Contents

Part I

Note for Class

1 波函数与薛定谔方程

基本假设
(1) 微观体系的运动状态由相应的归一化波函数描写。
(2) 波函数随时演化由薛定谔方程描写。
(3) 力学量用线性厄米算符表示。
(4) 力学量有确定的对易关系，成为量子条件。
(5) 全同多粒子波函数对任一对粒子交换具有对称性。
期望值

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} \tag{1.1}$$

表象变换

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(3/2)}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} d\mathbf{p} \tag{1.2}$$

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(3/2)}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{\frac{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} d\mathbf{r} \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{p} \rangle &= \int |\varphi(\mathbf{p})|^2 \mathbf{p} \cdot d\mathbf{p} \\
&= \int \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(3/2)}} \iint \psi^*(\mathbf{r}) e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(3/2)}} \iint \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla_r e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \varphi(\mathbf{p})) d\mathbf{p} d\mathbf{r} \\
&= \int \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla_r) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

叠加原理

$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = \psi \tag{1.5}$$

c_1, c_2 为任意复常数。此式代表 ψ 可能取 ψ_1 或 ψ_2，概率由系数归一化得到。**注意波函数叠加和经典波叠加的不同。**

2 一维定态问题

量子力学中粒子存在两种态：

1. 束缚态 $(E < V(\infty))$

2. 散射态 $(E > V(\infty))$

设一粒子处在如下势场中：

$$V(x) = -\alpha\delta(x) \tag{2.1}$$

求束缚态和散射态波函数。

$E < 0$ 束缚态

写出薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad x \neq 0 \tag{2.2}$$

当 $E < 0$ 时，有

$$\psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx} \quad x < 0 \tag{2.3}$$

$$\psi(x) = Fe^{kx} + Ge^{-kx} \quad x > 0 \tag{2.4}$$

其中 $k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$，由无穷远处波函数有限可得 $B = F = 0$，且由于 $\psi(0^-) = \psi(0^+)$ 得 $A = F$。

对薛定谔方程积分

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}dx - \alpha\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\delta(x)\psi(x)dx = E\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\psi(x)dx \tag{2.5}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon)] - \alpha\psi(0) = E\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\psi(x)dx \tag{2.6}$$

令 $\epsilon \to 0$，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(0^+) - \psi'(0^-)] = \alpha\psi(0) \tag{2.7}$$

带入之前求得的 $x \neq 0$ 时的波函数 (由连续性有 $\psi(0) = A$)，得

$$k = \frac{m\alpha}{\hbar^2} \tag{2.8}$$

即

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \tag{2.9}$$

利用归一化求 A

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{0} e^{2kx} dx + |A|^2 \int_{0}^{\infty} e^{-2kx} dx = 1 \tag{2.10}$$

$$|A|^2 = k \tag{2.11}$$

$E > 0$ 散射态

写出薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.12}$$

在 $x \neq 0$ 且为散射态时化简为

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{2.13}$$

方程解为

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad x < 0 \tag{2.14}$$

$$\psi(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad x > 0 \tag{2.15}$$

由于为散射态，需要给定粒子传播方向，假设粒子来自负无穷方向，则 $G = 0$，这时波函数值的连续条件和其导数的跃变条件仍成立。

$$\psi(0^+) = \psi(0^-) \quad \rightarrow \quad A + B = F \tag{2.16}$$

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\psi(0) \quad \rightarrow \quad ik(F - A + B) = -2\beta F \tag{2.17}$$

其中 $\beta = \frac{m\alpha}{\hbar^2}$。联立两式得

$$B = \frac{-\beta}{ik + \beta}A \tag{2.18}$$

$$F = \frac{ik}{ik + \beta} \tag{2.19}$$

透射系数

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{k^2}{k^2 + \beta^2} = \frac{1}{1 + \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 E}} \tag{2.20}$$

此式说明任意 $E > 0$ 的粒子都有一定概率穿过势垒/阱（注意这里势阱势垒仅有符号区别，这和经典情况有巨大不同）。

若势垒有限高 (V_0) 有限宽 (a)，则透射系数可近似为

$$T \sim D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}a} \tag{2.21}$$

2.1 对称性

对于对称势场 $V(-x)=V(x)$，束缚态的宇称是确定的

$$\begin{aligned} \text{奇}\quad \psi(-x) &= -\psi(x) \qquad (2.22)\\ \text{偶}\quad \psi(-x) &= \psi(x) \qquad (2.23)\end{aligned}$$

例如对对称无限深势阱，可以预先假定宇称进行求解，$\sin,\cos$ 宇称各占一半本征值。

例：对于势阱 $V(x)=V_0[\delta(x+a)+\delta(x-a)]$, 求共振态能级。

3 力学量算符与表象变换

3.1 算符及运算规则

之前用到过的算符：

$$\text{位置空间内}\quad \hat{\mathbf{r}}=\mathbf{r},\quad \hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla_r \qquad (3.1)$$

$$\text{动量空间内}\quad \hat{\mathbf{r}}=i\hbar\nabla_p,\quad \hat{\mathbf{p}}=\mathbf{p} \qquad (3.2)$$

3.1.1 希尔伯特空间 (Hilbert space) 及算符

Hilbert 空间：定义在某数域（通常为复数域）上完备的线性内积空间。

(1) 一般为无限维。

(2)$\psi(r)$ 可以作为空间元素——矢量。

(3) 空间元素 $\psi_1(\mathbf{r}),\psi_2(\mathbf{r})$ 的内积定义

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad (3.3)$$

(4) 空间具有完备性说明此空间存在一组正交归一基矢 $\phi_i(\mathbf{r})$，使得任意波函数可由这组基矢分解：

$$\psi(\mathbf{r})=\sum_i c_i\phi_i(\mathbf{r}) \qquad (3.4)$$

其中

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}=\delta_{ij},\quad c_i=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad (3.5)$$

(5) 对 V_H 中任意矢量 $\psi(\mathbf{r})$，若有关系

$$\hat{A}\psi(\mathbf{r})=\psi'(\mathbf{r})\in V_H \qquad (3.6)$$

则称 $\hat{A}$ 为 V_H 中的算符。若对于 V_H 中任意矢量 $\psi(\mathbf{r})$ 有 $\hat{A}\psi(\mathbf{r}) = \hat{B}\psi(\mathbf{r})$，则 $\hat{A} = \hat{B}$.
(6) 大多数情况下 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$，定义算符对易式

$$[\hat{A}, \hat{B}] \coloneqq \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{3.7}$$

若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 称 $\hat{A}, \hat{B}$ 对易。

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \tag{3.8}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \tag{3.9}$$

位置算符和能量算符的对易关系：

$$[\hat{x}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{3.10}$$

角动量算符 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$, 分量式有：

$$\hat{L}_x = yP_z - zP_y \tag{3.11}$$

$$\hat{L}_y = zP_x - xP_z \tag{3.12}$$

$$\hat{L}_z = xP_y - yP_x \tag{3.13}$$

可得对易关系

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \tag{3.14}$$

阶梯算符：一维谐振子

参见 Part II 12.1

3.1.2 量子力学中的常见算符

(1) 线性算符

若 $\hat{A}$ 满足

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \tag{3.15}$$

则称 $\hat{A}$ 为线性算符。
(2) 逆算符

若线性算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 满足

$$\hat{A}\psi = \psi', \quad \hat{B}\psi' = \psi \tag{3.16}$$

则称 $\hat{A}, \hat{B}$ 互逆，记做

$$\hat{B} = \hat{A}^{-1}, \quad \hat{A} = \hat{B}^{-1} \tag{3.17}$$

(3) 厄米共轭算符

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{B} \psi_2^*(\mathbf{r})] \psi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.18}$$

称 $\hat{A}, \hat{B}$ 互为对方的厄米共轭算符。

$$\hat{B} = \hat{A}^{\dagger}, \quad \hat{A} = \hat{B}^{\dagger} \tag{3.19}$$

(4) 幺正算符

幺正算符 $\hat{U}$ 满足

$$\hat{U}\hat{U}^{\dagger} = \hat{U}^{\dagger}\hat{U} = 1 \tag{3.20}$$

(5) 厄米算符

若算符 $\hat{A}$ 的厄米共轭算符等于其本身

$$\hat{A}^{\dagger} = \hat{A} \tag{3.21}$$

则称 $\hat{A}$ 为厄米算符。

基本性质：本征值均为实数；不同本征值的本征函数正交。(6) 算符的函数

通过傅里叶级数定义算符函数

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^n(0)}{n!} \hat{A}^n \tag{3.22}$$

3.2 力学量用算符表示

(1) 力学量的期望值

$$\langle \hat{F} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{F} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.23}$$

(2) 力学量的取值

若力学量取确定值，由定义有 $\langle F \rangle = \lambda, \langle (\Delta F)^2 \rangle = 0$，即

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta F)^2 \rangle &= \int \psi^* (\hat{F} - \langle F \rangle)^2 \psi d\sigma \\
&= \int [(\hat{F} - \langle F \rangle)\psi]^* (\hat{F} - \langle F \rangle)\psi d\sigma \\
&= \int |(\hat{F} - \langle F \rangle)\psi|^2 d\sigma = 0 \\
&\to \hat{F}\psi = \lambda\psi
\end{aligned} \tag{3.24}$$

这说明力学量在其本征态时取确定值。

(3) 力学量在某一状态可能取值的几率分布

若系统态 $\psi(\mathbf{r},t)$ 不是 $\hat{F}$ 的本征态，我们可将其在 $\hat{F}$ 的本征函数组成的基底上展开。

$$\psi(\mathbf{r},t)=\sum_n C_n(t)\phi_n \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}\langle\hat{F}\rangle&=\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle\\&=\sum_{nn'}\langle\phi_{n'}|C_{n'}\lambda_n C_n|\phi_n\rangle\\&=\sum_{nn'}C_{n'}\lambda_n C_n\delta_{nn'}\\&=\sum_n\lambda_n|C_n(t)|^2\end{aligned} \tag{3.26}$$

3.2.1 两个力学量的共同本征函数

(1) 两个力学量具有共同本征函数的充要条件是两力学量对易 $[\hat{A},\hat{B}]$。

必要条件极易证明，略去。

充分条件（对易 $\rightarrow$ 共同本征函数）: 设 $[\hat{F},\hat{G}]=0,\hat{F}\leftrightarrow\phi_n$

i.$\{\phi_n\}$ 无简并

$$\begin{aligned}[\hat{F},\hat{G}]\phi_n&=0\\\hat{F}\hat{G}\phi_n-\hat{G}\hat{F}\phi_n&=0\\\hat{F}(\hat{G}\phi_n)&=\lambda(\hat{G}\phi_n)\\\hat{G}\phi_n&=\varphi_n\phi_n\end{aligned} \tag{3.27}$$

ii.$\{\phi_n\}d_n$ 重简并

$$\hat{F}\phi_{ni}=\lambda_n\phi_{ni}\quad i=1,2,3,...d_n \tag{3.28}$$

$$\psi_{nj}=\sum_{i=1}^{d_n}C_{ij}\phi_{ni}\quad\hat{G}\psi_{nj}=g_i\psi_{nj} \tag{3.29}$$

$$\sum_{i=1}^{d_n}C_{ij}\hat{G}\phi_{ni}=g_i\sum_{i=1}^{d_n}C_{ij}\phi_{ni} \tag{3.30}$$

$$G_{i'i}=\int\phi^*_{ni'}\hat{G}\phi_{ni}d\sigma,\quad\Delta_{i'i}=\int\phi^*_{n'i}\phi_{ni}d\sigma \tag{3.31}$$

$$\sum_{ii'}(G_{i'i}-g_i\Delta_{i'i})C_{i'i}=0 \tag{3.32}$$

此式有非零解的条件是系数行列式为 0，这点由其为厄米算符保证。则 $\hat{G}$ 的本征函数是 $\hat{F}$ 本征函数的线性组合，即与其相同。

3.2.2 几个基本的力学量算符

(1) 坐标算符

(2) 动量算符

详见 Part II 13.1

(3) 角动量算符

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \tag{3.33}$$

3.3 量子力学的矩阵形式及表象变换

$\hat{F} \to \hat{\mathbf{r}}$

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int \psi(x', t)\delta(x - x')dx \tag{3.34}$$

$\hat{F} \to \hat{\mathbf{p}}$

$$|\psi\rangle = \int |p\rangle\langle p|\psi\rangle dx = \int \phi(p, t)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}dp \tag{3.35}$$

对一般表象 $\hat{G}, \phi_k$ 有

$$|\psi\rangle = \sum_k D_k(t)\phi_k(x) \tag{3.36}$$

(1) 量子态的矩阵表示

(2) 算符的矩阵表示

算符的定义

$$\hat{\mathbf{L}}\psi = \psi' \tag{3.37}$$

在 $\hat{F}$ 表象下展开 $(\{\phi_k\})$

$$\sum_n a_n \int \phi_m^* \hat{\mathbf{L}}\phi_n d\sigma = \sum_n b_n \int \phi_m^* \phi_n d\sigma \tag{3.38}$$

$$b_m = \sum_n L_{mn} a_n \tag{3.39}$$

其中

$$L_{mn} = \int \phi_m^* \hat{\mathbf{L}}\phi_n d\sigma \tag{3.40}$$

(3) 表象变换

以 x, p 表象相互转换为例：

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int \psi(x', t)\delta(x - x')dx \tag{3.41}$$

$$|\psi\rangle = \int |p\rangle\langle p|\psi\rangle dx = \int \phi(p, t)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}dp \tag{3.42}$$

注意这即是态矢在具体表象中的表示。其中有

$$\langle x|\psi\rangle = \int \langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle dp \tag{3.43}$$

$$\langle p|\psi\rangle = \int \langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle dx \tag{3.44}$$

容易验证这实际上就是傅里叶变换。
(4) 算符在具体表象中的表示

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \tag{3.45}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \int \langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\psi\rangle d\mathbf{r}' \tag{3.46}$$

又有

$$\langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}'\rangle = H\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = H\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{3.47}$$

得到坐标表象下的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}) = H\psi(\mathbf{r}) \tag{3.48}$$

求动量表象下的薛定谔方程过程类似，但需注意的是，此处

$$\langle\mathbf{p}|\hat{H}|\mathbf{p}'\rangle = \langle\mathbf{p}|\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})|\mathbf{p}'\rangle = [\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(i\hbar\nabla_p)]\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \tag{3.49}$$

3.4 粒子数空间 Fock 空间

把阶梯算符中的上升和下降算符重定义为产生和湮灭算符。把能量的“量子“视为“粒子”。注意

$$a_+a_-\psi_n = a_+\sqrt{n}\psi_{n-1} = n\psi_n = \hat{N}\psi_n \tag{3.50}$$

我们称 $\hat{N} = a_+a_-$ 为粒子数算符。该算符的本征函数即是谐振子的波函数

$$|n\rangle = \frac{(a_+)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle \tag{3.51}$$

且本征函数完备 $\sum|n\rangle\langle n| = 1$。

4 力学量随时间演化及对称性

4.1 力学量随时演化

力学量随时演化由薛定谔方程决定

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \tag{4.1}$$

力学量的期望值

$$\langle A\rangle = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \tag{4.2}$$

参见 Part II (13.18)，得到其对时间导数

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle \tag{4.3}$$

讨论（中略）

对于大多数不显含时间的算符，若其满足 $[\hat{A},\hat{H}]=0$，则 $\hat{A}$ 代表的物理量称为守恒量，其对任意态的期望值随时不变。

(1) 若 $\hat{A}=\hat{H}$，且 $\hat{H}$ 不含时，则 $\langle H\rangle$ 不变，此为量子力学中的能量守恒定律。
(2) 定态和守恒量
定态：$|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar}|\psi(0)\rangle$，此为哈密顿量的本征函数。
(a) 任取一个力学量 $\hat{A}$，展开对易式的期望值，可以发现 $\hat{A}$ 的期望值也不随时变化（注意不再需要和 $\hat{H}$ 对易了）。

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle = 0 \tag{4.4}$$

(b)$c_k(t) = \langle\psi_k|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar}\langle\psi_k|\psi(0)\rangle = e^{-iEt/\hbar}c_k(0)$，故有

$$|c_k(t)|^2 = |c_k(0)|^2 \tag{4.5}$$

$\hat{A}$ 在各个本征态上的概率也不随时间变化。

4.2 对称性，守恒律与守恒量

对称性变换：

$$U|\psi\rangle = |\psi'\rangle \tag{4.6}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'\rangle = \hat{H}'|\psi'\rangle \tag{4.7}$$

得到

$$\hat{H}' = U\hat{H}U^{-1} \tag{4.8}$$

若变换具有对称性，即 $\hat{H}=\hat{H}'$，则

$$[U,\hat{H}]=0 \tag{4.9}$$

利用内积易证 U 幺正。

Noether 定理：取连续变换 $U=e^{-i\alpha\hat{F}}\approx 1-i\alpha\hat{F},\alpha\to 0$，$\hat{F}$ 作为变换群的生成元是一个守恒量。

4.3 时空对称性及其结论

4.3.1 时间均匀和能量守恒律

时间平移算符应满足

$$U|\psi(t)\rangle=|\psi(t-\tau)\rangle \tag{4.10}$$

令

$$|\psi(t-\tau)\rangle=|\psi(t)\rangle+(-\tau)\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle+..... \tag{4.11}$$

利用薛定谔方程有

$$(\frac{\partial}{\partial t})^n|\psi(t)\rangle=(\frac{\hat{H}}{i\hbar})^n|\psi(t)\rangle \tag{4.12}$$

代入得到

$$|\psi(t-\tau)\rangle=(1+\frac{i\tau}{\hbar}\hat{H})|\psi(t)\rangle+.... \tag{4.13}$$

时间变换为

$$U|\psi(t)\rangle=e^{i\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}}|\psi(t)\rangle \tag{4.14}$$

$\hat{H}$ 作为生成元在时间均匀时守恒。

4.3.2 空间均匀性和动量守恒

空间平移算符

$$U(\mathbf{a})|\psi(\mathbf{r})\rangle=|\psi(\mathbf{r}-\mathbf{a})\rangle=e^{-\mathbf{a}\cdot\nabla}|\psi(\mathbf{r})\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}}|\psi(\mathbf{r})\rangle \tag{4.15}$$

$\hat{\mathbf{p}}$ 作为生成元在空间均匀时守恒。

4.3.3 空间各向同性和角动量守恒

空间旋转算符

$$U(\delta\alpha\mathbf{e_n})|\psi(\mathbf{r})\rangle=|\psi(\mathbf{r}-\delta\rho)\rangle \tag{4.16}$$

且

$$\delta\rho = (\mathbf{e_n} \times \mathbf{r})\delta\alpha \tag{4.17}$$

我们有

$$|\psi(\mathbf{r} - \delta\rho)\rangle = \sum \frac{1}{n!}(\delta\rho \cdot \nabla)^n |\psi(\mathbf{r})\rangle \tag{4.18}$$

其中

$$-\delta\rho \cdot \nabla = -\delta\alpha(\mathbf{e_n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla = -\delta\alpha \mathbf{e_n} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) = -\frac{i\delta\alpha}{\hbar}\mathbf{e_n} \times \hat{\mathbf{L}} \tag{4.19}$$

旋转变换为

$$U(\delta\alpha\mathbf{e_n})|\psi(\mathbf{r})\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\delta\alpha\mathbf{e_n}\cdot\hat{\mathbf{L}}}|\psi(\mathbf{r})\rangle \tag{4.20}$$

$\hat{\mathbf{L}}$ 作为生成元空间各向同性时守恒。

4.3.4 空间反射对称和宇称守恒

经典力学：$\mathbf{r} \to -\mathbf{r}, \mathbf{p} \to -\mathbf{p}$
量子力学：宇称算符 π 使得

$$\pi\hat{\mathbf{r}}\pi^{-1} = -\hat{\mathbf{r}}, \pi\hat{\mathbf{p}}\pi^{-1} = -\hat{\mathbf{p}} \tag{4.21}$$

$$\hat{\mathbf{r}}|\psi(\mathbf{r})\rangle = \mathbf{r}|\psi(\mathbf{r})\rangle \to -\pi\hat{\mathbf{r}}\pi^{-1}|\psi(\mathbf{r})\rangle = \mathbf{r}|\psi(\mathbf{r})\rangle \to \hat{\mathbf{r}}[\pi^{-1}|\psi(\mathbf{r})\rangle] = -\mathbf{r}[\pi^{-1}|\psi(\mathbf{r})\rangle] \tag{4.22}$$

由此得

$$\pi|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle, \pi^2|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \tag{4.23}$$

π 幺正，厄米，本征值 ± 1。

$$\pi = \int_{-\infty}^{\infty} |-\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{r}\rangle\langle-\mathbf{r}|d\mathbf{r} \tag{4.24}$$

故有

$$\langle\mathbf{r}|\pi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\mathbf{r}|-\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\psi\rangle d\mathbf{r} = \psi(-\mathbf{r}) \tag{4.25}$$

若空间反射对称，算符与哈密顿量对易，则系统具有确定的宇称（例：对称一维无限深势阱）

5 中心力场

中心力场 $V = V(\mathbf{r})$ 的一般性质: 角动量守恒 $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$
选择坐标表象，并取球坐标系 (r, θ, ϕ)，此时哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{5.1}$$

其中
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{5.2}$$
分离角坐标的部分
$$-[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}] = l(l+1)Y \tag{5.3}$$
此为 $\hat{\mathbf{L}}$ 的本征方程，解为球谐函数，由两个本征值 l, m 标记。
利用 $u_l(\mathbf{r}) = rR_l(\mathbf{r})$ 对径向方程化简
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_l}{dr^2} + [V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}]u_l = Eu_l \tag{5.4}$$
其中若 $\lim_{\mathbf{r}\to 0} r^2V(\mathbf{r}) = 0$，则 $\lim_{\mathbf{r}\to 0} u_l = 0$

5.1 自由粒子

自由粒子的径向方程
$$\frac{d^2R_l}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} + [k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}]R_l = 0 \tag{5.5}$$
其中 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$，此为球贝塞尔方程，通解
$$R_l(r) = Aj_l(kr) + Bn_l(kr) \tag{5.6}$$
由于上节末尾的极限限制条件，通解 Neuman 函数项略去。
球贝塞尔方程的正交关系
$$\int_0^\infty j_l(kr)j_l(k'r)r^2dr = \frac{\pi}{2k^2}\delta(k-k') \to A = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \tag{5.7}$$
当 $r\to\infty$，$j_l(kr) \to \frac{1}{kr}\sin(kr - \frac{l\pi}{2})$，是两个球面波的叠加。

5.1.1 利用球面波展开平面波

$$|k\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}|E,l,m\rangle \quad E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{5.8}$$
$$\langle\mathbf{r}|k\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{5.9}$$
设平面波沿 z 方向传播
$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{ikr\cos\theta} \tag{5.10}$$
表达式和 φ 无关，两次傅里叶展开求系数 C_{l0}
$$C_l = \frac{i^l}{2\pi}\sqrt{2(2l+1)} \tag{5.11}$$

5.2 球方势阱

径向方程在势阱内部与自由粒子相同，通解亦为

$$R_l(r) = Aj_l(kr) \quad k = k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{5.12}$$

对于 $l = 0$，通解退化为

$$R_0(r) = A\frac{\sin kr}{r} \tag{5.13}$$

带入边界条件 $R_l(kr_0) = 0$ 既得能量本征值。
对中心势场而言，一般能量对 m 简并，对 l 不简并。

5.3 原子轨道

5.3.1 类氢原子

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{5.14}$$

利用质心坐标简化哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{5.15}$$

其中 $m = m_1 + m_2, \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$，$\mathbf{R}$ 为质心坐标，$\mathbf{r}$ 为相对矢径。分解质心和相对运动，前者为自由运动，略。后者形式

$$-[\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}|}]\psi = E\psi \tag{5.16}$$

波尔半径

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \tag{5.17}$$

此方程的本征函数由三个本征值标记：n 主量子数，l 角量子数，m 磁量子数。

$$l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f), 4(g)...n-1 \tag{5.18}$$

6 带电粒子在电磁场中的运动

6.1 规范变换

经典力学中

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi \tag{6.1}$$

$\mathbf{p}$ 为正则动量。

$$\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A},\mathbf{E}=-\nabla\Phi-\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \tag{6.2}$$

此时正则动量和机械动量 $\pi=m\frac{d\mathbf{r}}{dt}$ 有区别。由哈密顿正则方程可得机械动量为

$$\pi=\mathbf{p}-q\mathbf{A} \tag{6.3}$$

在量子力学中，哈密顿量的对应形式为（坐标表象）：

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}-q\mathbf{A})^2+q\Phi \tag{6.4}$$

在经典力学中，电磁场具有规范不变性：

$$\mathbf{A}\quad\rightarrow\quad\mathbf{A}'=\mathbf{A}+\nabla\chi(\mathbf{r},t) \tag{6.5}$$

$$\Phi\quad\rightarrow\quad\Phi'=\Phi-\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r},t) \tag{6.6}$$

量子力学中的对应为

$$\hat{G}^\dagger\hat{\mathbf{r}}\hat{G}=\hat{\mathbf{r}} \tag{6.7}$$

$$\hat{G}^\dagger[\hat{\mathbf{p}}-q\mathbf{A}-q\nabla\chi(\mathbf{r},t)]\hat{G}=\hat{\mathbf{p}}-q\mathbf{A} \tag{6.8}$$

其中

$$\hat{G}=e^{iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar} \tag{6.9}$$

第二式只有算符一项需要考虑，因为函数项具有交换律，可以直接交换消去。

$$\begin{aligned}&e^{-iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar}\hat{\mathbf{p}}e^{iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar}\\=&\hat{\mathbf{p}}+e^{-iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar}[\hat{\mathbf{p}},e^{iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar}]\\=&\hat{\mathbf{p}}+q\nabla\chi(\mathbf{r},t)\end{aligned} \tag{6.10}$$

得证。同理亦可证运动方程（薛定谔方程）也在变换下不变。

由于电磁场具有规范不变，则我们选取库伦规范 $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$ 使得 $[\hat{\mathbf{p}},\mathbf{A}]=0$，得到此时哈密顿量

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2-\frac{q}{m}\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}+\frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2+q\Phi \tag{6.11}$$

注意此时 $\mathbf{A}$ 是算符的函数。

6.2 原子的塞曼效应

电子的哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m_e}(\mathbf{p}+e\mathbf{A})^2-e\Phi+V(\mathbf{r}) \tag{6.12}$$

设矢势 $\mathbf{A}=\frac{1}{2}\mathbf{B}\times\mathbf{r}$，则哈密顿量为 (见上节末尾形式)

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\frac{e}{2m_e}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{p})+\frac{e^2}{8m_e}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})^2 \tag{6.13}$$

其中 $\hat{H}_0=\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2+V(\mathbf{r})$。若外加磁场很强，则第三项比第二项小很多，可以略去。设轨道磁矩 $\mu_L=-\frac{e}{2m_e}\hat{\mathbf{L}}=-\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\mathbf{L}}$，其中 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$ 称为 Bohr 磁子，哈密顿量变为

$$\hat{H}=\hat{H}_0-\mathbf{B}\cdot\mu_L \tag{6.14}$$

设磁场沿 Z 方向，$\hat{\mathbf{L}}^2, L_z$ 仍是守恒量，但哈密顿量和 L_z 对应的 m 有关，故能级不简并，发生劈裂。

$$E_{nlm}=E_{nl0}+m\mu_B B \tag{6.15}$$

6.3 粒子在恒定均匀磁场和电场中的运动

设

$$\mathbf{B}=(0,0,B),\mathbf{E}=(0,\epsilon,0) \tag{6.16}$$

由此得电磁场矢势标势

$$\mathbf{A}=(-By,0,0),\phi=-\mathbf{E}\cdot\mathbf{y} \tag{6.17}$$

此时哈密顿量为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{1}{2m}[(\hat{p}_x^2+qBy)+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]-q\epsilon y\\&=\frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2+\hat{p}_z^2]+\frac{1}{2m}[\hat{p}_y^2+2qBy\hat{p}_x+q^2B^2y^2]-q\epsilon y\\&=\frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2+\hat{p}_z^2]+\frac{\hat{p}_y^2}{2m}+\frac{q^2B^2}{2m}(y-\hat{y}_0)^2-\frac{q^2B^2}{2m}\hat{y}_0^2\end{aligned} \tag{6.18}$$

其中 $\hat{y}_0=-\frac{\hat{p}_x}{qB}+\frac{m\epsilon}{qB^2}$
由于 $[\hat{p}_x,\hat{H}]=[\hat{p}_z,\hat{H}]=0$，将 x 和 z 部分分离。

$$\psi(x,y,z)=\nu\phi(y)e^{i(p_xx+p_zz)/\hbar} \tag{6.19}$$

带入薛定谔方程

$$[\frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2+\hat{p}_z^2]+\frac{\hat{p}_y^2}{2m}+\frac{q^2B^2}{2m}(y-\hat{y}_0)^2-\frac{q^2B^2}{2m}\hat{y}_0^2]\nu\phi(y)e^{i(p_xx+p_zz)/\hbar}=E\nu\phi(y)e^{i(p_xx+p_zz)/\hbar} \tag{6.20}$$

$$[\frac{\hat{p}_y^2}{2m}+\frac{q^2B^2}{2m}(y-\hat{y}_0)^2]\phi(y)=[E-\frac{1}{2m}(p_x^2+p_z^2)+\frac{q^2B^2}{2m}y_0^2]\phi(y) \tag{6.21}$$

这实际上是一个谐振子，解

$$\psi(x,y,z)=\nu e^{\alpha^2(y-y_0)^2}H_n[\alpha(y-y_0)]e^{i(p_x x+p_z z)/\hbar} \tag{6.22}$$

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0+\frac{1}{2m}(p_x^2+p_z^2)-\frac{q^2B^2}{2m}y_0^2 \tag{6.23}$$

其中 $\omega_0=\frac{q|B|}{m}$, 若 $\epsilon=0$，有

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0+\frac{1}{2m}p_z^2 \tag{6.24}$$

6.3.1 朗道能级

箱归一化系统对 k_x 的限制为

$$k_x=\frac{p_x}{\hbar}=\frac{2\pi n}{L} \tag{6.25}$$

$$\delta y_0=\frac{\delta p_x}{qB}=\frac{2\pi\hbar}{qBL}=\frac{h}{qBL} \tag{6.26}$$

故能级的简并度为

$$D=\frac{L}{\delta y_0}=\frac{qBL^2}{h}=\frac{\Phi}{h/q}=\frac{\Phi}{\phi_0} \tag{6.27}$$

7 自旋

7.1 自旋的由来

斯特恩 -格拉赫实验

自旋:$\mathbf{S}$,S_Z 有两个取值 $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$(SU(2)2 表示)

7.2 电子自旋的态矢量

二维希尔伯特空间，设

$$|\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad |\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{7.1}$$

此为 $\hat{S}_z$ 的两个本征矢，则有

$$\hat{S}_z=\begin{pmatrix}\langle\uparrow|S_z|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|S_z|\downarrow\rangle\\ \langle\downarrow|S_z|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|S_z|\downarrow\rangle\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{7.2}$$

定义

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \tag{7.3}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \tag{7.4}$$

容易验证

$$\hat{L}_\pm |l,m\rangle = C_{l,m\pm 1}|l,m\pm 1\rangle \tag{7.5}$$

$$\langle l,m|\hat{L}_-\hat{L}_+|l,m\rangle = \langle l,m+1|C^*_{l,m+1}C_{l,m+1}|l,m+1\rangle = |C_{l,m+1}|^2 \tag{7.6}$$

由

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hbar\hat{L}_z + \hat{L}_z^2 \tag{7.7}$$

故

$$\hat{L}_\pm|l,m\rangle = C_{l,m\pm 1}|l,m\pm 1\rangle, \quad C_{l,m\pm 1} = \sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\hbar \tag{7.8}$$

得

$$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle \tag{7.9}$$

$$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle \tag{7.10}$$

又有

$$\hat{S}_x = \tfrac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \tag{7.11}$$

$$\hat{S}_y = \tfrac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \tag{7.12}$$

可得 $\hat{S}_x, \hat{S}_y$ 的具体形式

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{7.13}$$

令

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\sigma \tag{7.14}$$

其中 σ 称为泡利矩阵。

7.3 角动量的耦合

设两角动量 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$，满足

$$[J_r^\alpha, J_r^\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J_r^\gamma \tag{7.15}$$

$$J_r^2|j_r,m_r\rangle = j_r(j_r+1)\hbar^2|j_r,m_r\rangle \tag{7.16}$$

$$J_r^z|j_r,m_r\rangle = m_r\hbar|j_r,m_r\rangle \tag{7.17}$$

$$[J_1^\alpha, J_2^\beta] = 0 \tag{7.18}$$

则其具有共同本征函数

$$|j_1,m_1\rangle|j_2,m_2\rangle = |j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \tag{7.19}$$

此被称为非耦合表象。

现设 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, 其满足

$$[J^\alpha, J^\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J^\gamma \tag{7.20}$$

J^2, J_z 相互对易，组成共同本征函数，容易验证

$$[J^2, J_r^2] = 0, \quad [J_z, J_r^2] = 0 \tag{7.21}$$

则 J_1^2, J_2^2 也可以作为共同本征态的量子数。
设新共同本征态态矢为 $|j_1,j_2,j,m\rangle$，对应物理量（算符）为 J_1^2, J_2^2, J^2, J_z。

$$\begin{aligned} J^2|j_1,j_2,j,m\rangle &= j(j+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle & (7.22)\\ J_z|j_1,j_2,j,m\rangle &= m\hbar|j_1,j_2,j,m\rangle & (7.23)\\ J_r^2|j_1,j_2,j,m\rangle &= j_r(j_r+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle & (7.24)\end{aligned}$$

此被称为耦合表象。

现在用非耦合表象 $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$ 来展开耦合表象 $|j_1,j_2,j,m\rangle$

$$|j_1,j_2,j,m\rangle = \sum_{m_1}\sum_{m_2}|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{7.25}$$

右边内积项为展开系数 C_{j_1,j_2,j,m,m_1,m_2}。称为 C-G 系数。
由于 $J_z = J_1^z + J_2^z$，将此式作用在 (7.25) 两边，可得

$$m\hbar|j_1,j_2,j,m\rangle = \sum_{m_1}\sum_{m_2}(m_1+m_2)\hbar|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{7.26}$$

将左边再次展开，带着 $m\hbar$ 移项到右边

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}(m_1+m_2-m)\hbar|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle C_{j_1,j_2,j,m,m_1,m_2} = 0 \tag{7.27}$$

由此得

$$m = m_1 + m_2 \tag{7.28}$$

虽然 m 的最大值 (j) 是 j_1+j_2，但由于其只可能有 $2j+1$ 个可能值，故其最小取值不为 $-j_1-j_2$, 考虑整个希尔伯特空间维数

$$(2j_1+1)(2j_2+1)=\sum_{j_{min}}^{j_1+j_2}(2j+1) \tag{7.29}$$

可得

$$j_{min}=|j_1-j_2| \tag{7.30}$$

7.4 电子自旋的单态和三重态

两个电子的自旋为

$$S_1=\frac{1}{2},S_2=\frac{1}{2} \tag{7.31}$$

耦合后

$$S=0,m=0 \quad S=1,m=-1,0,1 \tag{7.32}$$

共有四个态（分别称为自旋单态和三重态）

$$|0,0\rangle,|1,1\rangle,|1,0\rangle,|1,-1\rangle \tag{7.33}$$

非耦合表象下两电子也有四个态

$$|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle,|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle,|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle \tag{7.34}$$

现考察非耦合表象在 S^2,S_z 作用下的结果。

$$S^2|\uparrow\uparrow\rangle=(S_1+S_2)^2|\uparrow\uparrow\rangle=(S_1^2+S_2^2+S_1^+S_2^-+S_1^-S_2^++2S_1^zS_2^z)|\uparrow\uparrow\rangle=2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle \tag{7.35}$$

$$S_z|\uparrow\uparrow\rangle=(S_1^z+S_2^z)|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle=\hbar|\uparrow\uparrow\rangle \tag{7.36}$$

由此可见

$$\boxed{|\uparrow\uparrow\rangle=|1,1\rangle,|\downarrow\downarrow\rangle=|1,-1\rangle} \tag{7.37}$$

同理可有

$$S^2\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle]=2\hbar^2\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle] \tag{7.38}$$

$$S_z\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle]=0 \tag{7.39}$$

即

$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle]=|1,0\rangle} \tag{7.40}$$

而

$$S^2\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle]=0 \tag{7.41}$$

$$S_z\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle]=0 \tag{7.42}$$

即

$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle]=|0,0\rangle} \tag{7.43}$$

例：一体系具有两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的非全同粒子，其间距离固定，两粒子之间的相互作用为 $c\mathbf{S_1}\cdot\mathbf{S_2}$。设 $t=0$ 时，粒子 1 的自旋沿 z 轴正方向，粒子 2 自旋沿 z 轴负方向

(1) 求 t 时刻以后，测量粒子 1 的自旋沿 z 轴正方向的几率。

(2) 求 t 时刻以后，测量粒子 1 和粒子 2 自旋均沿 z 轴正方向的几率。

解:本题共有 4 自由度。

(a) 取耦合表象 S^2, S_z, 本征基矢为 $|1,1\rangle,|1,0\rangle,|1,-1\rangle,|0,0\rangle$。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi \tag{7.44}$$

$$\hat{H}=c\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2=\frac{c}{2}[S^2-S_1^2-S_2^2] \tag{7.45}$$

由此得 $\hat{H}$ 在耦合表象下的矩阵表示。

$$\hat{H}=\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&-3\end{pmatrix} \tag{7.46}$$

薛定谔方程变为

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}c_{11}\\c_{1_0}\\c_{1-1}\\c_{00}\end{pmatrix}=\frac{c\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&-3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_{11}\\c_{1_0}\\c_{1-1}\\c_{00}\end{pmatrix} \tag{7.47}$$

根据初态

$$|\psi(0)\rangle=|\uparrow\downarrow\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|10\rangle+|00\rangle]=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\1\end{pmatrix} \tag{7.48}$$

可解。

(b) 非耦合表象，基矢 $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$，此可直积将空间扩展为四维。

初态有

$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix} \tag{7.49}$$

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^i S_2^i = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\0 & -1 & 2 & 0\\0 & 2 & -1 & 0\\0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{7.50}$$

带入薛定谔方程得到微分方程组

$$i\hbar\frac{da}{dt} = -\lambda a \tag{7.51}$$

$$i\hbar\frac{db}{dt} = -\lambda[b-2c] \tag{7.52}$$

$$i\hbar\frac{dc}{dt} = -\lambda[c-2b] \tag{7.53}$$

$$i\hbar\frac{dd}{dt} = -\lambda d \tag{7.54}$$

其中 $\lambda = -\frac{c\hbar}{4}$。由此可解 $abcd$（或者之前对哈密顿量对角化亦可，结果相同），得到 $|\psi(t)\rangle$

例 2：设两电子自旋态 $\chi(1)\xi(1)$，$\chi(1) = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\xi(2) = \begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\phi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\phi}{2}}\end{pmatrix}$，求 $S=0$，三重态 $S=1$ 的几率。

解：

$$\xi(2) = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\phi}{2}}|\uparrow\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\phi}{2}}|\downarrow\rangle \tag{7.55}$$

$$\chi(1)\xi(2) = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\phi}{2}}|\uparrow\uparrow\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\phi}{2}}|\uparrow\downarrow\rangle \tag{7.56}$$

做内积求模即可。

7.5 全同粒子与泡利不相容原理

全同粒子：固有属性完全相同的粒子

不可区分性：波函数应该具有交换模不变性

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, m_{s1}, m_{s2})|^2 dV_1 dV_2 = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, m_{s2}, m_{s1})|^2 dV_1 dV_2 \tag{7.57}$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, m_{s1}, m_{s2}) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, m_{s2}, m_{s1})e^{i\delta} = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, m_{s1}, m_{s2})e^{2i\delta} \tag{7.58}$$

故 $e^{2i\delta} = 1, e^{i\delta} = \pm 1$，取正号是玻色子，取负号是费米子。
对于多个粒子，波函数分别为全对称和全反称的。
两个电子：自旋和轨道自由度不耦合 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, m_{s1}, m_{s2}) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(m_{s1}, m_{s2}) \tag{7.59}$$

由于自旋四个态中只有单态才是反对称的，故若轨道部分对称，则电子必处在单态上，自旋相反。此即为泡利不相容原理。

例：两个质量为 m，自旋为 $\frac{1}{2}$ 的全同费米子，同处于宽度为 a 的无限深势阱中，略去电子相互作用，求基态本征波函数和能量本征值。
单粒子的能量本征波函数为

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad 0 < x < a, \quad E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{7.60}$$

波函数反对称

$$\Psi = \psi^s(x_1, x_2)\chi(s_1, s_2) \tag{7.61}$$

由于要求基态，故能量需要最低，而这说明波函数均取 $n = 1$，两电子处于自旋单态（泡利不相容）。
最后结果

$$\Psi = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\chi_{00}, \quad E_{11} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{ma^2} \tag{7.62}$$

8 非含时微扰

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{8.1}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{8.2}$$

其中 $\hat{H}'$ 的作用应小于 $\hat{H}_0$，而 $\hat{H}_0$ 是可解的。

8.1 非简并微扰论

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \tag{8.3}$$

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + ... \tag{8.4}$$

$$E = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... \tag{8.5}$$

带入定态薛定谔方程

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}')(\psi_n^{(0)}+\lambda\psi_n^{(1)}+\lambda^2\psi_n^{(2)}+...) = (E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2 E_n^{(2)}+...)(\psi_n^{(0)}+\lambda\psi_n^{(1)}+\lambda^2\psi_n^{(2)}+...) \tag{8.6}$$

其中带 λ 项的为

$$\hat{H}_0\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \tag{8.7}$$

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{8.8}$$

$$E_m^{(1)} = \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle \tag{8.9}$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \tag{8.10}$$

我们考虑把 1 阶修正用 0 阶波函数表示

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n} C_m^{(n)}\psi_m^{(0)} \tag{8.11}$$

代入前式

$$\sum_{m\neq n} C_m^{(n)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_m^{(0)}\rangle = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{8.12}$$

两边乘左矢 $\langle\psi_l^{(0)}|$ 做内积

$$\sum_{m\neq n} C_m^{(n)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\delta_{lm} = -\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle + E_l^{(1)}\delta_{ln} \tag{8.13}$$

$$C_l^{(n)}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) = -\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{8.14}$$

故最后为

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{n\neq m} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}|\psi_m^0\rangle \tag{8.15}$$

原式带 λ^2 的项为

$$\hat{H}_0|\psi_n^2\rangle + \hat{H}'|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^1|\psi_n^1\rangle + E_n^2|\psi_n^0\rangle \tag{8.16}$$

乘左矢 $\langle\psi_m^0|$

$$E_m^2 = \sum_{l\neq m} \frac{\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_l^0\rangle\langle\psi_l^0|\hat{H}'|\psi_m^0\rangle}{E_m^0 - E_l^0} = \sum_{l\neq m} \frac{|\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_l^0\rangle|^2}{E_m^0 - E_l^0} \tag{8.17}$$

故最后得到能量的二阶修正结果

$$E_n = E_n^0 + H'_{nn} + \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{8.18}$$

例 1：设一维简谐振子哈密顿量修正为

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(1+\varepsilon)x^2 \tag{8.19}$$

求基态的波函数和能量修正。

解：关键是求矩阵元

$$\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_0^0\rangle \tag{8.20}$$

其中左右矢均为能量本征态。

$$E_n^0 = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega \tag{8.21}$$

$$\hat{H}' = \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4}(\hat{A}^{\dagger 2} + \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger\hat{A}) \tag{8.22}$$

$$\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_0^0\rangle = \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4}\langle\psi_m^0|\hat{A}^{\dagger 2} + \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger\hat{A}|\psi_0^0\rangle \tag{8.23}$$

得到

$$H'_{m0} = \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4}[\sqrt{2}\delta_{m2} + \delta_{m0}] \tag{8.24}$$

$$|\psi_0\rangle = |\psi_0^0\rangle + \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4}\frac{\sqrt{2}}{\frac{1}{2}\hbar\omega - (2+\frac{1}{2})\hbar\omega}|\psi_2^0\rangle = |\psi_0^0\rangle - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}|\psi_2^0\rangle \tag{8.25}$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4} - \frac{\varepsilon^2\hbar\omega}{16} \tag{8.26}$$

例 2: 设哈密顿量在能量表象下的矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} E_1 & b \\ b & E_2+a \end{pmatrix} \tag{8.27}$$

(1) 求能量的二级修正

解:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2+a \end{pmatrix} \quad \hat{H}' = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b & 0 \end{pmatrix} \tag{8.28}$$

设 $|1\rangle, |2\rangle$ 为 $\hat{H}_0$ 的两个本征矢量。

一级修正

$$E_i^1 = \langle i|\hat{H}'|i\rangle = 0 \tag{8.29}$$

$$\langle 2|\hat{H}'|1\rangle = b = (\langle 1|\hat{H}'|2\rangle)^* \tag{8.30}$$

得

$$E_1^2 = \frac{|H'_{12}|^2}{E_1 - (E_2+a)} \tag{8.31}$$

8.2 简并微扰论

若 n 个能级有 f_n 重简并

依旧设

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \tag{8.32}$$

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + ... \tag{8.33}$$

$$E = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... \tag{8.34}$$

仿照上节可得含 λ 的项

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \tag{8.35}$$

令

$$\psi_n^0 = \sum_{\nu=1}^{f_n} a_\nu \psi_{n\nu}^0 = \sum_{\nu}^{f_n} a_\nu \psi_\nu^0 \tag{8.36}$$

由于这些态是能量简并的，故线性叠加后得到的态依旧是相同能量的本征态（第二个等号是省略了对应能量的指标）。

左乘 $\langle \psi_{n\mu}^0 |$，消去两边的第一项

$$\langle \psi_\mu^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle = E_n^1 \langle \psi_\mu^0 | \psi_n^0 \rangle \tag{8.37}$$

带入叠加式

$$\sum_{\nu}^{f_n} a_\nu \langle \psi_\mu^0 | \hat{H}' | \psi_\nu^0 \rangle = \sum_{\nu}^{f_n} E_n^1 a_\nu \langle \psi_\mu^0 | \psi_\nu^0 \rangle \tag{8.38}$$

这样原方程变为一个方程组

$$\sum_{\nu}^{f_n} (H'_{\mu\nu} - E_n^1 \delta_{\mu\nu}) a_\nu = 0 \tag{8.39}$$

此方程有非平庸解的条件是行列式为 0

$$\det |H'_{\mu\nu} - E_n^1 \delta_{\mu\nu}| = 0 \tag{8.40}$$

由此解出 f_n 个能量微扰解 E_n^1

例 2: 一个做一维运动的自由粒子，波函数满足 L(足够大) 的周期边界条件。

(1) 求自由运动的能量本征波函数，并讨论简并。

(2) 若施加微扰 $v(x) = \varepsilon \cos qx$, $q = \frac{2\pi N}{L}$(N 是给定的大正整数)，设此时 $k_n = \frac{q}{2}$ 求一级近似能量和微扰后的零级近似波函数 (求8.36式)。

解：

(1) 的解为平面波

$$\psi(x) = ce^{i\pm k_n x}, \quad k_n = \frac{2n\pi}{L}, n = 1, 2, ... \tag{8.41}$$

对应能量如下，每个能级均为 2 重简并。

$$E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2 n^2}{mL^2} \tag{8.42}$$

(2) 此时设 $\mu \to k_n, \nu \to -k_n$

$$H'_{11} = \langle\psi_n^+|\varepsilon\cos qx|\psi_n^+\rangle = \int_0^L dx|c|^2 e^{-ik_n x}\varepsilon\cos 2k_n x e^{ik_n x} \tag{8.43}$$

其中 c 可求得为 $\frac{1}{\sqrt{L}}$ 得

$$H'_{11} = 0 \tag{8.44}$$

同理 $H'_{22} = 0$

$$H'_{12} = H'_{21} = \frac{\varepsilon}{2} \tag{8.45}$$

对应矩阵方程

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E_n^1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \tag{8.46}$$

解得 $E_n^1 = \pm\frac{\varepsilon}{2}$，则简并能级发生劈裂

$$E_n^{\pm} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \pm \frac{\varepsilon}{2} \tag{8.47}$$

$E_n^1 = \pm\frac{\varepsilon}{2}$ 对应的零级波函数修正为

$$\psi_n^{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{ik_n x} \mp e^{-ik_n x}] \tag{8.48}$$

9 变分法

变分法的原理: 猜测波函数形式 $\psi(\lambda_i)$，带入 $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ 则只需要通过求最小值就能找到基态，但波函数并不好猜。

例：计算在 x 方向施加一电场 ϵ 对做一维简谐振动的带电 $-e$ 粒子基态能量修正

解：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + e\epsilon x \tag{9.1}$$

令 $x=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi, b=e\epsilon\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$

$$\hat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}(\xi^2-\frac{d^2}{d\xi^2})+b\xi \tag{9.2}$$

原基态波函数为

$$\psi_0(\xi)=c_0e^{-\frac{\xi^2}{2}} \tag{9.3}$$

现修正为

$$\psi(\xi,\lambda)=c(\lambda)e^{-\frac{\xi^2}{2}}e^{-\lambda\xi}=c\lambda e^{-\frac{1}{2}(\xi+\lambda)^2}e^{\frac{\lambda^2}{2}} \tag{9.4}$$

注意此时依旧要满足归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(\xi,\lambda)|^2dx=1$，得到

$$c(\lambda)=\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}e^{-\lambda^2} \tag{9.5}$$

$$\langle\psi|\hat{H}_0|\psi\rangle=c^2(\lambda)\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}(\xi+\lambda)^2}e^{\frac{\lambda^2}{2}}\frac{\hbar\omega}{2}(\xi^2-\frac{d^2}{d\xi^2})e^{-\frac{1}{2}(\xi+\lambda)^2}e^{\frac{\lambda^2}{2}}=\frac{\hbar\omega}{2}(1+\lambda^2) \tag{9.6}$$

$$\langle\psi|\hat{H}'|\psi\rangle=-b\lambda \tag{9.7}$$

带入极小值条件

$$\frac{\partial\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\partial\lambda}=0\rightarrow\lambda=\frac{b}{\hbar\omega} \tag{9.8}$$

得到最后基态能量修正

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle_{min}=\frac{\hbar\omega}{2}-\frac{e^2\epsilon^2}{2m\omega^2} \tag{9.9}$$

10 量子跃迁

量子态随时间的演化

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi \tag{10.1}$$

10.1 不含时哈密顿量

$$\psi(t)=e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}\psi(0)\equiv\hat{U}(t)\psi(0) \tag{10.2}$$

若初态是 $\hat{H}$ 的本征态 ψ_k 或为本征态的叠加 $\sum_k a_k\psi_k$，则问题已解决

$$\psi(t)=e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}\psi_k \tag{10.3}$$

$$\psi(t)=\sum_k a_k\psi_ke^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \tag{10.4}$$

10.2 量子跃迁几率 -含时微扰论

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \tag{10.5}$$

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} H' & t < t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases}$$

此时本征态为 $\{e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}\psi_0\}$。设 $t = t_0$，体系处在 $\hat{H}_0$ 的本征态 ψ_k

$$\psi(t) = \sum_n c_{nk}(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n \tag{10.6}$$

任意 t 时刻取 E_n 的几率为 $|c_{nk}(t)|^2 = P_{nk}(t)$。
定义跃迁速率

$$w_{nk}(t) = \frac{d}{dt}P_{nk}(t) = \frac{d}{dt}|c_{nk}(t)|^2 \tag{10.7}$$

这个量可以用来比较不同微扰对系统影响的大小。

现在来求 $\psi(t)$ 的具体形式，其需满足含时薛定谔方程

$$i\hbar\sum_n \frac{\partial c_{nk}(t)}{\partial t}e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n + i\hbar\sum_n c_{nk}(t)(-i\frac{E_n}{\hbar})e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n = \sum_n c_{nk}(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}E_n\psi_n + \sum_n c_{nk}(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\hat{H}'\psi_n \tag{10.8}$$

左乘 $\langle\psi_m|$

$$i\hbar\frac{\partial c_{mk}(t)}{\partial t}e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} = \sum_n c_{nk}(t)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\langle\psi_m|\hat{H}'|\psi_n\rangle \tag{10.9}$$

$$\frac{\partial c_{mk}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_{nk}(t)e^{i\omega_{mn}t}H'_{mn}, \quad \omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar \tag{10.10}$$

设 $t_0 = 0$，零级项有 $\hat{H}' = 0$，故 $c_mk(t) = c_{mk}(0) = \delta_{mk}$，将零级项带入上式就可求得一级近似

$$\frac{\partial c^1_{mk}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\sum_n \delta_{nk}e^{i\omega_{mn}t}H'_{mn} = \frac{1}{i\hbar}e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk} \tag{10.11}$$

$$c^1_{mk}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk}dt \tag{10.12}$$

则

$$c_{mk}(t) = \delta_{mk} + c^1_{mk}(t) \tag{10.13}$$

若 $m \neq k$，则跃迁几率为

$$P_{mk}(t) = \frac{1}{\hbar^2}|\int_0^T e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk}dt|^2 \tag{10.14}$$

10.3 常微扰

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} H' & 0 < t < T \\ 0 & t > T \end{cases}$$

$$c^1_{mk}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T e^{i\omega_{mk}t} H'_{mk} dt = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}[1 - e^{i\omega_{mk}T}] \tag{10.15}$$

$$P_{mk}(t) = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega^2_{mk}}|1 - e^{i\omega_{mk}T}|^2 = \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2(\omega_{mk}T/2)}{(\omega_{mk}/2)^2} \tag{10.16}$$

若 $\omega_{mk}T >> 1$, 有 $\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2\alpha x}{x^2} = \pi\alpha\delta(x)$

$$P_{mk}(T) = \frac{2\pi T}{\hbar^2}|H'_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}) \tag{10.17}$$

$$w_{mk}(T) = \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\delta(E_m - E_k) \tag{10.18}$$

若态 E_m 为连续谱，则有 $\rho(E_m)$ 为态密度

$$w = \int dE_m\rho(E_m)\frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\delta(E_m - E_k) = \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\rho(E_m) \tag{10.19}$$

例：一个质量为 m 的粒子，被限制在一个宽度 a 的无限深势阱中。$t = 0$ 时，粒子的波函数为

$$\psi(x,0) = \sqrt{\frac{8}{5a}}(1 + \cos\frac{\pi x}{a})\sin\frac{\pi x}{a} \tag{10.20}$$

(1) 求 $\psi(x, t_0)$

(2) 求体系在 $t = 0, t = t_0$ 时的平均能量

解：

$$\psi(t) = \sum_n a_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n \tag{10.21}$$

(1) 本征函数族为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} \tag{10.22}$$

$$\psi(x,0) = \sqrt{\frac{8}{5a}}(1 + \cos\frac{\pi x}{a})\sin\frac{\pi x}{a} = \sqrt{\frac{8}{5a}}\sin\frac{\pi x}{a} + \sqrt{\frac{2}{5a}}\sin\frac{2\pi x}{a} \tag{10.23}$$

得

$$\psi(x,t) = \sqrt{\frac{8}{5a}}\sin\frac{\pi x}{a}e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \sqrt{\frac{2}{5a}}\sin\frac{2\pi x}{a}e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} = \sqrt{\frac{4}{5}}\psi_1 e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \sqrt{\frac{1}{5}}\psi_2 e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \tag{10.24}$$

(2) 略

10.4 周期性微扰

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} \hat{w}\cos\omega t & 0 < t < T \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

$$c^1_{mk}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T \hat{w}\frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})e^{i\omega_{mk}t}dt = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}[1 - e^{i\omega_{mk}T}] \tag{10.25}$$

$$c^1_{mk}(t) = -\frac{w_{mk}}{2\hbar}[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega}] \tag{10.26}$$

(1)$\omega = -\omega_{mk}$，受激辐射

$$P_{mk}(T) = \frac{2\pi T}{\hbar}|w_{mk}|^2\delta(E_m - E_k + \hbar\omega) \tag{10.27}$$

(2)$\omega = \omega_{mk}$，吸收

$$P_{mk}(T) = \frac{2\pi T}{\hbar}|w_{mk}|^2\delta(E_m - E_k - \hbar\omega) \tag{10.28}$$

例：电场对电子的微扰哈密顿量可写为

$$H' = -e\phi = -e(-\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}) = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0\cos(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \tag{10.29}$$

其中 $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$，由于原子尺寸很小，$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ 可忽略不计。

$$H' = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0\cos(\omega t) \tag{10.30}$$

可见 $w = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0$

$$w_{mk} = \frac{\pi}{2\hbar^2}|D_{mk}|^2E_0^2\cos^2\theta\delta(\omega_{mk} - \omega) \tag{10.31}$$

求角度项的平均值得

$$w_{mk} = \frac{\pi}{6\hbar^2}|D_{mk}|^2E_0^2\delta(\omega_{mk} - \omega) \tag{10.32}$$

$$\int w_{mk}d\omega = \frac{\pi}{6\hbar^2}|D_{mk}|^2E_0^2 = \frac{4\pi^2e^2}{3\hbar^2}|r_{mk}|^2I(\omega_{mk}),\quad I(\omega) = \frac{E_0^2}{8\pi} \tag{10.33}$$

$$r_{mk} = \langle m|\mathbf{r}|k\rangle \tag{10.34}$$

10.5 爱因斯坦的 (唯象) 自发辐射理论

吸收

$$w_{mk} = B_{mk} I(\omega_{mk}) \tag{10.35}$$

受激辐射

$$w_{km} = B_{km} I(\omega_{mk}), B_{km} = B_{mk} \tag{10.36}$$

由玻尔兹曼分布

$$\frac{n_k}{n_m} = e^{(E_m - E_k)/k_B T} \tag{10.37}$$

若 $E_m > E_k$，则 $n_k > n_m$，导致受激辐射和吸收过程不能实现平衡，需要加入自发辐射项 A_{km}

$$n_k B_{mk} I(\omega_{mk}) = n_m [B_{km} I(\omega_{mk}) + A_{km}] \tag{10.38}$$

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{km}}{B_{km}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/k_B T} - 1} \tag{10.39}$$

例：将一基态氢原子置于 z 方向的均匀磁场中。

(1) 计算其能级的分裂

(2) 在 z 方向额外增加磁场 $B' = A\cos\omega t$，是否能使氢原子从一个能级跃迁到另一个能级？

(3) 在 x 方向施加磁场 $B' = A\cos\omega t$，能否使其发生能级跃迁？若能，求磁场变化的频率。

解：

令 $\hat{H}_0$ 为氢原子原来的哈密顿量，$\hat{H}' = -\mu\cdot\mathbf{B}$ 为加磁场后的微扰哈密顿量

$$\hat{H}' = -\mu\cdot\mathbf{B} = \frac{e}{2\mu}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})\cdot\mathbf{B} = \frac{eB}{2\mu}(L_z + 2S_z) \tag{10.40}$$

氢原子的基态是二重简并的（对自旋向上向下下取值简并），求 H' 在这个二重简并子空间中的矩阵元

$$\langle 100, \pm\frac{\hbar}{2}|H'|100, \pm\frac{\hbar}{2}\rangle = \frac{eB}{2\mu}\langle 100, \pm\frac{\hbar}{2}|L_z + 2S_z|100, \pm\frac{\hbar}{2}\rangle \tag{10.41}$$

此为对角矩阵，由此可求得能级的分裂。

$$E = E_0 \pm \hbar\omega_L, \omega_L = \frac{eB}{2\mu} \tag{10.42}$$

(2)

$$\hat{H}' = \frac{eA}{2\mu}(L_z + 2S_z)\cos\omega t \equiv \hat{w}\cos\omega t \tag{10.43}$$

$$w_{kk'} = \frac{\pi}{2\hbar^2}|w_{kk'}|^2\delta(\omega_{kk'} - \omega) \tag{10.44}$$

求右边涉及的矩阵元

$$w_{kk'} = \langle 100, \pm\frac{\hbar}{2}|H'|100, \pm\frac{\hbar}{2}\rangle = 0, k \neq k' \tag{10.45}$$

(3)

$$\hat{H}' = \frac{eA}{2\mu}(L_x + 2S_x)\cos\omega t \equiv \hat{w}\cos\omega t \tag{10.46}$$

$$w_{kk'} = \langle 100, \pm\frac{\hbar}{2}|H'|100, \pm\frac{\hbar}{2}\rangle = \frac{eA\hbar}{2\mu}, k \neq k' \tag{10.47}$$

故可以发生跃迁，对应频率为

$$\omega_{\frac{\hbar}{2},-\frac{\hbar}{2}} = \omega_{-\frac{\hbar}{2},\frac{\hbar}{2}} = \frac{eB}{\mu} \tag{10.48}$$

11 散射

11.1 散射现象的一般描述

（经典）微分散射截面

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{dn}{j_i d\Omega} \tag{11.1}$$

（经典）总散射截面

$$\sigma = \sigma(\theta, \phi)d\Omega \tag{11.2}$$

量子力学描述

弹性散射（两体问题）：对于两体问题，我们可以仿照中心力场中的处理，转化为 $V(\mathbf{r})$ 势场中运动的单个粒子问题。

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_k(\mathbf{r}) = E_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, E_k = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu} \tag{11.3}$$

此问题的关键在于散射的边界条件

$$r \to \infty \quad \psi_k(\mathbf{r}) \to \psi_s \to e^{ikz} + f(\theta, \phi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{11.4}$$

量子力学中粒子流的定义

$$j_i = -\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi_i^*\frac{\partial\psi_i}{\partial z} - \psi_i\frac{\partial\psi_i^*}{\partial z}) = \frac{\hbar k}{\mu} \tag{11.5}$$

此时已经带入入射粒子为平面波的条件 $\psi_i = e^{ikz}$，考虑到散射后到无穷远的波，应有

$$j_s = -\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi_s^*\frac{\partial\psi_s}{\partial z} - \psi_s\frac{\partial\psi_s^*}{\partial z}) = \frac{\hbar k}{\mu}\frac{|f(\theta, \phi)|^2}{r^2} \tag{11.6}$$

又有

$$ds = r^2 d\Omega, \quad dn = j_s ds = \frac{\hbar k}{\mu}|f(\theta,\phi)|^2 d\Omega \tag{11.7}$$

带入微分散射截面的公式

$$\sigma(\theta,\phi) = \frac{dn}{j_i d\Omega} = |f(\theta,\phi)|^2 \tag{11.8}$$

11.2 分波法

用于处理中心势场中散射的普遍方法。利用 $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 完备基展开波函数

$$\psi_k(\mathbf{r}) = R_{kl}(r) Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{11.9}$$

径向部分满足的函数

$$[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)]R_{kl}(r) = 0 \tag{11.10}$$

由于势场中心对称，取 $m = 0$，则总波函数可写为

$$\psi_k(r,\theta) = \sum_l \psi_l(kr,\theta) \tag{11.11}$$

$$\psi_l(kr,\theta) = R_l(kr) P_l(\cos\theta) \tag{11.12}$$

被称为第 l 分波的波函数，分别被称为 $s, p, d, ...$ 波。

设 $r \to \infty \;\; V(r) \to 0$，并令 $rR_l(kr) = u_l(kr)$，可将方程

$$[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)]R_{kl}(r) = 0 \tag{11.13}$$

化为

$$\frac{d^2 u_k(kr)}{dr^2} + k^2 u_l(kr) = 0 \tag{11.14}$$

解得

$$u_l(kr) = \frac{A_l}{k}\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) \tag{11.15}$$

其中待定系数已经重记方便后续操作。由此得到了径向部分波函数在无穷远处的渐进形式

$$R_l(kr) \to \frac{A_l}{kr}\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) \tag{11.16}$$

总波函数为

$$\psi_k(r,\theta) \to \sum_l \frac{A_l}{kr}\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) P_l(\cos\theta) \tag{11.17}$$

利用平面波分解成球面波的公式

$$e^{ikz} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \tag{11.18}$$

其中

$$r \to \infty, \quad j_l(kr) \to \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} \tag{11.19}$$

现在回去看边界条件

$$r \to \infty \;\; \psi_k(\mathbf{r}) \to \psi_s \to e^{ikz} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} = \sum_l (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} P_l(\cos\theta) + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{11.20}$$

将边界条件和之前我们得到波函数形式做比较，利用 $i^l = e^{il\pi/2}$ 得到

$$A_l = (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \tag{11.21}$$

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin\delta_l P_l(\cos\theta) \tag{11.22}$$

最终求得微分散射截面

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} |\sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin\delta_l P_l(\cos\theta)|^2 \tag{11.23}$$

利用勒让德多项式的正交归一化条件

$$\frac{2l+1}{2}\int_0^\pi P_{l'}(\cos\theta) P_l(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \tag{11.24}$$

可简化总散射截面

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)\sin^2\delta_l \tag{11.25}$$

11.2.1 光学定理

$$Imf(\theta = 0) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1)\sin^2\delta_l \tag{11.26}$$

这和总散射截面成比例

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} Imf(\theta = 0) \tag{11.27}$$

例：三维空间中，质量为 m 的粒子，被一无限高势垒散射

$$V=0\ r>R,\ V=\infty\ r<R \tag{11.28}$$

求 s 分波的波函数和相移

解：

$$[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)]R_{kl}(r)=0 \tag{11.29}$$

设 $l=0,u_0(kr)=rR_0(kr)$，在 $r>R$ 时上式化为

$$\frac{d^2u_0(kr)}{dr^2}+k^2u_0(kr)=0,\quad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{11.30}$$

此式解为

$$u_0(kr)=A\sin(kr+\delta_0) \tag{11.31}$$

$R_0(kr)$ 在 $r=R$ 连续

$$A\sin(kR+\delta_0)=0 \tag{11.32}$$

相移为

$$\delta=-kR \tag{11.33}$$

对应波函数为

$$\psi_s(r,\theta,\phi)=R_0(kr)Y_{00}(\cos\theta)=\frac{A}{r}\sin(kr-kR)Y_{00}(\cos\theta) \tag{11.34}$$

与无穷远处的波函数渐进形式作比较，可得 $A=\frac{1}{k}$

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\sin^2 kR \tag{11.35}$$

11.3 波恩近似

(1)$t_0=0$ 入射，$t\to\infty$ 散射到无穷远（自由状态）

$$V(\mathbf{r},t)=0,t<0,,V(\mathbf{r}),t>0 \tag{11.36}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\mathbf{r},t)]\psi(\mathbf{r},t) \tag{11.37}$$

根据费米黄金跃迁规则

$$d\omega_{fi}(\theta,\phi)=\frac{2\pi}{\hbar}|\int\phi_f^*V(\mathbf{r})\phi_i d\mathbf{r}|^2\rho(E_f)d\Omega \tag{11.38}$$

$$\sigma(\theta,\phi)=\frac{d\omega_{fi}(\theta,\phi)}{j_i d\Omega} \tag{11.39}$$

设入射流依旧是沿 z 轴的平面波 $\phi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_i z}$

$$j_i = \frac{\hbar k_i}{\mu V} \tag{11.40}$$

出射波则有 $\phi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k_f}\cdot\mathbf{r}}$
考虑相空间中存在的量子态个数（球坐标）

$$\rho(E)dEd\Omega = \frac{VP^2 dPd\Omega}{\hbar^3} \tag{11.41}$$

$$\rho(E)d\Omega = \frac{VP\mu d\Omega}{\hbar^3} = \frac{V\mu k}{8\pi^3\hbar^2}d\Omega \tag{11.42}$$

带入微分散射截面

$$\sigma(\theta,\phi) = (\frac{\mu}{2\pi\hbar^2})^2 |\int e^{i(\mathbf{k_i}-\mathbf{k_f})\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2 \tag{11.43}$$

若势场为中心势场，令 $\mathbf{q} = \mathbf{k_i} - \mathbf{k_f}$

$$\int e^{i(\mathbf{k_i}-\mathbf{k_f})\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(r) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \frac{4\pi}{q}\int dr \sin(qr) V(r) r \tag{11.44}$$

得微分散射截面

$$\sigma(\theta) = (\frac{2\mu}{q\hbar^2})^2 |\int dr \sin(qr) V(r) r|^2 \tag{11.45}$$

注意其中 $q = 2k\sin(\frac{\theta}{2})$

Part II

Note for Griffiths

12 定态薛定谔方程

12.1 梯算符 (ladder operator)

考虑谐振子问题，此时薛定谔方程取形式：

$$\frac{1}{2m}[p^2 + (m\omega x)^2]\psi = E\psi \tag{12.1}$$

其中 $x, p = -ih\frac{d}{dx}$ 分别为位置与动量算符。现定义 ladder operator

$$\boxed{a_{\pm} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp ip + m\omega x)} \tag{12.2}$$

若将 p 的定义带入形式则为

$$\boxed{a_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp\hbar\frac{d}{dx} + m\omega x)} \tag{12.3}$$

应有

$$a_- a_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega}[p^2 + (m\omega x)^2] - \frac{i}{2\hbar}[x, p] \tag{12.4}$$

$$a_+ a_- = \frac{1}{2\hbar m\omega}[p^2 + (m\omega x)^2] + \frac{i}{2\hbar}[x, p] \tag{12.5}$$

利用正则对易关系 $[x, p] = ih$ 化简之并带回薛定谔方程可得

$$\hbar\omega(a_{\pm}a_{\mp} \pm \frac{1}{2})\psi = E\psi \tag{12.6}$$

$a_{\pm}$ 使波函数的 E 本征值上升/下降：$E \to E \pm \hbar\omega$

$$\begin{aligned}
Ha_+\psi &= \hbar\omega(a_+a_- + \frac{1}{2})a_+\psi \\
&= a_+\hbar\omega(a_-a_+ + \frac{1}{2})\psi \\
&= a_+\hbar\omega(a_-a_+ - \frac{1}{2} + 1)\psi \\
&= a_+(H + \hbar\omega)\psi \\
&= (E + \hbar\omega)a_+\psi
\end{aligned} \tag{12.7}$$

$$
\begin{aligned}
Ha_-\psi &= \hbar\omega(a_-a_+ - \frac{1}{2})a_-\psi \\
&= a_-\hbar\omega(a_+a_- - \frac{1}{2})\psi \\
&= a_-\hbar\omega(a_+a_- + \frac{1}{2} - 1)\psi \\
&= a_-(H - \hbar\omega)\psi \\
&= (E - \hbar\omega)a_-\psi
\end{aligned}
\tag{12.8}
$$

在所有本征函数中存在的最低一级（基态）ψ_0 应满足 $a_-\psi_0 = 0$，将 a_- 的定义式带入有

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\hbar\frac{d}{dx} + m\omega x)\psi_0 = 0 \tag{12.9}$$

由此可求得 ψ_0 的具体形式（积分常数由归一化条件确定）：

$$\boxed{\psi_0(x) = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{1/4}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}} \tag{12.10}$$

带回薛定谔方程，基态能量为

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{12.11}$$

其余态满足

$$\boxed{\psi_n(x) = A_n(a_+)^n\psi_0(x), \quad E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega} \tag{12.12}$$

此式结合薛定谔方程与 $a_\pm$ 的定义可得

$$a_+a_-\psi_n = n\psi_n, \quad a_-a_+\psi_n = (n+1)\psi_n \tag{12.13}$$

以及

$$a_+\psi_n = c_n\psi_{n+1}, \quad a_-\psi_n = d_n\psi_{n-1} \tag{12.14}$$

为确定系数先证明公式：

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(a_\pm g)dx = \int_{-\infty}^{\infty}(a_\mp f)^* g dx \tag{12.15}$$

（将定义带入并分部积分第一项，根据 f,g 在无穷远处趋于 0 即可证明，可参考 P59-P60）

由此我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a_\pm\psi_n)^*(a_\pm\psi_n)dx = \int_{-\infty}^{\infty}(a_\mp a_\pm\psi_n)^*\psi_n dx \tag{12.16}$$

将 (12.13) 带入右边可以计算出 c_n 和 d_n

$$\boxed{a_+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}, \quad a_-\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}} \tag{12.17}$$

由此立得

$$\boxed{\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0} \tag{12.18}$$

谐振子的定态函数解彼此正交

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} \tag{12.19}$$

利用上式和

$$\boxed{x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a_+ + a_-), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a_+ - a_-)} \tag{12.20}$$

可以方便地计算各类力学量的期望值。

例:计算势能期望值

$$\langle V\rangle = \langle\frac{1}{2}m\omega^2x^2\rangle = \frac{\hbar\omega}{4}\int \psi_n^*[(a_+)^2 + (a_+a_-) + (a_-a_+) + (a_-)^2]\psi_n dx \tag{12.21}$$

$(a_+)^2\psi_n$ 和 $(a_-)^2\psi_n$ 两项由于正交性被消去，剩下两项利用 (12.17) 式可得

$$\langle V\rangle = \frac{\hbar\omega}{4}(n+n+1) = \frac{1}{2}\hbar\omega(n+\frac{1}{2}) \tag{12.22}$$

和经典情况类似，势能期望值占总能量的一半。

本征函数形式

$$\psi_n(\alpha x) = c_n H_n(\alpha x)e^{-\alpha^2x^2/2} \tag{12.23}$$

其中 $c_n = (\frac{1}{2^n n!})^{1/2}(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{1/4}$，$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$，$H_n$ 为厄米多项式，满足

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + 2nH = 0, \quad \xi = \alpha x \tag{12.24}$$

12.2 自由粒子 (free particles)

自由粒子的本征函数取平面波形式

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + B^{-ikx} \tag{12.25}$$

此波函数不能归一化，因为在空间中任意一点找到粒子的概率均相同，不存在定态。**不存在具有特定能量的自由粒子**。我们可以通过傅里叶变换来构造波包 (wave packet) 来对粒子进行拟合

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \phi(k)e^{ikx}dk \tag{12.26}$$

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \psi(x)e^{-ikx}dx \tag{12.27}$$

注意这里拟合粒子必须需要 k(即 E) 在一定区间内取值。如果加上时间项，自由粒子波函数的通解形式为

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \phi(k) e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} dk \tag{12.28}$$

这一做法和束缚态求傅里叶级数系数类似。

13 算符与表象变换

13.1 连续谱本征值 (continuous spectra)

若一力学量的本征值为连续谱，其本征函数将无法归一化，但可狄拉克归一化 (Dirac orthonormality)，积分结果可用狄拉克函数表示。

动量算符

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} f_p(x) = p f_p(x) \tag{13.1}$$

本征函数族为

$$f_p(x) = A e^{ipx/\hbar} \tag{13.2}$$

其平方不可积，故不是对应 Hilbert space 的元素，其狄拉克正交性为

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{p'}^* f_p dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx = |A|^2 2\pi\hbar \delta(p - p') \tag{13.3}$$

取 $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$，得

$$\langle f_{p'} | f_p \rangle = \delta(p - p') \tag{13.4}$$

这一连续函数族亦是完备的，任意函数可利用其展开

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) f_p(x) dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p) e^{ipx/\hbar} dp \tag{13.5}$$

其中

$$c(p') = \langle f_{p'} | f \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ip'x/\hbar} dx \tag{13.6}$$

第一个等号成立是由于

$$c(p') = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) \delta(p - p') dp = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) \langle f_{p'} | f_p \rangle dp = \langle f_{p'} | f \rangle \tag{13.7}$$

位置算符

$$x g_y(x) = y g_y(x) \tag{13.8}$$

其中 y 是本征值，对应本征函数为

$$g_y(x) = A\delta(x-y) \tag{13.9}$$

取 $A=1$，有

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_{y'}^*(x) g_y(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y')\delta(x-y)dx = \delta(y-y') \tag{13.10}$$

即

$$\langle g_{y'}|g_y\rangle = \delta(y-y') \tag{13.11}$$

同样由完备性

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(y) g_y(x) dy \int_{-\infty}^{\infty} c(y)\delta(x-y)dy \tag{13.12}$$

明显地

$$c(y) = f(y) \tag{13.13}$$

13.1.1 箱归一化

粒子处在一维 $[\frac{-L}{2}, \frac{L}{2}]$ 中运动，满足周期性边界条件 $\phi_{p_x}(\frac{-L}{2}) = \phi_{p_x}(\frac{L}{2})$，则

$$e^{-ip_xL/2\hbar} = e^{ip_xL/2\hbar} \to p_x^{(n)} = \frac{2\pi n\hbar}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{13.14}$$

13.2 能量 -时间不确定原理 (energy-time uncertainty principle)

首先计算某力学量期望值随时间变化关系的形式

$$\frac{d}{dt}\langle Q\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{Q}\psi\rangle = \langle\frac{\partial\psi}{\partial t}|\hat{Q}\psi\rangle + \langle\psi|\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\psi\rangle + \langle\psi|\hat{Q}\frac{\partial\psi}{\partial t}\rangle \tag{13.15}$$

利用薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{13.16}$$

可得

$$\frac{d}{dt}\langle Q\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\langle\hat{H}\psi|\hat{Q}\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{Q}\hat{H}\psi\rangle + \langle\frac{p\hat{Q}}{pt}\rangle \tag{13.17}$$

注意 $\hat{H}$ 厄米，则 $\langle\hat{H}\psi|\hat{Q}\psi\rangle = \psi|\hat{H}\hat{Q}\psi\rangle$，由此得到

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle Q\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{Q}]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\rangle} \tag{13.18}$$

注意此式在经典力学中的对应。对于大多数不显含时间的算符来说，力学量的期待值随时变化率和其与 $\hat{H}$ 的对易子成正比，我们在这一条件下考察两者的不确定关系。

$$\sigma_H^2\sigma_Q^2 \geq (\frac{1}{2i}\langle[\hat{H},\hat{Q}]\rangle)^2 = (\frac{1}{2i}\frac{\hbar}{i}\frac{d\langle Q\rangle}{dt})^2 = (\frac{\hbar}{2})^2(\frac{d\langle Q\rangle}{dt})^2 \tag{13.19}$$

即

$$\sigma_H^2\sigma_Q^2 \geq \frac{\hbar}{2}|\frac{d\langle Q\rangle}{dt}| \tag{13.20}$$

若我们令 $\sigma_H = \Delta E, \frac{\sigma_Q}{|d\langle Q\rangle/dt|} = \Delta t$，则得能量 -时间不确定原理

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \tag{13.21}$$

这里 Δt 代表了算符 $\hat{Q}$ 的期待值变化一标准差所需的时间，例如在势阱定态的极端情况，E 取分立的确定值 ΔE，此时要使力学量发生变化的 $\Delta t \to \infty$。