地, 对于 $1s^2$ 组态, 必有 $L=0$, 从而排除了 $S=1$. 这样, 我们又得到了前面已经得到的结果.

[1424] 最后, 我们注意, 对称化假定在物理右矢 (19) 的轨道部分对称性和自旋部分对称性之间建立了紧密的联系. 由于总右矢应是反对称的, 而且视 S 的值如何, 自旋部分或是对称的 ($S=1$), 或是反对称的 ($S=0$). 所以, 若 $S=1$, 轨道部分应是反对称的, 若 $S=0$, 则应是对称的. 下面我们将会看到这个结果的重要意义.

b. 谱项. 光谱学符号

W 与四个观察算符 $\boldsymbol{L}^2, L_z, \boldsymbol{S}^2, S_z$ 对易, 这四个算符在空间 $\mathscr{E}(n,l;n',l')$ 内构成一个 E.C.O.C.; 由此推知. W 在空间 $\mathscr{E}(n,l;n',l')$ 内的限制算符在基 $\{|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S\rangle\}$ 内本来就是对角的, 而且此算符的本征值为:

$$\delta(L,S)=\langle n,l;n',l';L,M_L;S,M_S|W|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S\rangle \tag{24}$$

这个能量既不依赖于 M_L, 也不依赖于 M_S; 实际上由 (10) 式和 (11) 式可以看出, W 不但与 L_z 及 S_z 对易, 而且与 $L_\pm$ 及 $S_\pm$ 对易, 由此可见, W 在轨道态空间中和自旋态空间中都是一个标量算符 (参看补充材料 $\mathrm{B_{VI}}$ 的 §5–b 和 §6–c).

于是, 在每一种组态 $nl,n'l'$ 内, 我们得到这样一些能级 $E_c(n,l;n',l')+\delta(L,S)$, 它们是以 L 和 S 的值为标志的, 其中每一个能级的简并度 $(2L+1)(2S+1)$. 这些能级叫做谱项, 它们的记法如下: 采用光谱学的符号 (第七章 §C–4–b), 给 L 的一个值联系上一个字母, 先写下对应的大写字母, 再于其左上角添加数值为 $2S+1$ 的数码. 例如, $1s^2$ 组态只有一个谱项, 记作 ^1S (在前面我们已经看到, ^3S 项是泡利原理所不容的); $1s,2s$ 组态构成两项: ^1S (非简并的) 和 ^3S (三重简并); $1s,2p$ 组态构成两项: ^1P (三重简并) 和 ^3P (九重简并); 对于更复杂的组态, 例如 $2p^2$ 组态, 我们得到 (参看前面的 §2–a–β) 谱项 $^1S,^1D$ 和 ^3P ($L+S$ 应为偶数), 等等.

可见在静电斥力的影响下, 每一种组态的简并都得以部分的消除 (非简并的 $1s^2$ 组态只是平移). 我们将通过 $1s,2s$ 组态这一简例来仔细地研究简并的消除, 并试图弄清楚: 出自这一组态的两项 ^1S 和 ^3S (两者的差别在于总自旋的值) 为什么具有不同的能量, 而最初的哈密顿算符却是纯静电性的.

c. 讨论

α. 出自 $1s,2s$ 组态的谱项的能量

在 $1s,2s$ 态中, $l=l'=L=0$ 故由 (20) 式很容易得到:

$$|1:n=1,l=0;2:n'=2,l'=0;L=M_L=0\rangle=$$
$$|1:n=1,l=m=0;2:n'=2,l'=m'=0\rangle \tag{25}$$

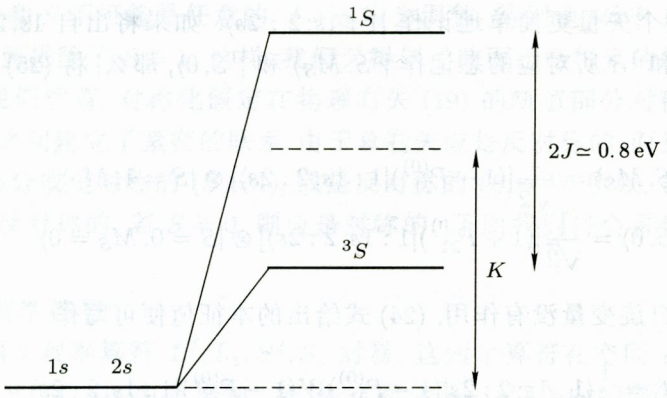


图 14–12 出自氦原子的 $1s, 2s$ 组态的谱项 ^1S 和 ^3S 的相对位置. K 表示该组态的总平移; 简并的消除正比于交换积分 J.

些算符中的每一个都只在单电子态空间中起作用, 而双电子态在 (31) 式的右矢中和左矢中是不相同的. 最后, 只剩下:

$$J = \left\langle 1:2s;2:1s \left| \frac{e^2}{|\boldsymbol{R}_1 - \boldsymbol{R}_2|} \right| 1:1s;2:2s \right\rangle \tag{33}$$

由此可见, J 只涉及电子间的静电斥力.

假设 $\varphi_{n,l,m}(\boldsymbol{r})$ 是与态 $|n,l,m\rangle$ (一个电子在中心势场 V_c 中的定态) 相联系的波函数:

$$\varphi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|n,l,m\rangle \tag{34}$$

在表象 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 中, 根据 (33) 式, J 的计算给出:

$$J = \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \varphi^*_{2,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\varphi^*_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\varphi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{2,0,0}(\boldsymbol{r}_2) \tag{35}$$

这个积分叫做"交换积分"; 在这里我们不具体计算它, 但可指出其值为正.

γ. 两谱项间的能量偏差的物理原因

从 (26) 式和 (27) 式可以看出, 谱项 ^3S 和 ^1S 之间的能量差产生的原因在于此两谱项的轨道部分的对称性不相同; 我们曾在 §2–a 的末尾强调指出, 一个三重项 ($S = 1$) 对于两个电子的对换而言应具有反对称的轨道部分, 因此之故, 在 (26–a) 与 (27–a) 式中的 $P_{21}^{(0)}$ 前面出现一个负号, 而一个单态项 ($S = 0$) 则应具有对称的轨道部分 [在 (26–b) 和 (27–b) 式中出现正号].

这就说明了图 14–12 中画出的 ^3S 项与 ^1S 项之间的相对位置. 对于单态项, 轨道波函数对于两电子的对换是对称的, 于是, 两个电子出现在空间同一地点的概率并不为零; 由于这个缘故, 给出能量 e^2/r_{12} (它在两电子靠近时增大) 的静电斥力使得单态的能量显著增大. 反之, 对于三重态, 轨道波函数对

我们求得的 $\mu(T)$ 的极限是在 E_m 和 E_{m+1} 之间的一个数值 (若 E_m 和 E_{m+1} 这两个能级的简并度相同, 则结果为两者中间的值).

如果体系具有一系列被禁止能带隔开的容许能带 (固体中的电子, 参看补充材料 FXI), 那么类似地可以发现, 若绝对零度时的最高单粒子能量与一个容许能带的高限一致, 则费米能级 μ 将落在一个禁止能带内. 但是, 如果 E_F 落在容许能带的中央, 那么, 费米能级 μ 将等于 E_F.

(ii) 上面的结果可以说明在极低温度下金属比热的行为. 其实, 在常温下, 比热主要决定于离子点阵的振动 (参看补充材料 LV), 电子气的振动实际上可以忽略不计. 但是, T 很小时, 点阵的比热随 T^3 趋向于零; 于是在低温下 (1^0 K 附近), 电子气的比热变为主要的, 在这种温度下的金属中, 可以实际观察到随 T 线性减小的现象.

β. 磁极化率

现在设想自由电子气处在平行于 Oz 轴的均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中, 这时, 一个单粒子定态的能量依赖于对应的自旋态, 这是因为哈密顿算符含有一个自旋顺磁场 (参看第九章 §A–2):

$$W = -2\frac{\mu_B}{\hbar}BS_z \tag{17}$$

其中 μ_B 是玻尔磁子:

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \tag{18}$$

而 $\boldsymbol{S}$ 是电子的自旋算符. 为简单起见, 在下面的分析中我们将 (17) 式看作哈密顿算符中唯一的一个附加项 (在补充材料 EVI 中已详细研究过空间波函数的行为). 在这些条件下, 各定态仍然和没有磁场时的相同, 对应的能量, 视自旋态的不同, 增加或减少一个 $\mu_B B$. 因此, 分别对应于自旋态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 的态密度 $\rho_+(E)$ 和 $\rho_-(E)$ 可以非常简单地得自 §1–a 中算出的态密度 $\rho(E)$. [1439]

$$\rho_\pm(E) = \frac{1}{2}\rho(E \pm \mu_B B) \tag{19}$$

于是, 我们得到图 14–17 所示的情况.

由于磁能 $|\mu_B|B$ 甚小于 E_F, 故自旋反平行于磁场的电子数和自旋平行于 $\boldsymbol{B}$ 的电子数之差, 在绝对零度时, 实际上为:

$$N_- - N_+ \simeq \frac{1}{2}\rho(E_F)2|\mu_B|B \tag{20}$$

于是, 单位体积中的磁矩 M 为:

$$M = |\mu_B|\frac{1}{L^3}(N_- - N_+) \tag{21}$$

这个磁矩正比于外加磁场, 因此, 单位体积中的磁极化率为:

$$\chi = \frac{M}{B} = \mu_B^2\frac{1}{L^3}\rho(E_F) \tag{22}$$

它们在箱内是归一化的; 根据 (24) 式, 对应的能量可以写作:

$$E_{n'_x,n'_y,n'_z}=\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{4\pi^2}{L^2}(n'^2_x+n'^2_y+n'^2_z) \tag{28}$$

定义在箱内的任何一个波函数都可以被延拓为 x,y,z 的一个周期函数, 周期为 L. 这种函数总可以被展开为傅里叶级数 (参看附录 I, §1–b), 因此, 对于定义域在箱内的波函数来说, 集合 $\{\varphi'_{n'_x,n'_y,n'_z}(\boldsymbol{r})\}$ 构成一个基. 分量由 (26) 式给出的每一个矢量 $\boldsymbol{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ 都对应着由 (28) 式给出的能量 $E_{n'_x,n'_y,n'_z}$ 的一个完全确定值. 但须注意, 现在矢量 $\boldsymbol{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ 的分量可以是正的、负的或零, 而且空间中被这些矢量的端点划分出来的基元立方体的边长等于前面 §1–a 中求得的边长的两倍.

为了证明边界条件 (25) 导致和 §1–a 中相同的物理结果 (就体积效应而言), 现在只需算出能量小于 E 的定态的数目 $n'(E)$ 并再次求出 (5) 式中的值 [费米能量 E_F 和态密度 $\rho(E)$ 可以直接导自 $n(E)$]. 函数 $n'(E)$ 可以按 §1–a 中的原理来计算, 并同时考虑到矢量 $\boldsymbol{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ 的新的特性. 现在 $\boldsymbol{k}$ 的分量可以具有任意的符号, 因此, 不应再用 8 去除半径为 $\sqrt{2m_eE/\hbar^2}$ 的球的体积, 但这一修正已为下述事实所补偿: 与 (27) 式中的每一个态相联系的基元体积 $(2\pi/L)^3$ 是对应于 §1–a 的边界条件的基元体积的 8 倍. 因此, $n'(E)$ 和 $n(E)$ 的表示式 (5) 完全一致. [1442]

由此可见, 周期边界条件 (25) 可以满足前段的 (i) 及 (ii). 一般地, 我们称这些条件为玻恩 – 冯卡门条件 ("B. V. K. 条件").

附注:

我们来考察真正自由的 (未关闭在箱内的) 一个电子. 动量 $\boldsymbol{P}$ 的三分量的本征函数 (从而哈密顿算符 $H=\boldsymbol{P}^2/2m_e$ 的本征函数) 构成一个 "连续基":

$$\left\{\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\right\} \tag{29}$$

我们曾多次指明, 这样的态 [对它们来说, (29) 式在整个空间都成立] 并不是物理态, 只是计算工具, 可用来研究由波包描述的物理态.

通常, 我们宁可运用离散基 (27) 而不用连续基 (29). 为此, 我们认为电子被封闭在一个假想的箱中, 其边长 L 甚大于问题中涉及的所有线度, 并提出 B. V. K. 条件. 只要 L 充分大便永远被局限在箱内的所有波包, 既可以在连续基 (29) 中展开, 也可以在离散基 (27) 中展开. 因此, (27) 式中的态, 如同 (29) 式中的态一样, 也可以被看作是运算的工具; 但它却具有可在箱内归一化的便利. 当然, 在计算的末尾, 我们应能证实: 只要 L 充分大, 求得的各物理量 (跃迁概率, 有效截面等) 都与 L 无关.

显然, 就一个真正自由的电子而言, L 没有什么物理意义, 可取任意值, 但其值应充分大, 以使 (27) 式中的态构成一个基, 在其中, 我们可以展开问题所涉及的波包 [§1–c–α 中的条件 (i)]. 反之, 在本文所要探讨的物理问题中, L^3 是 N 个电子实际被限制在其中的一个体积, 因而是一个取定值.

2. 固体中的电子

a. 容许能带

封闭在箱中的自由电子气模型可以成功地应用于金属中的传导电子. 我们可以认为, 这些电子在金属内部自由地运动着, 到达金属表面附近时, 由于
[1443] 离子点阵的静电吸引, 它们不能逸出. 但是, 这种模型不能使我们理解, 为什么有些固体是电的良导体, 而另外一些又是绝缘体. 一个突出的实验事实是: 所有晶体的电学性质都起源于构成它们的原子中的电子, 但是, 在优良绝缘体和纯金属之间, 固有的导电性却可以有 10^{30} 倍的变化. 我们将会定性地看到, 泡利原理以及因离子所产生的势的周期性而出现的能带 (参看补充材料 $\mathrm{O_{III}}$ 和 $\mathrm{F_{XI}}$) 怎样说明了上述问题.

在补充材料 $\mathrm{F_{XI}}$ 中我们已经阐明, 在一级近似下, 若将固体中的电子看作是独立的, 则它们的可能的单粒子能量可以分组而形成一些容许能带; 这些能带为一些禁止能带所隔开. 如果假设每一个电子都处在规则分布的正离子长链的作用下, 则在紧束缚近似的范畴内, 我们已发现一系列能带, 每一能带含有 $2\mathcal{N}$ 个能级, 这里 $\mathcal{N}$ 是离子数 (因子 2 来源于自旋).

对于实际晶体, 其中的正粒子占据着三维点阵的格点, 情况当然要复杂得多. 为从理论上了解固体的性质, 就须对能带结构进行详细的研究, 而这种研究是以晶格的空间性质为基础的. 本文当然不能涉及固体物理中的这些专门问题, 我们只满足于对现象的定性讨论.

b. 费米能级的位置和导电性

知道了能带结构和每一能带中的状态数, 若顺次 "填充" 各容许能带中的单粒子态 (当然要从最低能量开始), 我们便得到固体中的电子体系的基态. 电子体系只有在绝对零度时才会真正处于基态; 但是, 如我们在 §1–b–α 中已经指出的. 这个基态的特性可以使我们半定量地了解非零温度下 (一般地说, 直到常温下) 体系的行为. 如同热学性质和磁学性质那样 (参看 §1–b), 体系的电学性质也主要决定于单粒子能量非常接近最高值 E_F 的那些电子. 如果使固体经受电场的作用, 那么, 初始能量甚小于 E_F 的一个电子将不可能因受到加速而获得能量, 这是因为它将如此迁移进去的那些态已经被占据了. 因此, 重要的是, 应知道 E_F 相对于容许能带的位置.

首先假设 (见图 14–18–a) E_F 位于一个容许能带的中央, 这时费米能级 μ

较深的容许能级叫做“价带”，它们已完全为电子所占据，因此，从化学的和热学的观点看来，它们是迟钝的. 这些能带通常都比较窄，在“紧束缚”模型的范畴内 (参看补充材料 F_{XI}, §2)，它们起源于能量最低的原子能级，几乎不受晶体中其他原子的影响. 反之，较高的能带则比较宽；部分被填充的能带叫做“导带”.

一种固体要能成为优良的绝缘体，不但其中的最后一个被占据的能带在基态时已被填满，而且在它与紧邻的容许能带之间存在着足够宽的禁止能带. 其实，如前面 (§1–b–α) 已经指出的，在非零温度下，能量低于 E_F 的某些态可能腾空了，从而使能量较高的某些态被填充 (图 14–15–b)；如果所考察的固体在温度 T 时仍然保持为绝缘体，那么，阻止电子如此被激发的禁止能带的宽
[1445] 度 ΔE 就应该大于 kT. 但是，如果 ΔE 小于或接近 kT，那么，一定数量的电子就会脱离最后一个价带而占据紧邻的较高能带中的态 (这个能带在绝对零度时应是全空的). 这样一来，晶体中便有一些传导电子，不过数量有限；这就是半导体 (这样的材料叫做本征半导体；参看后面的附注). 例如金刚石，ΔE 约为 5 eV，在常温下仍然保持为绝缘体，但是硅与锗，虽然与金刚石非常相似，却是半导体：它们的禁带宽度 ΔE 小于 1 eV. 上面的说明虽然纯是定性的. 却可以使我们理解：半导体的导电性是随温度的升高而迅速加强的；若进行精确的分析，我们可以得到具体形式为 $\mathrm{e}^{-\Delta E/2kT}$ 的依赖关系.

半导体的性质还揭示了一种似乎自相矛盾的现象；仿佛是这样的：除了在温度 T 时越过禁止能带 ΔE 的电子以外，晶体中还存在着同等数量的带正电的粒子. 它们也参与电流的输运，但是，譬如，它们对霍尔效应 ① 的贡献的符号和我们可期待电子所具有的符号相反. 这个现象在能带理论中已得到满意的解，并且是泡利原理的一种突出的显示. 为了定性地了解这个现象，我们应该想到，在绝对零度附近已被填满的最后一个价带是不能传导电流的 (泡利原理禁止其中的电子被加速). 当某些电子由于热激发而进入导带时，价带中原来被它们占据的态便腾空了；在几乎填满的能带中的这些空态叫做“空穴”. 它们就像电荷与电子电荷相反的粒子那样行动；若对体系施加一个电场，停留在价带中的电子，仍然不越出这个能带，但可占据一些空态，于是，这些电子就填补了对应的空穴，同时又“尾随其后”留下了同等数量的另一些空穴. 由此可见，这些空穴沿着与电子相反的方向迁移，这就是说，它们仿佛带有正电荷. 这种十分粗糙的分析还可以精确化，我们可以切实证明，在任何情况下，空穴都等价于正的载荷子.

① 提醒一下霍尔效应的内容：设载有电流的一块样品处在磁场中，其方向垂直于电流，则运动中的载荷子将受到拉普拉斯力的作用，这样一来，在稳态中就会出现一个 (垂直于电流又垂直于磁场的) 横向电场.

(ii) 递减指数函数

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{-|x|/a}\Leftrightarrow\overline{\psi}(p)=\sqrt{\frac{2}{\pi\hbar}}\frac{1/a}{(p^2/\hbar^2)+(1/a^2)}\tag{49}$$

(iii) 高斯函数

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{-x^2/a^2}\Leftrightarrow\overline{\psi}(p)=\frac{a}{\sqrt{2\hbar}}\mathrm{e}^{-p^2a^2/4\hbar^2}\tag{50}$$

(注意一个重要事实: 高斯函数的形式在其傅里叶变换中保持不变).

附注:

在上面的每一个例子中, 我们都可以分别给 $\psi(x)$ 和 $\overline{\psi}(p)$ 定义宽度 Δx 和 Δp, 并具体验证不等式 (44).

e. 三维空间中的傅里叶变换

对于依赖于三个空间变量 x,y,z 的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$, 公式 (28) 和 (29) 可换为:

$$\overline{\psi}(\boldsymbol{p})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{d}^3r\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\psi(\boldsymbol{r})\tag{51-a}$$

$$\psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{d}^3p\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\overline{\psi}(\boldsymbol{p})\tag{51-b}$$

前面列举的各项性质 (§2–b 和 §2–c) 很容易推广到三维情况.

如果 ψ 只依赖于矢径 $\boldsymbol{r}$ 的模 r, 那么, $\overline{\psi}$ 只依赖于动量 $\boldsymbol{p}$ 的模 p, 并可用下列公式来计算:

$$\overline{\psi}(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\frac{2}{p}\int_0^\infty r\mathrm{d}r\sin\frac{pr}{\hbar}\psi(r)\tag{52}$$

首先,我们根据 (51–a) 式来计算 $\overline{\psi}(\boldsymbol{p}')$, 这里的 $\boldsymbol{p}'$ 是矢量 $\boldsymbol{p}$ 经过一次任意旋转 $\mathscr{R}$ 得到的结果: [1466]

$$\boldsymbol{p}'=\mathscr{R}\boldsymbol{p}\tag{53}$$

$$\overline{\psi}(\boldsymbol{p}')=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{d}^3r\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\psi(r)\tag{54}$$

在这个积分中, 用 $\boldsymbol{r}'$ 去代替哑变量 $\boldsymbol{r}$, 然后令:

$$\boldsymbol{r}'=\mathscr{R}\boldsymbol{r}\tag{55}$$

在旋转中体积元保持不变, 因此有:

$$\mathrm{d}^3r'=\mathrm{d}^3r\tag{56}$$

此外, 因为 $\boldsymbol{r}'$ 的模仍然等于 $\boldsymbol{r}$, 所以函数 ψ 没有改变; 最后还有:

$$\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\tag{57}$$

自体

$$\boldsymbol{r}_G = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i \boldsymbol{r}_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i} \tag{6}$$

体系的总动能为:

$$T = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i^2 \tag{7}$$

其中 $\dot{\boldsymbol{r}}_i$ 是粒子 (i) 的速度. 相对于原点的角动量是一个矢量:

$$\boldsymbol{\mathscr{L}} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_i \times m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i \tag{8}$$

不难证明下面的定理:

(i) 体系的质心像一个质量那样运动, 该质点的质量等于体系的总质量, 它所受的力等于作用于体系的所有力的合力:

$$\left[\sum_{i=1}^{n} m_i\right] \ddot{\boldsymbol{r}}_G = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{F}_i \tag{9}$$

(ii) 对一个固定点所取的角动量对时间的导数等于对该点的力矩:

$$\dot{\boldsymbol{\mathscr{L}}} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{F}_i \tag{10}$$

(iii) 在两个时刻 t_1 和 t_2 之间动能的变化等于所有的力在此两时刻之间的运动中所作的功:

$$T(t_2) - T(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{F}_i \cdot \dot{\boldsymbol{r}}_i \mathrm{d}t \tag{11}$$

如果内力服从作用与反作用相等的原理, 而且它们的方向沿着相互作用的粒子间的连接线, 那么, 它们对合力的贡献 [(9) 式] 和对相对于原点的矩的贡献 [(10) 式] 都等于零. 再进一步, 若所考察的体系是孤立的 (即它不受任何外力的作用), 则总角动量 $\boldsymbol{\mathscr{L}}$ 为一常量, 于是质心作匀速直线运动, 这就意味着总动量:

$$\sum_{i=1}^{n} m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i \tag{12}$$

[1485]

也是一个运动常量.

Cohen《量子力学（第二卷）》2016年1月第1次印刷勘误说明V1.1

朗道集结号　2017年7月31日

说明：V1.1指第1次印刷版本发布的第1次勘误，进行第二次印刷时勘误版本号将以此类推V2.1，V2.2，……，欢迎广大读者补充勘误。

2016年1月第1次印刷勘误于V1.1版终结

勘误会不定期进行补充，详情请咨询微博、微信：朗道集结号（微信号：ldjjhwx），读者qq群：373454863，加群请注明：“朗道集结号”或“读者”，小编即群主。

感谢以下几位读者为本书发来勘误：

来自QQ：@hewi，@S=KlnW 等

勘误V1.1版页面

9，34，63，81，83，86，104，543，549，554，555，557



(i) 沿着某一指定的 (θ,φ) 方向, 散射波的径向依赖关系应具有 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}/r$ 的形式. 实际上, 这是一个能量与入射波相同的发散波 (或 "出射波"). 由于这是三维空间中的现象, 因而出现一个因子 $1/r$; 注意 $(\Delta+k^2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}$ 并不为零, 而是:

$$(\Delta+k^2)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}=0 \quad (\text{对于 } r\geqslant \text{任意正数 } r_0) \tag{B–8}$$

(在光学中, $1/r$ 这个因子保证了在 r 很大时穿过半径为 r 的球面的能量总通量与 r 无关; 在量子力学中, 与 r 无关的则是穿过该球面的概率流的通量).

(ii) 一般说来, 散射并不是各向一致的, 所以出射波的振幅依赖于我们所考虑的方向 (θ,φ).

最后, 按定义, 散射定态 $v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})$ 就是方程 (B–7) 的具有形如 [910]

$$\boxed{v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})\underset{r\to\infty}{\sim}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}+f_k(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}} \tag{B–9}$$

的渐近行为的解. 在此式中, 只有 $f_k(\theta,\varphi)$ (我们称此函数为散射振幅) 依赖于势 $V(\boldsymbol{r})$. 可以证明 (参看 §B–3), 对于 k 的每一个值, 方程 (B–7) 确有一个而且只有一个满足条件 (B–7) 的解.

附注:

(i) 我们曾经指出, 为了简捷地得到表示入射粒子的态的波包随时间演变的规律, 应将这个态按总哈密顿算符 H 的本征态展开, 而不是按平面波展开. 我们考虑下列形式的波函数 ①:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int_0^\infty \mathrm{d}k g(k)v_k^{(\mathrm{diff})}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_kt/\hbar} \tag{B–10}$$

其中

$$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu} \tag{B–11}$$

其中的 $g(k)$, 为简单起见, 取实函数, 它在 $k=k_0$ 处呈现突出的高峰, 而在高峰之外, 它的值实际上为零. $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是薛定谔方程的解, 因而, 它可以正确地描述粒子的态随时间的演变. 此外, 我们还须证明它确能满足所要讨论的具体物理问题中的边界条件. 在渐近条件下, 根据 (B–9) 式, 我们可将这个函数表示为平面波包与散射波包之和:

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t)&\underset{r\to\infty}{\sim}\int_0^\infty \mathrm{d}k g(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_kt/\hbar}\\&+\int_0^\infty \mathrm{d}k g(k)f_k(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_kt/\hbar}\end{aligned} \tag{B–12}$$

① 入射波包在垂于 Oz 轴的诸方向上是受到限制的, 故实际上, 我们仍然应该将对应于方向略有差异的诸波矢 $\boldsymbol{k}$ 的那些平面波叠加起来. 为简单起见, 我们在这里只考虑能量的弥散 (这表现为波包在 Oz 方向上具有有限的展延度).

[937]

第八章补充材料　　阅读指南

按照大纲的规定, 第八章是专门用作其他课程, 如核物理, 的参考材料的. 读者若要知道碰撞理论在物理上的应用, 可参考上述其他课程的教材.

A_{VIII}: 自由粒子: 角动量完全确定的定态

A_{VIII}: 提供具有确定角动量的自由粒子的定态波函数的一些数学上的细节. 利用算符 L_+ 和 L_-, 可以引入球贝塞尔函数并可证明在第八章 §C 中用到的这类函数的一些性质.

B_{VIII}: 对伴有吸收的碰撞的唯象描述

B_{VIII}: 本文采用与补充材料 K_{III} 原则上相似的唯象观点将第八章的理论推广到伴有吸收的碰撞过程, 从而建立了 "光学定理". 若读者已掌握了第八章的内容, 阅读此文不会有太大的困难.

C_{VIII}: 散射理论的应用简例

C_{VIII}: 通过几个具体例子来说明第八章的结果. 建议读者先看第 1 节, 在这里, 通过简单的方法就可得到物理上的重要结果 (卢瑟福公示). 第 2 节可以看作是一个已经解出的练习. 第 3 节是习题.

式

以前, 我们一直把电子当作一个质点看待, 它具有与其坐标 x、y、z 相联 [967]
系的三个自由度; 因而, 已经建立的量子理论是以这样的假设为基础的, 即在给定的时刻, 电子的态是由只依赖于 x、y 及 z 的波函数 $\psi(x,y,z)$ 来描述的. 在这一范畴内, 我们研究过一些物理体系, 尤其是在第七章中, 我们研究了氢原子, 这个体系特别有意义, 因为我们可以从实验上得到精确的验证. 实际上, 我们知道, 在那里已经得到的结果很好地说明了氢的吸收光谱和发射光谱, 而且正确地给出了各个能级, 还可以利用对应的波函数去解释选择定则 (这个定则告诉我们, 在先验地看来是可能的所有玻尔频率中, 那些频率会出现在光谱中). 此外, 我们还可以按类似的方法去处理多电子原子 (不过要借助于近似方法, 这是因为, 即使对于只含两个电子的氦原子, 薛定谔方程的复杂性也不能使问题得到精确的解析解), 在这方面, 理论与实验的符合程度还是令人满意的.

但是, 如果对原子光谱进行更详细的研究, 那么, 我们往后就要看到, 将会出现一些在过去建立的理论范畴内无法解释的现象. 这一点并不奇怪. 实际上我们很清楚, 对前面的理论还应该补充一些相对论校正, 即必须考虑相对论运动学 所引起的一些修正 (质量随速度的变化, 等等) 以及一直未予考虑的磁效应. 此外, 我们知道, 这些校正都是很小的 (参看第七章 §C–4–a), 但它们确实存在, 而且实验测量也能精确到足以将它们检验出来.

实际上, 在相对论量子力学中, 我们是用狄拉克方程来描述电子的. 这个方程的形式本身就包含了对电子性质的量子描述受到的深刻修正, 即除了前面提到的涉及位置变量的修正之外, 还出现了电子的一个新的特征, 这就是它的自旋. 更普遍地说, 洛伦兹群 (相对论的空 – 时变换群) 的结构使得自旋作为各种粒子的固有特征 (正如它们的静止质量一样) 而表现出来①. [968]

从历史上看, 早在狄拉克方程建立之前, 就从实验上发现了电子的自旋. 此外, 泡利建立过一种理论, 按照他的理论, 通过一些附加的假设, 就很容易将自旋引入非相对论量子力学②, 由此, 我们曾得到一些关于原子光谱的理论预言, 这些预言和实验符合得非常好③.

在这一章里, 我们将要建立的, 是比狄拉克理论简单得多的泡利理论. 一开始, 我们在 §A 里描述显示电子自旋存在的一些实验结果, 然后再确切陈述

---

① 但这并不意味着自旋的起源纯粹是相对论性的, 在伽利略群 (非相对论变换群) 的范畴内自旋也同样会出现.

② 此外, 如果电子的速度甚小于光速, 那么, 泡利理论可以作为狄拉克理论的极限情况而导出.

③ 利用第十一章所讲的微扰的普遍理论, 我们将会看到 (例如在第十二章中), 相对论校正和自旋的存在如何定量地说明了氢原子光谱的细节 (如果局限在第七章的理论中, 我们就不能解释这些细节).

局部地保持有效 [参看补充材料 $\mathrm{B_{VI}}$ 中 §3–c–γ 的附注 (iii) 中的讨论]; 其所以如此, 原因在于我们所考虑的粒子的自旋角动量为半整数.

在角度为 2π 的旋转中, 自旋态的符号发生变化, 这对我们并无妨碍, 这是因为只差一个总的相位因子的两个态矢量具有同样的物理性质. 更重要的是, 我们应该研究在这样的旋转中, 一个观察算符 A 是怎样变换的. 很容易证实:

$$A' =^{(s)} R_u(2\pi)A^{(s)}R_u^{\dagger}(2\pi) = A \tag{19}$$

从物理上看, 这个结果是令人满意的: 角度为 2π 的旋转不会更改对 A 进行测量的仪器; 因此 A' 的谱应该保持与 A 的谱一致.

附注:

在补充材料 $\mathrm{B_{VI}}$ 中 [§3–c–γ 的附注 (iii)] 我们证明过:

$$^{(r)}R_u(2\pi) = 1 \tag{20}$$

因而, 在总的态空间 $\mathscr{E} = \mathscr{E}_r \otimes \mathscr{E}_s$ 中, 如同在空间 $\mathscr{E}_s$ 中, 我们有:

$$R_u(2\pi) =^{(r)} R_u(2\pi) \otimes^{(s)} R_u(2\pi) = -1 \tag{21}$$

c. $\boldsymbol{S}$ 的矢量特性与自旋态在旋转中的行为之间的关系

我们来考虑任意的自旋态 $|\chi\rangle$. 在第四章 (§B–1–c) 中, 我们证明过, 一定存在着这样的角度 θ 和 φ 使得 $|\chi\rangle$ 可以被写为 (除去一个没有物理意义的总的相位因子):

$$|\chi\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle \tag{22}$$

于是 $|\chi\rangle$ 表现为自旋 $\boldsymbol{S}$ 在极角 θ 和 φ 所确定的单位矢 $\boldsymbol{v}$ 方向上的分量 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{v}$ 的本征矢, 属于本征值 $+\hbar/2$. 现在对态 $|\chi\rangle$ 施行一次给定的旋转. 因 $\boldsymbol{S}$ 是一个矢量性观察算符, 故旋转后的态 $|\chi'\rangle$ 应该是 $\boldsymbol{S}$ 的分量 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{v}'$ 的本征矢, 属于本征值 $+\hbar/2$, 这里的 $\boldsymbol{v}'$ 是 $\boldsymbol{v}$ 经过旋转后而变换成的单位矢 (参看补充材料 $\mathrm{B_{VI}}$ 的 §5):

$$|\chi\rangle = |+\rangle_v \Longrightarrow |\chi'\rangle = R|\chi\rangle \propto |+\rangle_{v'} \tag{23}$$

其中

$$\boldsymbol{v}' = \mathscr{R}\boldsymbol{v} \tag{24}$$

下面我们只就一种特殊情况 (参看图 9–1) 来证明结果确实如此: 我们取 Oz 轴上的单位矢 $\boldsymbol{e}_z$ 作为 $\boldsymbol{v}$, 取任意单位矢作为 $\boldsymbol{v}'$, 其极角为 θ 和 φ; 假设单位矢 $\boldsymbol{u}$ 的极角为:

$$\begin{aligned}\theta_u &= \frac{\pi}{2}\\ \varphi_u &= \varphi + \frac{\pi}{2}\end{aligned} \tag{25}$$

那么, $\boldsymbol{v}'$ 就是从 $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{e}_z$ 出发围绕单位矢 $\boldsymbol{u}$ 转过一个角度 θ 的旋转而得的单位矢. 于 [987]

实际上, 不难看出, 除一个相位因子外, 这就是右矢 $|+\rangle_{v'}$ [参看公式 (22)], 故 [988]

$$^{(s)}R_{\boldsymbol{u}}(\theta)|+\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}|+\rangle_{v'} \tag{32}$$

3. 二分量旋量的旋转

现在我们已具备必要的基础来研究自旋 1/2 的粒子在旋转中的总的行为, 也就是说, 要同时考虑粒子的外部和内部自由度.

我们考虑一个自旋 1/2 的粒子, 它的态由态空间 $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{\boldsymbol{r}} \otimes \mathscr{E}_s$. 中的右矢 $|\psi\rangle$ 来描述, 这个右矢 $|\psi\rangle$ 可以用分量为

$$\psi_\varepsilon(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}, \varepsilon|\psi\rangle \tag{33}$$

的旋量 $[\psi](\boldsymbol{r})$ 来表示. 我们对此粒子施行一次给定的几何旋转 $\mathscr{R}$, 于是它的态变为:

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle \tag{34}$$

其中

$$R = ^{(r)}R \otimes ^{(s)}R \tag{35}$$

是在 $\mathscr{E}$ 空间中与几何旋转 $\mathscr{R}$ 相联系的算符. 现在要问: 怎样从 $[\psi'](\boldsymbol{r})$ 求得对应于态 $|\psi'\rangle$ 的旋量 $[\psi][\boldsymbol{r}]$ 呢?

为了回答这个问题, 我们将 $[\psi']$ 的分量 $\psi'_\varepsilon(\boldsymbol{r})$ 写作:

$$\psi'_\varepsilon(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}, \varepsilon|\psi'\rangle = \langle \boldsymbol{r}, \varepsilon|R|\psi\rangle \tag{36}$$

在 R 与 $|\psi\rangle$ 之间插入基 $\{|\boldsymbol{r}', \varepsilon'\rangle\}$ 中的闭合性关系式:

$$\psi'_\varepsilon(\boldsymbol{r}) = \sum_{\varepsilon'} \int \mathrm{d}^3 r' \langle \boldsymbol{r}, \varepsilon|R|\boldsymbol{r}', \varepsilon'\rangle\langle \boldsymbol{r}', \varepsilon'|\psi\rangle \tag{37}$$

这样就使 $[\psi](\boldsymbol{r})$ 的分量出现在公式中了. 但是, 基 $\{|\boldsymbol{r}, \varepsilon\rangle\}$ 中的矢量是张量积, 故算符 R 在这个基中的矩阵元可以分解为下列形式:

$$\langle \boldsymbol{r}, \varepsilon|R|\boldsymbol{r}', \varepsilon'\rangle = \langle \boldsymbol{r}|^{(r)}R|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \varepsilon|^{(s)}R|\varepsilon'\rangle \tag{38}$$

我们已经知道 [参看补充材料 B$_{VI}$ 的公式 (26)]:

$$\langle \boldsymbol{r}|^{(r)}R|\boldsymbol{r}'\rangle = \langle \mathscr{R}^{-1}\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta[\boldsymbol{r}' - (\mathscr{R}^{-1}\boldsymbol{r})] \tag{39}$$

因此, 如果令:

$$\langle \varepsilon|^{(s)}R|\varepsilon'\rangle = R^{(1/2)}_{\varepsilon\varepsilon'} \tag{40}$$

c. 求 A 的本征值和它们的简并度. 举出 A 与 P_x, P_y, P_z 的共同本征矢的一个集合.

[991] **3. 泡利的哈密顿算符**

电磁场的矢势为 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$, 标势为 $U(\boldsymbol{r},t)$; 处在场中的电子的质量为 m, 电荷为 q, 自旋为 $\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$($\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 为泡利矩阵); 这个电子的哈密顿算符可以写作:

$$H=\frac{1}{2m}[\boldsymbol{P}-q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)]^2+qU(\boldsymbol{R},t)-\frac{q\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R},t)$$

最后一项表示自旋磁矩 $\frac{q\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}$ 与磁场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R},t)=\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)$. 之间的相互作用.

试利用泡利矩阵的性质证明: 上面的哈密顿算符还可以写成下列形式 ("泡利的哈密顿算符"):

$$H=\frac{1}{2m}\{\boldsymbol{\sigma}\cdot[\boldsymbol{P}-q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R},t)]\}^2+qU(\boldsymbol{R},t)$$

4. 本题试图研究单能中子束垂直投射到铁磁性物质上时发生的反射. 以入射束的传播方向为 Ox 轴, 以铁磁性物质的表面为 yOz 平面, 假设这块物质占据了整个 $x>0$ 的区域 (见图 9–2). 用 E 表示每个入射中子的能量用 m 表示中子的质量. 中子的自旋 $S=1/2$ 磁矩为 $\boldsymbol{M}=\gamma\boldsymbol{S}$ (γ 表示旋磁比, $\boldsymbol{S}$ 表示自旋算符).

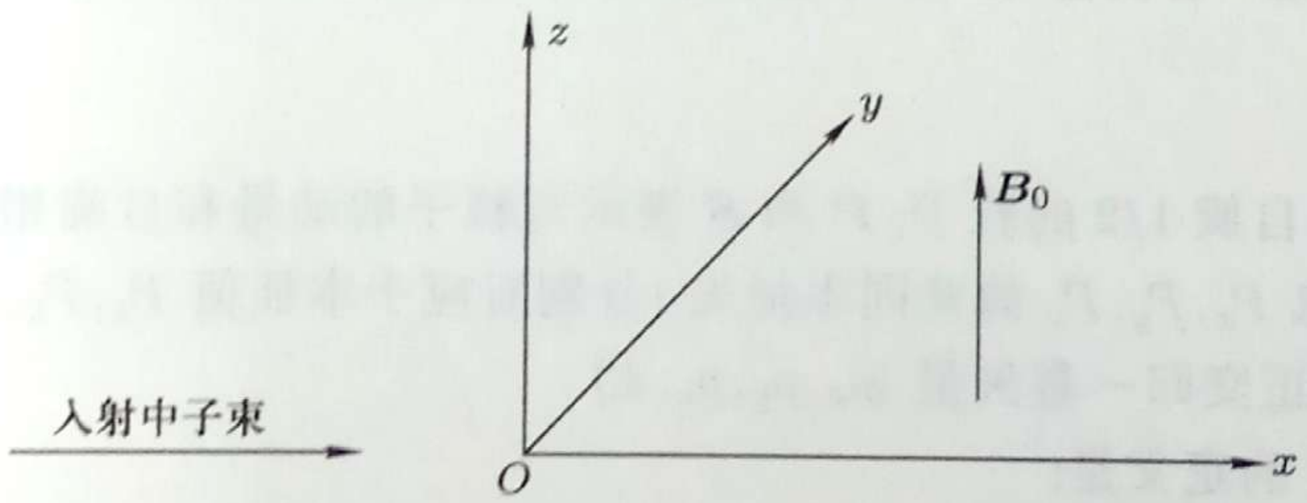


图 9–2

中子的势能为下述两部分能量之和:

— 第一部分是中子与物质中的核子的相互作用能, 我们唯象地将它表示为函数 $V(x)$, 若 $x\leqslant 0, V(x)=0$; 若 $x>0, V(x)=V_0>0$.

— 第二部分是每一个中子的磁矩与物质的内磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 的相互作用能 (设 $\boldsymbol{B}_0$ 是均匀的, 方向平行于 Oz 轴). 于是, 若 $x\leqslant 0, W=0$; 若 $x>0, W=\omega_0 S_z$

和 $|-,+\rangle$ 的一种线性组合; 因此, 我们将它记作矢量 $|0,0\rangle$:

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+,-\rangle - |-,+\rangle] \tag{B–22}$$

与 $S=1$ 这个值联系着三个矢量, 它们的区别在于 M 的值:

$$\begin{cases} |1,1\rangle &= |+,+\rangle \\ |1,0\rangle &= \dfrac{1}{\sqrt{2}}[|+,-\rangle + |-,+\rangle] \\ |1,-1\rangle &= |-,-\rangle \end{cases} \tag{B–23}$$

很容易证实, (B–22) 式和 (B–23) 式给出的四个矢量 $|S,M\rangle$ 构成一个正交归一基. 给定了 S 和 M 的值, 就可以唯一地确定这个基中的一个矢量; 由此可以推知, $\boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 构成一个 E.C.O.C. (我们还可以给它添上 $\boldsymbol{S}_1^2$ 和 $\boldsymbol{S}_2^2$, 不过在这里无此必要).

现在, 我们知道: 耦合两个自旋 1/2 ($s_1 = s_2 = 1/2$) 时, 标志着观察算符 $\boldsymbol{S}^2$ 的本征值 $S(S+1)\hbar^2$ 的数 S 或为 1, 或为 0. 与 S 的这两个值中的每一个联系着 $(2S+1)$ 个正交矢量 ($S=1$ 时, 有三个; $S=0$ 时, 有一个), 它们对应于与 S 的值相容的 M 的 $(2S+1)$ 个值.

附注:

(i) (B–23) 式中的三个矢量 $|1,M\rangle (M=1,0,-1)$ 的集合构成所谓的三重态, 矢量 $|0,0\rangle$ 叫做单态.

(ii) 三重态对于两个自旋的交换是对称的, 而单态则是反对称的; 这就是说, 如果将每一个矢量 $|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle$ 都换成矢量 $|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle$ 则 (B–23) 式保持不变, 而 (B–22) 式的符号将变得和原来的相反. 到第十四章, 当我们要耦合其自旋的两个粒子是全同粒子的时候, 我们就会看到这个性质的重要意义. 在任何情况下, 根据这个性质, 我们就可以立即看出, 除了 $|+,+\rangle$ 和 $|-,-\rangle$ 这两个 (显然是对称的) 态之外, 还应该添加 $|+,-\rangle$ 态和 $|-,+\rangle$ 态的什么样的线性组合, 才能构成一个三重态, 与此相反, 单态则是 $|+,-\rangle$ 态和 $|-,+\rangle$ 态的反对称的线性组合, 它正交于前一个线性组合.

[1009]

§C. 两个任意角动量的耦合; 普遍方法

1. 复习角动量的普遍理论

我们考虑一个任意的体系, 其态空间为 $\mathscr{E}$, 与此体系相关的角动量为 $\boldsymbol{J}$ ($\boldsymbol{J}$ 可以是体系的总角动量, 也可以是部分角动量). 我们在第六章 (§C–3) 中已

c. 贝塞尔–帕塞瓦 (BESSEL-PARSEVAL) 关系式　[1461]

根据傅里叶展开式 (8), 不难证明:

$$\boxed{\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}x|f(x)|^2=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}|c_n|^2} \tag{18}$$

实际上, 根据 (8) 式, 有:

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}x|f(x)|^2=\sum_{n,p}c_p^*c_n\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_n-k_p)x} \tag{19}$$

如同在 (11) 式中那样, 右端的积分等于 $L\delta_{np}$, 这便证明了 (18) 式.

利用展开式 (14), 还可将贝塞尔–帕塞瓦关系式 (18) 写成下列形式:

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}x|f(x)|^2=|a_0|^2+\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}[|a_n|^2+|b_n|^2] \tag{20}$$

设有周期都是 L 的两个函数 $f(x)$ 和 $g(x)$, 它们的傅里叶系数分别为 c_n 和 d_n, 则可将 (18) 式推广为下列形式:

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}xg^*(x)f(x)=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}d_n^*c_n \tag{21}$$

2. 傅里叶变换

a. 定义

α. 作为傅里叶级数的极限的傅里叶积分

现在我们来考虑一个函数 $f(x)$, 不一定是周期性的, 再定义 $f_L(x)$ 为周期等于 L 的周期函数, 它在区间 $[-L/2, L/2]$ 上不同于 $f(x)$, 我们可将 $f_L(x)$ 展为傅里叶级数:

$$f_L(x)=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}c_n\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_nx} \tag{22}$$

其中 k_n 由公式 (9) 定义, 此外:

$$c_n=\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_nx}f_L(x)=\frac{1}{L}\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_nx}f(x) \tag{23}$$

若 L 趋向无穷大, $f_L(x)$ 便与 $f(x)$ 重合. 因此, 我们将在将面的表示式中令 L 趋向无穷大.

k_n 的定义式 (9) 给出:　[1462]

$$k_{n+1}-k_n=\frac{2\pi}{L}. \tag{24}$$

附录 II

[1468]

狄拉克的 δ “函数”

1. 引言; 主要性质
a. δ “函数” 的引入
b. 趋向于 δ 的函数
c. δ 的性质
2. δ “函数” 和傅里叶变换
a. δ 的傅里叶换式
b. 应用
3. δ “函数” 的原函数和导数
a. δ 是 “阶跃函数” 的导数
b. δ 的导数
4. 三维空间中的 δ “函数”

δ“函数” 其实是一种分布. 下面我们将从物理观点来考虑它, 并将它作为普通函数来处理; 这种方法在数学上虽不严格, 但对它在量子力学中的应用来说, 是可令人满意的.

1. 引言; 主要性质

a. δ “函数” 的引入

我们来考虑函数 $\delta^{(\varepsilon)}(x)$, 它由下式给出 (参看图 1):

$$\begin{aligned}\delta^{(\varepsilon)}(x) &= \frac{1}{\varepsilon} \text{ 若 } -\frac{\varepsilon}{2} < x < \frac{\varepsilon}{2} \\ &= 0 \text{ 若 } |x| > \frac{\varepsilon}{2}\end{aligned} \tag{1}$$

其中 ε 是个正数, 再来计算积分:

[1469]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \delta^{(\varepsilon)}(x) f(x) \tag{2}$$

附注:

间距规则的 δ 函数之和:

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(x - qL) \tag{30}$$

[1473] 可以看作是周期为 L 的一个周期“函数”. 将附录 I 中的 (8)、(9) 和 (10) 式应用于这个和, 我们即可将它写成下列形式:

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(x - qL) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{2\mathrm{i}\pi \frac{nx}{L}} \tag{31}$$

2. δ“函数”和傅里叶变换

a. δ 的傅里叶换式

用附录 I 的定义 (28) 和公式 (5) 可以立即算出 $\delta(x - x_0)$ 的傅里叶换式 $\overline{\delta}_{x_0}(p)$:

$$\overline{\delta}_{x_0}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar} \delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}px_0/\hbar} \tag{32}$$

特别地, $\delta(x)$ 的傅里叶换式是一个常数:

$$\overline{\delta}_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tag{33}$$

从而, 逆傅里叶变换 [附录 I 的公式 (29)] 给出:

$$\boxed{\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \mathrm{e}^{\mathrm{i}p(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k \mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x-x_0)}} \tag{34}$$

这个结果还可以得自 (1) 式所定义的函数 $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ 或 §1–b 中给出的每一个函数. 例如, 根据附录 I 中的公式 (48) 可以写出:

$$\delta^{(\varepsilon)}(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar} \frac{\sin(p\varepsilon/2\hbar)}{p\varepsilon/2\hbar} \tag{35}$$

若令 $\varepsilon \to 0$, 我们仍得到 (34) 式.

b. 应用

δ 函数的表示式 (34) 常常是非常方便的. 例如, 我们将说明怎样用它非常简单地再次导出逆傅里叶变换和帕塞瓦–普朗克尔关系 [附录 I 的 (29) 式和 (45) 式].

根据:

$$\overline{\psi}(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar}\psi(x) \tag{36}$$

[1474]

我们来计算:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}\overline{\psi}(p)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\psi(\xi)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}p(x-\xi)/\hbar} \tag{37}$$

可以看出, 第二个积分就是 $\delta(x-\xi)$, 所以:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}\overline{\psi}(p)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\psi(\xi)\delta(x-\xi)=\psi(x) \tag{38}$$

这就是傅里叶变换的逆变换公式.

再考虑:

$$|\overline{\psi}(p)|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}\psi^*(x)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px'/\hbar}\psi(x') \tag{39}$$

若将此式对 p 积分, 则有:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p|\overline{\psi}(p)|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*(x)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x'\psi(x')\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{\mathrm{i}p(x-x')/\hbar} \tag{40}$$

根据 (34) 式, 也可写作:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p|\overline{\psi}(p)|^2=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*(x)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x'\psi(x')\delta(x-x')=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x|\psi(x)|^2 \tag{41}$$

这正是帕塞瓦–普朗克尔公式.

用类似的方法, 我们还可以得到一个卷积的傅里叶换式 [参看附录 I 的 (39) 和 (40) 式].

3. δ "函数" 的原函数和导数

a. δ 是 "阶跃函数" 的导数

我们来计算 (1) 式所定义的函数 $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ 的原函数:

$$\theta^{(\varepsilon)}(x)=\int_{-\infty}^{x}\delta^{(\varepsilon)}(x')\mathrm{d}x' \tag{42}$$

很容易验证: 若 $x\leqslant-\frac{\varepsilon}{2}$, $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ 的值为零, 若 $x\geqslant\frac{\varepsilon}{2}$, 其值为 1, 若 $-\frac{\varepsilon}{2}\leqslant x\leqslant\frac{\varepsilon}{2}$, 其值为 $\frac{1}{\varepsilon}\left(x+\frac{\varepsilon}{2}\right)$.

附注:

根据公式 (12), 不难算出阶跃函数 $\theta(k)$ 的傅里叶变换式, 结果为:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\theta(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=\lim_{\varepsilon\to 0_+}\int_0^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(x+\mathrm{i}\varepsilon)}=\lim_{\varepsilon\to 0_+}\frac{\mathrm{i}}{x+\mathrm{i}\varepsilon}=\mathrm{i}\mathscr{P}\frac{1}{x}+\pi\delta(x)\qquad(47)$$

[1476]

b. δ 的导数

类似于分部积分的公式, 我们通过下式[①]来定义 δ 函数的导数:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\delta'(x)f(x)=-\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\delta(x)f'(x)=-f'(0)\qquad(48)$$

由这个定义立即可以导出下列关系式:

$$\delta'(-x)=-\delta'(x)\qquad(49)$$

和

$$x\delta'(x)=-\delta(x)\qquad(50)$$

反过来, 我们又可证明, 方程

$$xu(x)=\delta(x)\qquad(51)$$

的通解可以写作:

$$u(x)=-\delta'(x)+c\delta(x)\qquad(52)$$

其中第二项来源于右端为零的方程 [参看公式 (25) 和 (26)].

利用公式 (34), 可将 $\delta'(x)$ 写成下列形式:

$$\delta'(x)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\left(\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}=\frac{\mathrm{i}}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}k\mathrm{d}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\qquad(53)$$

我们可按同样方式来定义 n 阶导数 $\delta^{(n)}(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\delta^{(n)}(x)f(x)=(-1)^nf^{(n)}(0)\qquad(54)$$

从而可将 (49) 式和 (50) 式推广为下列形式:

$$\delta^{(n)}(-x)=(-1)^n\delta^{(n)}(x)\qquad(55)$$

和

$$x\delta^{(n)}(x)=-n\delta^{(n-1)}(x)\qquad(56)$$

① $\delta'(x)$ 可以看作是 §1-b 中给出的任何一种函数的导数在 $\varepsilon\to 0$ 时的极限.