

7.4 交换力

全同性原理还能带来什么物理效应? 我们来考虑一个一维例子: 一个粒子处于 $\psi_a(x)$, 另一个 $\psi_b(x)$, 各自归一. 并且彼此正交 $\int \psi_a^*(x)\psi_b(x)dx = \langle \psi_a, \psi_b \rangle = \langle a|b \rangle = 0$.

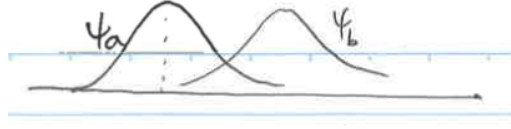


Figure 7.3: 两个粒子分别处于两个量子态 ψ_a, ψ_b .

如果两个粒子可分辨:

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$$

如果全同

$$\text{Bosons} : \psi_+(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_b(x_1)\psi_a(x_2)]$$

$$\text{Fermions} : \psi_-(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_b(x_1)\psi_a(x_2)]$$

计算平均距离的平方:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1 x_2 \rangle$$

其中 $\langle A \rangle = \int dx_1 dx_2 \psi^*(x_1, x_2) A \psi(x_1, x_2)$.

首先我们考虑可分辨情形:

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= \int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_1 dx_2 \\ &= \int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \\ &= \langle x^2 \rangle_a \equiv \langle a|x^2|a \rangle \\ \langle x_2^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle_b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \rangle &= \int x_1 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \\ \therefore \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \end{aligned}$$

对于全同粒子:

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= \frac{1}{2} \left[\int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 + \int x_1^2 |\psi_b(x_1)|^2 dx_1 \int |\psi_a(x_2)|^2 dx_2 \right. \\ &\quad \left. \pm \int x_1^2 \psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1) dx_1 \int \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) dx_2 \pm \int x_1^2 \psi_b^*(x_1)\psi_a(x_1) dx_1 \int \psi_a^*(x_2)\psi_b(x_2) dx_2 \right] \\ &= \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b] \quad \text{划横线的两个积分正交} \end{aligned}$$

类似

$$\langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b] \quad \text{与上式结果不能区分}$$

$$\begin{aligned}
\langle x_1 x_2 \rangle &= \frac{1}{2} \left[\int x_1 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 + \int x_1 |\psi_b(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\psi_a(x_2)|^2 dx_2 \right. \\
&\quad \pm \int x_1 \psi_a^*(x_1) \psi_b(x_1) dx_1 \int x_2 \psi_b^*(x_2) \psi_a(x_2) dx_2 \\
&\quad \left. \pm \int x_1 \psi_b^*(x_1) \psi_a(x_1) dx_1 \int x_2 \psi_a^*(x_2) \psi_b(x_2) dx_2 \right] \\
&= \frac{1}{2} [2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm 2\langle x \rangle_{ab} \langle x \rangle_{ba}] \\
&= \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm |\langle x \rangle_{ab}|^2
\end{aligned}$$

其中 $\langle x \rangle_{ab} = \langle a|x|b \rangle = \int \psi_a^*(x) x \psi_b(x) dx$.

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\pm} = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$$

与可分辨粒子的差别: $\mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$

Boson 趋于相互靠近, *Fermion* “排斥”! 前提是波函数重叠, 即 $\langle a|x|b \rangle \neq 0$.

现实计算中, 没有重叠波函数的全同粒子可视为“可分辨”.

例子: H_2 分子, 其基态由两个电子的基态组成, 一个以第一个原子核为中心, 另一个以第二个原子核为中心。这两个电子的空间波函数可以是对称的, 而自旋反对称. 对称的空间波函数重叠, 导致“吸引”, 使得电子在两个原子核中间聚拢, 这样形成负电荷在原子核中间的积累, 从而导致原子核收到向内的吸引力。这就是共价键的起源.

另一个例子: 氦原子基态和激发态的计算。

$$H = \frac{P_1^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{P_2^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (7.37)$$

最后一项是两个电子之间的相互作用 (库仑排斥)。前面四项是两个电子在氦核的库仑场中的动能和势能, 写为 $H_0 = h(1) + h(2)$. 基态为

$$\Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2)\chi_{00} \quad (7.38)$$

这种空间波函数对称, 自旋反对称的状态称为仲氦; 相反, 如果空间波函数反对称, 自旋对称 (χ_{1M_s}), 称为正氦。显然, 基态能量为

$$E_1^{(0)} = -2\frac{Z^2 e^2}{2a} = -\frac{4e^2}{a} \approx -109eV. \quad (7.39)$$

现在考虑电子之间的库仑排斥。我们对基态作微扰计算:

$$\langle H' \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_{100}^*(r_1) \Psi_{100}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{100}(r_1) \Psi_{100}(r_2) \quad (7.40)$$

其中

$$\Psi_{100} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} e^{-Zr/a}$$

利用公式

$$\int \frac{1}{r_{12}} e^{-\alpha(r_1+r_2)} d^3r_1 d^3r_2 = \frac{20\pi^2}{\alpha^5} \quad (7.41)$$

其中 $\alpha > 0$. 我们得到

$$\langle H' \rangle = \frac{5Ze^2}{8a} \quad (7.42)$$

这个排斥能使得基态能量从 $-109eV$ 变为 $-79eV$.

现在我们问激发态是什么样的? 应该由 $\Psi_{nlm}\Psi_{100}$ 构成对称或反对称的空间波函数。(两个电子都处于激发态不稳定). 由于对称的空间波函数使电子更靠近, 所以 $\langle r_{12} \rangle$ 小, 所以仲氦的能量高; 相反相同 nlm 的情况下, 正氦的能量低。

对于大质量原子能级的解释, 请参考Griffiths书第5.2.2节。

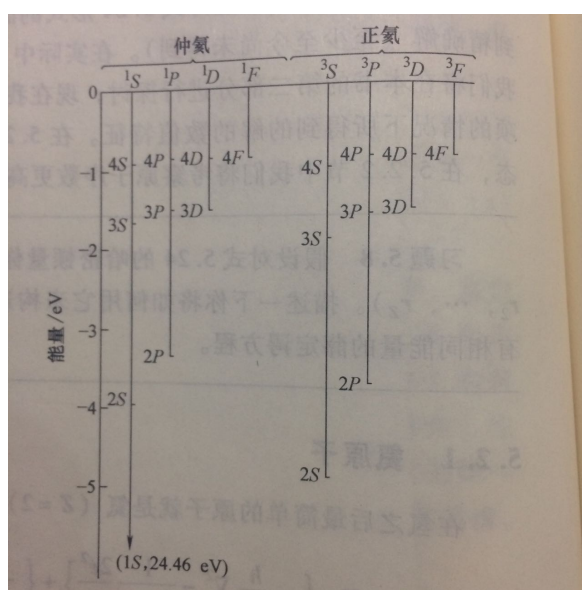


Figure 7.4: 氮原子能谱。纵轴数值是相对于氮离子基态能-54.4eV, 即应该减去54.4eV.

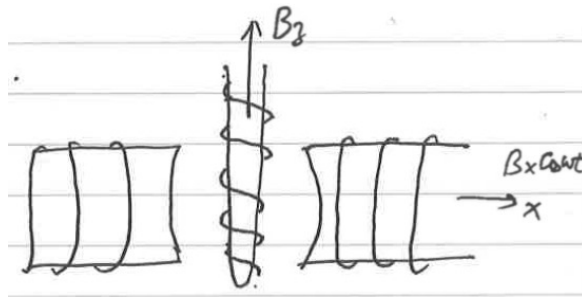
Chapter 8

量子跃迁

一个处于定态的微观粒子在什么情况下会“跃迁”到其它状态？

8.1 核磁共振

考虑一个强磁场中的自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子，比如由图中固体中的一个质子



其哈密顿量可以写为

$$H_0 = -\mu_z B_z = -\frac{\hbar}{2}\omega_0 \sigma_z, \quad (8.1)$$

这里我们忽略其空间运动，并利用了 $\mu_z = \frac{g_p e \hbar}{2m_p c} \sigma_z = \frac{g_p e \hbar}{4m_p c} \sigma_z$ ，并且定义 $\omega_0 \equiv \frac{g_p B_z e}{2m_p c}$ 。

系统的两个能量本征态为 α 与 β ，其中 α 态为基态，且设为初态。如果没有其它的扰动，粒子将永远处于 α 态。

$$\chi(t) = \alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar}, \quad E_\alpha = -\frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (8.2)$$

现在考虑加上 x 方向弱变磁场 $B_x \cos \omega t$ 。系统的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar}{2}\omega_0 \sigma_z - \mu_x B_x \cos \omega t = -\frac{\hbar}{2}\omega_0 \sigma_z - \hbar\delta \sigma_x \cos \omega t, \quad (8.3)$$

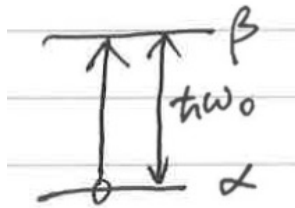
其中 $\delta \equiv \frac{g_p B_x e}{4m_p c}$ 。问 $\chi(t)$ 会怎么演化？

很自然，我们求解Schrödinger 方程

$$i\hbar \dot{\chi}(t) = H\chi = \left(-\frac{\hbar}{2}\omega_0 \sigma_z - \hbar\delta \cos \omega t \sigma_x\right)\chi(t). \quad (8.4)$$

在 S_z 表象看： $\chi(t) = c_1(t)\alpha + c_2(t)\beta$ 。考虑到定态的时间演化，进一步假设

$$c_1(t) = c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}, \quad c_2(t) = c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \quad (8.5)$$

Figure 8.1: 没有加交变磁场时系统的能级与量子态. 设核自旋初态是 α 态.

代入(8.4)

$$i\hbar(\dot{c}_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \alpha + \dot{c}_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \beta) + i\hbar\left(\frac{i\omega_0}{2} c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \alpha - \frac{i\omega_0}{2} c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \beta\right) \quad (8.6)$$

$$= -\frac{\hbar\omega_0}{2}(c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \alpha - c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \beta) - \hbar\delta \cos \omega t (c_1 e^{\frac{i\omega t}{2}} \beta + c_2 e^{-\frac{i\omega t}{2}} \alpha) \quad (8.7)$$

化简得到

$$i\hbar(\dot{c}_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \alpha + \dot{c}_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \beta) = -\hbar\delta \cos \omega t (c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \beta + c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \alpha) \quad (8.8)$$

与 α^+ 作内积,

$$i\hbar\dot{c}_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} = -\hbar\delta \cos(\omega t) c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} \quad (8.9)$$

与 β^+ 作内积,

$$i\hbar\dot{c}_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} = -\hbar\delta \cos(\omega t) c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} \quad (8.10)$$

化简:

$$\dot{c}_1 = i\delta \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_2 = i\delta \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} e^{-i\omega_0 t} c_2 \quad (8.11)$$

我们考虑共振情况: $\omega = \omega_0$, 略去高频成分(所谓旋波近似, ω 本身很大, 两边积分时 $\omega + \omega_0$ 会跑到分母上去):

$$\dot{c}_1 = \frac{i\delta}{2} c_2, \quad (8.12)$$

同样:

$$\dot{c}_2 = \frac{i\delta}{2} c_1. \quad (8.13)$$

我们有

$$\ddot{c}_1 = -\frac{\delta^2}{4} c_1$$

解为

$$\begin{aligned} c_1 &= A \cos \frac{\delta}{2} t + B \sin \frac{\delta}{2} t \\ c_2 &= \frac{2\dot{c}_1}{i\delta} = -i(-A \sin \frac{\delta}{2} t + B \cos \frac{\delta}{2} t) \end{aligned}$$

利用初始条件:

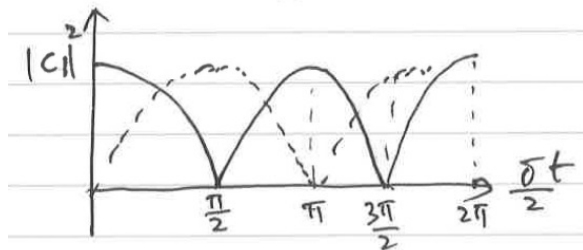
$$c_1 = 1, c_2 = 0$$

我们知道 $A = 1, B = 0$. 因此

$$c_1 = \cos \frac{\delta}{2} t, c_2 = i \sin \frac{\delta}{2} t \quad (8.14)$$

最终得到

$$\chi(t) = \cos\left(\frac{\delta}{2} t\right) e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} |+\rangle_z + i \sin\left(\frac{\delta}{2} t\right) e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}} |-\rangle_z \quad (8.15)$$



$$|c_1|^2 : \text{处于}\alpha\text{态几率} = \cos^2 \frac{\delta}{2} t$$

$$|c_2|^2 : \text{处于}\beta\text{态几率} = \sin^2 \frac{\delta}{2} t$$

当 $\frac{\delta t}{2} = \frac{\pi}{2} + n\pi$ 时，自旋翻转。这就是核磁共振！

我们看到在扰动（含时）下，“定态”不定，粒子状态跃迁！

计算

$$\begin{aligned} \langle \sigma_z \rangle &= \cos^2 \frac{\delta}{2} t \times 1 + \sin^2 \frac{\delta}{2} t (-1) = \cos \delta t \\ \langle \sigma_x \rangle &= (\cos \frac{\delta t}{2} e^{-i\omega_0 t} \alpha^+ - i \sin \frac{\delta t}{2} e^{i\omega_0 t} \beta^+) \sigma_x \chi(t) \\ &= -i \sin \frac{\delta t}{2} \cos \frac{\delta t}{2} e^{i\omega_0 t} + i \cos \frac{\delta t}{2} \sin \frac{\delta t}{2} e^{-i\omega_0 t} \\ &= 2 \sin \frac{\delta t}{2} \cos \frac{\delta t}{2} (-i) \frac{e^{i\omega_0 t} - e^{-i\omega_0 t}}{2} \\ &= \sin \delta t \sin \omega_0 t \\ \langle \sigma_y \rangle &= \sin \delta t \cos \omega_0 t \end{aligned}$$

这给出了自旋矢量时间演化的经典图像，如图8.2所示。

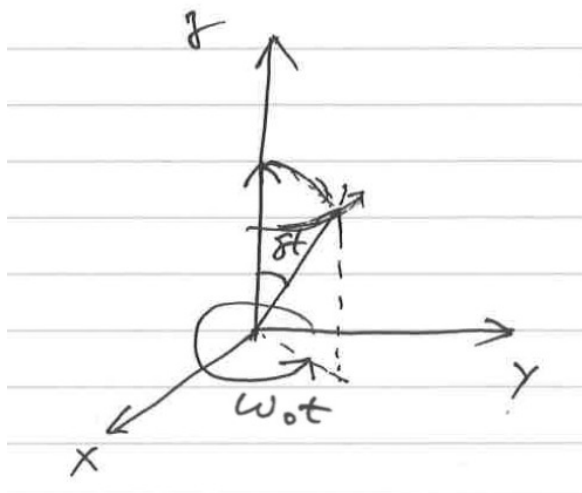


Figure 8.2: 自旋矢量的期望值的时间演化。

超越经典物理：每次测量只能得到+1或者-1，不是 $\sin(\delta t) \cos(\omega_0 t)$ 。我们可计算出 $\sigma_x = \pm 1$ 的几率。 δ 反映了扰动的强度。如果 $\delta \rightarrow 0$ ， σ_z 的期望值可以保持很长时间不变，同时 σ_x, σ_y 也保持为0。

8.2 量子跃迁问题的微扰处理

考虑一个系统, 其哈密顿为 H_0 , 那么能量本征态和本征值由下方方程给出

$$H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle. \quad (8.16)$$

根据Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = H_0|\psi\rangle \quad (8.17)$$

如果初始时刻系统处于 $|\psi_k\rangle$, 那么系统会处于定态

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}|\psi_k\rangle \quad (8.18)$$

现在考虑系统受到含时扰动: $H'(t)$, 那么Schrödinger方程变为

$$\frac{i\hbar\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = (H_0 + H')|\psi(t)\rangle.$$

由于 $|\psi_k\rangle$ 不是 $H_0 + H'(t)$ 的本征态, 满足此方程的解应为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\psi_n\rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (8.19)$$

即在 H_0 的表象下写解, 系数 $c_n(t)$ 含时!

$t = 0$ 时, $c_{n=k} = 1, c_{n\neq k} = 0$, 这是初态。在 $H' = 0$ 的条件下, (8.19) 退化成(8.18):

$$c_n(t) = \begin{cases} 1, & n = k \\ 0, & n \neq k \end{cases}$$

在 $H' \neq 0$ 时, 将(8.19)代入 $S - eq$,

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\psi_n\rangle + i\hbar \sum_n c_n(t) \left(-\frac{iE_n}{\hbar}\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} E_n |\psi_n\rangle + \sum_n c_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} H' |\psi_n\rangle \end{aligned}$$

化简, 然后内积 $\langle\psi_{k'}|$

$$i\hbar \dot{c}_{k'} e^{-i\frac{E_{k'}}{\hbar}t} = \sum_n c_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \langle\psi_{k'}|H'|\psi_n\rangle \quad (8.20)$$

可以写为

$$i\hbar \dot{c}_{k'} = \sum_n e^{i\omega_{k'n}t} H'_{k'n} c_n, \quad (8.21)$$

其中 $\omega_{k'n} = \frac{E_{k'} - E_n}{\hbar}$.

考虑 $H' \ll H_0$, 或者 H' 作用时间不长, 以至 $c_k(t) \approx 1, c_{k'\neq k} \approx 0$. 保留到一阶小量, 上式进一步简化为 (对于 $k' \neq k$)

$$i\hbar \dot{c}_{k'} = e^{i\omega_{k'k}t} H'_{k'k}, \quad (8.22)$$

k 是初态, k' 是末态.

两边积分

$$c_{k'}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{k'k}\tau} H'_{k'k}(\tau) d\tau \quad (8.23)$$

其中 $H'_{k'k}$ 称为跃迁矩阵元. 此公式忽略了二级小量: 比如 $H'_{k'n} c_{n\neq k}$.

$c_{k'}(t)$ 也写为 $c_{k'k}(t)$, 称为跃迁几率幅, 目的是强调初态是 k , 到 t 时刻系统以 $c_{k'k}$ 的几率幅出现在 $|k'\rangle$ 态(称为末态). $|c_{k'k}|^2$ 称为跃迁几率

$$|c_{k'k}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{k'k}\tau} H'_{k'k}(\tau) d\tau \right|^2. \quad (8.24)$$

讨论:

1 若 $H'_{k'k} = 0$, 称为跃迁禁阻, 这是选择定则的来源。更深层次的原因是守恒律的要求: 如果从 k 到 k' 的跃迁违背了某种守恒律, 那么 $H'_{k'k}$ 肯定为0.

2 若初态为 k' , 末态为 k , 我们发现

$$\begin{aligned} |c_{kk'}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{kk'} e^{-i\omega_{k'k}\tau} d\tau \right|^2 \\ &= |c_{k'k}|^2 \end{aligned}$$

粒子从 k 到 k' 的跃迁几率等于逆过程的几率, 这其实就是激光的原理: 电子从低能级可以吸收光子跃迁到高能级, 也可以以同样的几率从高能级放出光子回到低能级。

3 回看核磁共振

利用跃迁的微扰公式, 从 α 到 β 的跃迁几率幅

$$\begin{aligned} c_{\beta\alpha} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_0\tau} H'_{\beta\alpha}(\tau) d\tau \\ H'_{\beta\alpha}(\tau) &= \beta^+ (-\hbar\delta\sigma_x \cos\omega\tau) \alpha = -\hbar\delta \cos\omega\tau \end{aligned}$$

$\omega = \omega_0$ 时

$$c_{\beta\alpha} = -\frac{\hbar\delta}{i\hbar} \int_0^t \cos\omega_0\tau e^{i\omega_0\tau} d\tau \doteq \frac{-\delta t}{2i}$$

与 $\chi(t) \approx i\frac{\delta t}{2}$ 一致, 注意微扰公式适用于 t 很小!

例: 无限深势阱中一个粒子处于基态 ψ_1 , 受到一个脉冲势扰动

$$H' = \begin{cases} \lambda\delta(x - \frac{a}{2}) & 0 < t < T \\ 0 & t > T \end{cases} \quad (8.25)$$

求 t 时刻之后, 粒子处于 ψ_2, ψ_3 的几率

解: 我们直接写出时间演化解

$$\psi(x, t) = \sum_n c_{n1}(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n \quad (8.26)$$

时刻 t 粒子跃迁到 ψ_2 的几率幅为

$$c_{21}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{21}\tau} H'_{21} d\tau \quad (8.27)$$

利用

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}, \text{ 我们算出 } \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (8.28)$$

再计算出跃迁矩阵元

$$H'_{21}(t) = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \lambda\delta(x - \frac{a}{2}) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

这就是跃迁禁阻! 导致 $|c_{21}|^2 = 0$.

物理上的理解是: 即使加上含时微扰, 哈密顿量是偶宇称的(把坐标原点选在势阱中间). 因此宇称是守恒的(可以定义空间反射算符, 亦即宇称算符, 其本征值为 ± 1 , 分别对应奇偶宇称. 该算符与 H 对易, 参考钱伯初书), 因此不可能发生偶宇称到奇宇称的跃迁.

我们再来计算粒子跃迁到 ψ_3 的几率幅

$$H'_{31}(t) = \int \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi x}{a} \lambda \delta(x - \frac{a}{2}) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} dx = -\frac{2}{a} \lambda$$

因此

$$\begin{aligned} c_{31}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{31}\tau} \left(-\frac{2\lambda}{a}\right) d\tau \\ &= \frac{-2\lambda}{i\hbar a} \frac{e^{i\omega_{31}\tau}}{i\omega_{31}} \Big|_0^t = \frac{2\lambda}{\hbar\omega_{31}a} (e^{i\omega_{31}t} - 1) \end{aligned} \quad (8.29)$$

其中 $\omega_{31} = \frac{8\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$. 跃迁几率就是

$$|c_{31}|^2 = \frac{4\lambda^2}{\hbar^2\omega_{31}^2 a^2} (2 - 2\cos\omega_{31}t) \quad (8.30)$$

注意此计算成立的条件是 $\omega_{31}t \ll \frac{\pi}{2}$, 因为微扰成立的前提是 $|c_{31}| \ll 1$.