1 绪论

1. 经典物理学的困难:

   (a) 动量-能量关系: $E=\sqrt{m_0^2c^4+c^2p^2}$;

   (b) 相对论质能关系: $E=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$;

   (c) Wien law: $\rho_v dv=bv^3e^{-\frac{av}{T}}dv$;

   (d) Rayleigh-Jeans law:$\rho_v dv=\frac{8\pi v^3}{c^3}k_BTdv, k_B-$Boltzmann constant;

2. Planck 假设:

   (a) 构成黑体的原子的性能和谐振子一样, 以给定的频率振荡;

   (b) 黑体辐射空腔中振子的振动能量并不像经典理论所主张的那样和振幅平方成正比呈连续变化, 而是和振子的频率成正比并且只能取分立值;

   (c) Planck law: $\rho_v dv=\frac{8\pi hv^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{hv}{k_bT}}-1}dv$;

   (d) Planck constant: $h=6.62559\times10^{-34}J\cdot\ s$;

3. 爱因斯坦关系:

   (a) $E=hv=\hbar\omega$;

   (b) $\vec{p}=\frac{E}{c}\vec{n}=\hbar\vec{k},\hbar=\frac{h}{2\pi}=1.054\times10^{-34}J\cdot s$;

4. 德布罗意关系: $\omega=\frac{E}{\hbar}, k\square=\frac{\vec{p}}{\hbar}$;

5. 原子结构的波尔理论:

   (a) 氢原子光谱: $v=R_Hc\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right), n>m, R_H=1.09677576\times10^7m^{-1}$;

   (b) 波尔假设:

      i. 电子在原子中只能在某些特定的轨道上运动;

      ii. 处于定态的电子的角动量必须是 $\hbar=\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍;

      iii. 电子可以由一个定态跃迁到另一个定态, 产生辐射的吸收或发射;

6. 经典与量子的界限:

(a) 若在所研究的问题中能够认为 $h \to 0$, 则波和粒子便截然分开, 波粒二象性现象可以忽略;

(b) 若 h 在其中起重要作用, 则认为是量子现象;

2 波函数和 Schrodinger 方程 (作业: 20230309)

1. 波函数的统计解释:

   (a) 单色平面物质波 (自由粒子): $\Psi = Ae^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}-Et}{\hbar}}$, 非自由情况 $\Psi(\vec{r}, t)$;

   (b) 波函数的物理意义:

      i. 物质波不是由粒子组成的 (单电子衍射实验);

      ii. 微观粒子不是由波构成的;

   - 波函数的几率诠释: 描写粒子状态的波函数是几率波, 反应在空间某处找到粒子的概率大小, $dW(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = w(\vec{r}, t) d\tau = \Psi^* \Psi d\tau$;

     (a) w 表示在 $\vec{r}$ 附近单位体积内找到粒子的概率;

     (b) 波函数也被称为概率幅;

   (a) 波函数的性质:

      i. 常因子不定性: 波函数乘一个常数, 不改变空间各点找到粒子的概率, 即不改变波函数所描写的状态, $\left|\frac{\Psi(\vec{r_1}, t)}{\Psi(\vec{r_2}, t)}\right|^2 = \left|\frac{C\Psi(\vec{r_1}, t)}{C\Psi(\vec{r_2}, t)}\right|^2$;

      ii. 归一化条件: $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$;

         A. 若波函数的绝对值的平方在全空间不可积, 则称这样的波函数不对应真实的物理状态;

         B. 自由粒子的波函数不满足平方可积, 单可归一化为 $\delta(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{x}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$ 函数. 自由粒子是真实的物理状态, 因此自由粒子不同于平面波;

      iii. 相因子不确定性: $|e^{i\delta}\Psi|^2 = |\Psi|^2$;

   (b) 波函数的标准条件:

      i. 有限性: 满足对整个空间的平方可积, 以使波函数可以归一化;

      ii. 单值性: 概率密度 (波函数) 在空间某一处只能取一个固定值, 即波函数必须是单值函数;

iii. 连续性: 波函数在整个空间必须是连续性;

(c) 态叠加原理: 若 Ψ_i 是体系的一系列可能状态, 这些态的线性叠加 $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$. c_i 为粒子在动量空间的波函数, 是波函数的傅立叶变换;

i. 坐标空间的波函数描述粒子 t 时刻出现在 $\vec{r}$ 处的概率密度;

ii. 动量空间的波函数描述粒子 t 时刻具有动量 $\vec{p}$ 的概率密度;

2. Schrodinger 方程 (波函数随时间变化的规律):

(a) 方程建立: 注意, Schrodinger 方程具有公理性, 这里只是建立该方程, 并非推导;

由自由粒子的波函数: $\Psi(\vec{r},t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$ 分别对时间求一阶微分和对时间求二阶微分得:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{i}{\hbar}E\Psi \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = -\frac{Ap_x^2}{\hbar^2}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi \quad \Rightarrow \vec{\nabla}^2\Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \end{cases}$$

由 $E = \frac{p^2}{2m}$, 得: $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi$.

由 $\begin{cases} E\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ (\vec{p}\cdot\vec{p})\Psi = (-i\hbar\vec{\nabla})\cdot(-i\hbar\vec{\nabla})\Psi \end{cases}$, 得: $\begin{cases} E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ \vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla} \end{cases}$.

由哈密顿方程 $E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$, 两边积分得: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = [-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})]\Psi$.

(b) 薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})]\Psi(\vec{r},t)$;

(c) 一次量子化:

i. 能量算符: $E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$;

ii. 动量算符: $\vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla}$;

iii. 哈密顿算符: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$;
$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$.

(d) 薛定谔方程的时间与空间坐标处于不同等地位, 不能满足相对论的协变性. 薛定谔方程是描述微观粒子非相对论性运动的方程;

(e) 量子力学的基本公设: 经典力学中的力学量在量子力学中用相应的算符表示;

(f) 薛定谔方程的解不一定是归一化的, 需要归一化;

i. 归一化保持: $\frac{d}{dt}\int_\infty |\Psi|^2 d\tau = \int_\infty \frac{d}{dt}|\Psi|^2 d\tau = 0$, 即满足归一化的波函数按照薛定谔方程随时间演化依然满足归一化;

ii. 几率守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0$;

A. 概率流密度矢量: $\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}[\Psi\vec{\nabla}\Psi^* - \Psi^*\vec{\nabla}\Psi]$, 可由归一化保持推出;

iii. 质量守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_m + \vec{\nabla}\cdot\vec{J_m} = 0$;

A. 质量密度: $\rho_m = m|\Psi|^2$;

B. 质量流密度: $\vec{J_m} = m\vec{J}$;

iv. 电荷守恒定律: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_q + \vec{\nabla}\cdot\vec{J_q} = 0$;

A. 电荷密度: $\rho_q = q|\Psi|^2$;

B. 电流密度: $\vec{J_q} = q\vec{J}$;

(g) 态叠加原理: 薛定谔方程的解可以是多个波函数的线性组合;

3. 力学量的统计平均值:

(a) 任意物理量算符的期望值: 对于算符 $\hat{F}$, 其期望值为: $<\hat{F}> = \int \Psi^*\hat{F}\Psi d\tau$;

i. 位置期望值: $<\vec{r}> = \int \vec{r}|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = \int \Psi^*\vec{r}\Psi d\tau$;

ii. 速度期望值: $<\vec{v}> = \frac{d<\vec{r}>}{dt} = \int \Psi^*(\vec{r},t)[-\frac{i\hbar}{m}\vec{\nabla}]\Psi(\vec{r},t)d\tau$;

A. 边界条件: 波函数在无穷远处应该为 0;

iii. 动量期望值: $<\vec{p}> = m<\vec{v}> = \int \Psi^*[-i\hbar\vec{\nabla}]\Psi d\tau$;

(b) 物理量算符的标准差: $\sigma_A = \sqrt{<(\hat{A}-<A>)^2>} = \sqrt{<\hat{A}^2> - <A>^2}$, 一般有 $<\hat{A}^2> \geq <A>^2$;

4. 定态薛定谔方程:

(a) 本征函数的正交性: 对于本征函数 ψ_n 和 ψ_n, 有 $\int \psi^*\psi d\tau = \delta_{mn}$;

i. 即本征态是哈密顿量所在希尔伯特空间的完备正交归一的基矢;

(b) 定态薛定谔方程: 哈密顿量不显含时间的薛定谔方程;

求解: $i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)$

设: $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t)$,则方程变为 $\frac{i\hbar}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\psi}\hat{H}\psi$,即分离为 $\begin{cases}\frac{i\hbar}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = E\\ \hat{H}\psi = E\psi\end{cases}$;

由态叠加原理, 通解为: $\Psi(\vec{r},t)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(\vec{r})e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}, n\in\mathbb{N}^*$;
由本征函数的正交性, 两边乘 ψ_m 并对全空间积分: $c_m=\int\psi_m^*\Psi(\vec{r},0)$;

i. 由归一化要求: $\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2=1$;
ii. 能量的期望值: $<H>=\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2E_n$, 能量不显含时间是能量守恒的体现;
iii. 力学量算符的期望值: $<\hat{F}>=\sum\limits_{n=1}^{\infty}|c_n|^2f_n$;

(c) 广义统计诠释: 当粒子处于由波函数描写的状态时, 如果测量粒子的物理量, 所得的结果必然是该物理量算符对应的本征值之一, 测得 f_n 的概率是 $|c_n|^2$. 这个概率表示任意态坍缩到 Ψ_n 的概率;

(d) 束缚态与散射态:

i. 束缚态: 波函数可归一化的物理态, 解可由分立的指标 n 标记. 即 $E<\min(V(+\infty),V(-\infty))$, 对真实世界 $E<0$;
   A. 束缚态的能级是分立的, 其波函数在无限远处为 0;
ii. 散射态: 波函数不可归一化的物理态 (在无穷远处不为 0), 解必须使用连续指标 k 标记. 即 $E>\min(V(+\infty),V(-\infty))$, 对真实世界 $E>0$;

5. 一维无限深方势阱: $V(x)=\begin{cases}0 & -a\le x\le a\\ \infty & x<-a\cup x>a\end{cases}$, 求解定态薛定谔方程, 其能量满足: $E=\frac{\pi^2n^2\hbar^2}{2m(2a)^2}, n\in\mathbb{N}^+$;

(a) 系统的本征态满足: $\psi(\vec{r})=A'\sin\left(\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right)=\begin{cases}A\sin\frac{n\pi}{2a}x & n=2,4,6,...,\\ B\cos\frac{n\pi}{2a}x & n=1,3,5,...,\end{cases}$, $|x|\le a$;

(b) 归一化因子:$A'=\frac{1}{\sqrt{a}}$;

(c) 一般解: $\Psi(\vec{r},t)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}c_n\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right)e^{-i\frac{\pi^2n^2\hbar}{8ma^2}t}$;

(d) 量子数: 每一个能级的 n 被称为能量量子数;

(e) 基态: 体系能量最低的态被称为基态, 在一维无限深方势阱中基态 $n=1$;

   (f) 宇称对称性: 本征函数的 n 分别取奇数和偶数时, 波函数分别是奇函数和偶函数;

6. 波函数连续条件:
   (a) 势函数无限: 波函数连续, 波函数的一阶导数不连续;
   (b) 势函数有限: 波函数连续, 波函数的一阶导数也连续;
7. 一维 δ 势阱: $V(x) = -\alpha\delta(x)$, 有唯一束缚态;
   (a) 散射问题: 根据概率流密度矢量守恒, 定义透射系数和反射系数求解;
   (b) 一维 δ 势垒: $V(x) = \alpha\delta(x-a), a > 0$;
8. 一维有限深方势阱: $V(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < a \\ 0 & |a| \geq a \end{cases}$;
   (a) 共振透射: 在一维有限高方势垒中, 粒子的波长 $\lambda = \frac{2\pi}{k_2} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V_0)}}$ 时, 粒子完全透射而不被势垒反射;
9. 物理系统的对称性:
   (a) 奇宇称: $\psi(-x) = -\psi(x)$;
   (b) 偶宇称: $\psi(-x) = \psi(x)$;
   (c) 对于波函数和算符都可能有对称性;
      i. 具有偶宇称势能的系统, 具有偶宇称的哈密顿量;
      ii. 对于奇宇称势能的系统, 系统哈密顿量的宇称不确定;
10. 定态的基本性质:
   (a) 如果 $\psi = \psi_1 + \psi_2, \psi_1$ 和 ψ_2 都是实函数, 是定态薛定谔方程对应的能量本征值为 E 的解, 则 ψ 的实部和虚部都是方程的解;
      i. 必要时 (对于厄米的条件), 可以全部选择实函数作为定态薛定谔方程的解;
   (b) 对于一维定态薛定谔方程, 如果 ψ_1 和 ψ_2 是对应某个能量本征值为 E 的两个线性无关解 (简并态), 则它们的朗斯基行列式满足 $\begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} = \psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = constant$;

(c) 对于一维定态薛定谔方程, 与任何一个能量本征值相应的线性独立解最多有两个, 即每个能级最多有两个简并态;

  i. 对于确定的能级, 一维系统的简并度最多为 2;

(d) 对于一维束缚态, 所有能级都是非简并的, 而且波函数是实数;

(e) 对于一维束缚定态, 如果势能算符为偶宇称, 即哈密顿量为偶函数, 则每一个能量本征态 $\psi_E(x)$ 都有确定的宇称性;

  i. 置换算符: $\hat{P}$ 使 $\hat{P}_{ij}\psi(x_j, x_i) = \psi(x_i, x_j)$, 且 $\hat{P}_{ij}^2 = 1$;

3 一维问题 (作业: 20230324)

1. 高斯积分: $\int e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$;

2. 厄米共轭: 算符 $\hat{A}$ 的厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 定义为 $\int (\hat{A}^\dagger f)^* g dx = \int f^* \hat{A} g dx$;

3. 厄米多项式:

   (a) 厄米多项式可由母函数 $e^{-\xi^2}$ 生成, $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} = \sum\limits_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(-1)^k n!}{k!(-2k)!} (2\xi)^{n-2k}$;

   (b) 在力学量期望值时, 有以下递推公式: $\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}$, $H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0$;

   (c) 厄米多项式最高幂次为 n, 最高幂次项的系数为 $2n$;

   (d) 厄米多项式的正交归一性: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi) H_n(\xi) d\xi = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 2^n n! \sqrt{\pi} & m = n \end{cases}$;

4. 产生湮灭算符: $\hat{a}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp i\hat{p} + m\omega\hat{x})$, 产生湮灭算符是一对厄米共轭算符;

   (a) 产生湮灭算符的作用: $\hat{a}_+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}$, $\hat{a}_-\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}$;

   (b) 粒子数算符: $\hat{n} = \hat{a_+}\hat{a}_-$, $\hbar\omega(\hat{a}_\pm\hat{a}_\mp \pm \frac{1}{2})\psi_n = E_n\psi_n = (n+1)\hbar\omega\psi_n$;

5. 对易式: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$;

   (a) 正则对易关系: $[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1$;

   (b) 如果波函数 ψ 能满足能量为 E 的薛定谔方程, 则 $\hat{a}_+\psi$ 满足能量为 $E + \hbar\omega$ 的薛定谔方程 $(E + \hbar\omega)(\hat{a}_+\psi)$;

(c) 测不准关系: $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$;

6. 一维谐振子: 势函数 $V(x) = \frac{1}{2}\omega^2 x^2$, 波函数 $\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$, $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x = \alpha x$;

    (a) 谐振子哈密顿量的二次量子化形式: $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2}) = \hbar\omega(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2})$;

    (b) 最低能量 $\hat{a}^- \psi_0 = 0$: $\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$;

        i. 谐振子零点能: $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, 是量子力学中所特有的纯量子现象;

    (c) 激发过程: $\psi_n(x) = A_n(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(x), E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$;

        i. 谐振子能级差: $\frac{1}{2}\hbar\omega$;

7. 半谐振子: 势函数 $V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 & x > 0 \end{cases}$, 波函数 $\psi_n(\xi) = \begin{cases} 0 & x \\ \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^{2n}(2n+1)!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_{2n+1}(\xi) & x \end{cases}$ 基态能量及能级差 $\frac{3}{2}\hbar\omega$;

8. 三维谐振子: 哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2|\vec{r}|^2$;

    (a) 如果哈密顿量可以写为 $\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$, 则 $\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z)$, $E = E_x + E_y + E_z$;

9. δ 函数与傅立叶变换的关系: $\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dx$;

10. 自由粒子: 定态薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$, 自由粒子的波函数不是平面波, 而是多个平面波的叠加;

    (a) 误解: 设 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, 解得本征函数 $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$. 加入时间指数因子得到定态波函数 $\psi_k(x, t) = Ae^{ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)} + Be^{-ik(x + \frac{\hbar k}{2m}t)}$;

        i. 这个波函数不可归一化, 即单个平面波不是自由微观粒子的真实状态, 在量子力学中不存在一个自由粒子具有确定能量或动量的事实;

    (b) 自由粒子的归一化条件: $\delta(k - k') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^* \psi_k dx$;

    (c) 自由粒子含时薛定谔方程的通解可以分解为定态的叠加: $\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{i(kx - \frac{E_k t}{\hbar})} dk$. 为了避免波包弥散到全空间, 因此 k 的范围有限;

i. 若假设 k 只在 k_0 附近非零, 对色散关系 (ω 对 k 的关系) 展开到一次项 $\omega(k) \approx \omega_0 + \omega_0'(k - k_0)$, 对积分变换 $s = k - k_0$, 在 $t = 0$ 时可消去不确定项得到 $\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} c(s + k_0)e^{i(s+k_0)x}ds$;

ii. 对比 $t \neq 0$ 的情况, 得到 $\psi(x,t) \approx e^{i(-\omega_0 + k_o\omega_0')t}\psi(x - \omega_0't, 0)$;

(d) 自由粒子波包的群速度: 由 $\omega = \frac{E_k}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$, 群速度就是经典速度 $v_{\text{group}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$, 相速度 $v_{\text{phase}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$;

i. 群速度是相速度的一半, 自由粒子的经典速度是自由粒子波包的群速度;

(e) 真实的归一化因子: $c(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}}\psi(x,0)dx$;

11. 周期场: 周期场的特征 $V(x + na) = V(x), n = 1, 2, ..., n$, 定态薛定谔方程 $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0$;

(a) 对薛定谔方程进行变换 $x \to x + a$, 得到 $\frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x + a) = 0$, 则 $\psi(x)$ 和 $\psi(x + a)$ 都是对应能量 E 的解;

(b) Floquet 定理: 在周期势场中, 给定能量 E, 则薛定谔方程存在这样的解满足 $\psi(x + a) = \lambda\psi(x), \lambda$ 为常数. 即波函数具有准周期性;

i. 由波函数的标准条件, $|\lambda| = 1, \lambda = e^{iKa}, K \in \mathbb{R}, a$ 为晶格常数 (限制 Bloch 波数 K 在第一布里渊区 $-\pi \leq Ka \leq \pi$);

ii. 一维系统的简并度为 2, 则 $u_i(x + a) = \sum_{ij}^{2} c_{ji}u_j(x)$;

(c) Bloch 定理: 周期场中粒子的本征函数总可以表示为 $\psi(x) = e^{-iKx}\phi_k(x)$. 其中 $\phi_k(x)$ 是周期函数, 周期与周期场相同 $\phi_k(x + a) = \phi_k(x), K$ 是 Bloch 常数 (为实常数);

12. 狄拉克梳: 势场 $V(x) = \alpha\sum_{j=0}^{N-1}\delta(x - ja)$, 能谱方程 $\cos(Kx) = \cos(ka) + \frac{m\alpha}{\hbar^2 k}\sin(ka)$;

(a) 对于宏观物体, 可以采用周期性边界条件 $\psi(x + Na) = \psi(x)$, 其中 $N \approx 10^{23}$ 为阿伏加德罗常数;

4 力学量算符 (作业: 20230408)

1. 算符: 作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号. 设某种运算把函数 u 变成 v, 用符号表示为 $\hat{F}u = v$;
   (a) 算符相等: $\hat{F}u = \hat{G}u \Rightarrow \hat{F} = \hat{G}$;
   (b) 算符的性质参考半群的性质或矩阵的性质;
      i. 逆算符: $(\hat{F}\hat{G})^{-1} = \hat{G}^{-1}\hat{F}^{-1}$, 有的算符没有逆算符 (左右逆元不相等, 需要与群区分);
   (c) 算符的内积 (标量积): $(u,v) =< u|v >= \int u^* v d\tau = (\int uv^* d\tau)^* = (v,u)^*$;
      i. 算符的内积满足双线性: $\begin{cases}(u, c_1v_1 + c_2v_2) = c_1(u, v_1) + c_2(u, v_2)\\(c_1u_1 + c_2u_2, v) = c_1^*(u_1, v) + c_2^*(u_2, v)\end{cases}$;
   (d) 复共轭算符: $\hat{F}^*$;
      i. $(\hat{F}\hat{G})^* = \hat{F}^*\hat{G}^*$;
   (e) 转置算符: $\tilde{\hat{F}}$, 定义为 $\int u^*\hat{F}v d\tau = \int \tilde{\hat{F}}u^* v d\tau$ 或 $(u, \tilde{\hat{F}}v) = (v^*, \hat{F}u^*)$;
      i. $\frac{\tilde{\partial}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$;
      ii. $\widetilde{\hat{F}\hat{G}} = \tilde{\hat{G}}\tilde{\hat{F}}$;
   (f) 厄米共轭算符: $\hat{F}^\dagger$, 定义为 $\int u^*\hat{F}v d\tau = \int(\hat{F}^\dagger u)^* v d\tau$ 或 $(u, \hat{F}^\dagger v) = (\hat{F}u, v)$;
      i. $\hat{F}^\dagger = \tilde{\hat{F}}^*$;
      ii. $(\hat{F}\hat{G})^\dagger = \hat{G}^\dagger\hat{F}^\dagger$
   (g) 线性算符: 若 $\hat{F}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1\hat{F}u_1 + c_2\hat{F}u_2$, 则称 $\hat{F}$ 是线性算符;
2. 对易关系判别式: $[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$, 算符对易时 $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$. 对易关系没有传递性;
   (a) 反对易判别式: $\{\hat{F}, \hat{G}\} = \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F} = 0$;
      i. 波色子算符满足对易关系, 费米子算符满足反对易关系;
3. 算符的函数: $F(\hat{A}) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n$, 或 $F(\hat{A}, \hat{B}) = \sum\limits_{n,m=0}^{\infty} \frac{f^{(n,m)}(0,0)}{n!m!}\hat{A}^n\hat{B}^m$;

4. 厄米算符: $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$;
   (a) 两个厄米算符的和仍然是一个厄米算符;
   (b) 厄米算符的幂也是厄米算符;
   (c) 两个对易算符的积是厄米算符;
5. 力学量的算符: 表示力学量算符都是厄米算符 (量子力学第二基本假定第一点);
   (a) 力学量的算符应该满足态叠加原理, 因此必须为一个线性算符;
   (b) 力学量算符的测量可能值必须是实数, 即期望值也必须是一个实数, 应该满足 $< F >=< F >^*$;
6. 厄米算符的性质:
   (a) 厄米算符的本征值是一个实数;
   (b) 厄米算符的期望值是一个实数;
   (c) 一个厄米算符属于不同本征值的本征函数相互正交; 属于同一本征值而线性无关的本征态可以相互正交;
      i. 简并态的正交归一化常用方法: 施密特正交化;
   (d) 一个厄米算符的本征函数系是完备的;
      i. 完备: 任意波函数都可以用这个厄米算符的线性叠加表示;
7. 广义统计诠释:
   (a) 广义统计诠释:
      i. 离散谱的广义统计诠释: 如果测量一个处于 $\Psi(\vec{r}, t)$ 态的粒子的可观测量 $\hat{F}$, 那么其结果一定是厄米算符 $\hat{F}$ 的本征值中的一个, 得到本征函数 ψ_n 对应的本征值 f_n 的概率是 $|c_n(t)|^2$, $c_n(t) = \int \psi_n^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t)d\tau$. 测量之后, 波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 坍缩到对应的本征态 ψ_n 上;
         A. 因为 $|c_n(t)|^2$ 具有概率的意义, 所以 $\sum\limits_n |c_n(t)|^2 = 1$;
         B. $\hat{F}$ 的期望值应该是任何可能本征值与本征值出现概率乘积的求和: $< F >= \sum\limits_n |c_n|^2 f_n$;

ii. 连续谱的广义统计诠释: 如果测量一个处于 $\Psi(\vec{r},t)$ 态的粒子的可观测量 $\hat{F}$, 那么其结果一定是厄米算符 $\hat{F}$ 的本征值中的一个, 得到结果在范围 df 的概率是 $|c(f,t)|^2 df$, $c(f,t) = \int \psi_f^*(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)d\tau$. 测量之后, 波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 坍缩到对应的本征态 ψ_n 上;

A. 因为 $|c(t)|^2$ 具有概率的意义, 所以 $\int |c(f,t)|^2 df = 1$;

B. $\hat{F}$ 的期望值应该是任何可能本征值与本征值出现概率乘积的求和: $< F >= \int f|c(f,t)|^2 df$;

iii. 对于混合谱: 可以分解为离散谱与连续谱的和;

8. 厄米算符之间的对易关系:

(a) 若两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 有完备的共同本征波函数系, 则 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 一定对易;

i. 若两个线性厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易, 则它们必有完备的共同本征波函数系;

ii. 两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子 $i\hat{C} = [\hat{A},\hat{B}]$ 是一个反厄米算符 (满足 $-i\hat{C}^\dagger = -i\hat{C}$);

A. 如果不对易的厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子中有 0, 则它们有部分共同本征函数;

(b) 力学量完全集: 确定体系状态的力学量全体;

i. 守恒量完全集: 哈密顿量 $\hat{H}$ 不显含时间的情况下, 力学量完全集称为守恒量完全集;

(c) 自由度: 构成完全集的独立力学量的个数;

9. 不确定关系: 海森伯不确定关系 $\sigma_A^2\sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} < [\hat{A},\hat{B}] >\right)^2$;

(a) 不对易的力学量一般有反对易关系 $[\hat{A},\hat{B}] = ic$, 或 $[\hat{A},\hat{B}]^\dagger = -[\hat{A},\hat{B}]$;

i. 一对不对易算符的客观测量被称为不相容可观测量;

(b) 不确定关系也可以写为 $\sigma_A\sigma_B \geq \left|\frac{1}{2i} < [\hat{A},\hat{B}] >\right|$, 不确定关系的下限被称为最小不确定性;

i. 坐标与动量满足 $[x,p_x] = i\hbar$, 即 $\sigma_x\sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$;

ii. 能量与时间也满足 $[\Delta E,\Delta t] = i\hbar$;

(c) 对于不对易的 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}([\hat{A},\hat{B}]\neq 0)$, 无法同时唯一严格地确定它们的本征值;

10. 坐标算符: 坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值是 $\psi_{x'}(x)=\delta(x-x')$;

11. 动量算符: 动量算符 $\hat{p_x}$ 的本征态是平面波 $\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$, 本征值是 p_x;

12. 角动量算符: 轨道角动量算符 $\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$, 轨道角动量力学量的完全集 $\{H,L^2,L_z\}$;

    (a) 角动量的分量彼此简并, 但是 $[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$;

    (b) 球坐标下的分量:

        i. 角动量的平方算符: $\hat{L}^2=-\hbar\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$;

        ii. 角动量的 z 分量算符: $\hat{L_z}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$;

        iii. 共同的本征函数: 球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$, 其中 $N_{lm}=(-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}$, 当 $m<0$ 时, $(-1)^m$ 项取为 1;

            A. 勒让德多项式: $P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$;

            B. 连带勒让德多项式: $P_m^l(x)=\sqrt{1-x^2}^m\frac{d^m}{dx^m}P_l(x)$;

            C. 球谐函数的正交归一性: $\int_{-1}^{1}P_l^{|m|}(\xi)P_{l'}^{|m|}(\xi)d\xi=\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$;

    (c) 角动量升降阶算符: $\hat{L}_\pm=\hat{L_x}\pm i\hat{L}_y$;

    (d) 如果 Y 是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L_z}$ 的共同本征函数, 那么 $\hat{L}_\pm Y$ 一定是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L_z}$ 的共同本征函数;

        i. $L^2Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}, L_zY_{lm}=m\hbar Y_{lm}$;

13. 量子力学的几个绘景: 物理上可观测的物理量不会因为采用的绘景不同而改变;

    (a) 薛定谔绘景: 体系的状态矢量即波函数随时间的演化;

        i. 波函数遵从薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)$;

        ii. 时间演化算符: $\hat{U}(t)=e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}$, 作用在波函数上使之随时间演化;

            A. 时间演化算符是幺正的: $\hat{U}^\dagger(t)=\hat{U}^{-1}(t)=e^{i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}$;

        iii. 波函数的一般解: $\Psi(\vec{r},t)=\sum\limits_n c_ne^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\psi_n(\vec{r})=e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}\Psi(\vec{r},0)=\hat{U}(t)\Psi(\vec{r},0)$ (利用本征方程);

(b) 海森堡绘景: 波函数并不随时间演化, 体系的状态矢量即算符随时间的演化;

i. 力学量的期望值: $<F>=\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \int [\hat{U}\Psi]^* \hat{F} \hat{U} \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} \psi = \int \Psi^* \hat{F}(t) \Psi d\tau$;

ii. 海森堡运动方程: $\hat{F}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{F} \hat{U}(t)$, 其时间导数 $\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}(t)] = \frac{i}{\hbar}\hat{U}^\dagger(t)[\hat{H}, \hat{F}]\hat{U}(t)$;

(c) 相互作用绘景: 体系的状态矢量即波函数和算符随时间演化的结果;

i. 相互作用的哈密顿量: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, 其中 $\hat{H}_0$ 不显含时间, $\hat{H}'$ 描述体系与外界的相互作用;

ii. 相互作用的波函数: $\Psi(t) = e^{i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}t}\Psi(t)$;

iii. 相互作用方程: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \hat{H}'(t)\Psi(t)$, 其中 $\hat{H}'(t) = e^{i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}t}\hat{H}'e^{-i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}t} = \hat{U}_0^\dagger(t)\hat{H}'\hat{U}_0(t)$;

iv. 力学量算符: $\hat{F}(t) = \hat{U}_0^\dagger(t)\hat{F}\hat{U}_0(t)$, $\frac{d}{dt}\hat{F}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{F}(t)]$;

14. 力学量的变换:

(a) 变换是可实现态的条件: 若对态 Ψ 进行变换 $\hat{T}\Psi$, 得到的态 $\hat{T}\Psi$ 可实现的条件是:

i. $\hat{T}\Psi$ 满足归一化条件 $\int(\hat{T}\Psi)^*\hat{T}\Psi d\tau = 1$, 即 $\hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1}$($\hat{T}$ 是幺正变换);

ii. 变换满足薛定谔方程: 变换与哈密顿量对易, $\hat{H}\hat{T} = \hat{T}\hat{H}$($[\hat{H}, \hat{T}] = 0$);

(b) 守恒量条件: 如果变换 $\hat{T}$ 是厄米算符 ($\hat{T}^\dagger = \hat{T}$), 则 $\hat{T}$ 是守恒量;

i. 无穷小算子: 如果变换 $\hat{T}$ 不是厄米算符, 则可以有 $\hat{T} = e^{i\epsilon\hat{G}}$, 其中 ϵ 为小的实数, $\hat{G}$ 是厄米算符 (称为变换 $\hat{T}$ 的无穷小算子);

A. $\hat{G}$ 也对哈密顿量对易, 因此 $\hat{G}$ 是某种守恒量;

(c) 常见对称性:

i. 动量守恒: 空间平移对称. 动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, 平移算符 $\hat{D}(\delta\vec{r}) = e^{\delta\vec{r}\cdot\frac{\hat{\vec{p}}}{i\hbar}}$;

ii. 角动量守恒: 空间旋转对称性. 角动量算符 $\vec{L} = -i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla} = \vec{r}\times\vec{p}$, 旋转算符 $\vec{R}(\delta\vec{\varphi}) = e^{\frac{1}{i\hbar}\delta\vec{\varphi}\cdot\vec{L}}$;

iii. 能量守恒: 时间平移对称性. 能量算符 $\hat{H}$,时间平移算符 $\hat{D}(\delta t) = e^{\delta t \cdot \frac{\hat{H}}{i\hbar}}$;

iv. 宇称守恒: 空间反演对称性. 空间反演运算 $\vec{r} \to -\vec{r}$, 宇称算符 $\vec{P}^2\Psi(\vec{r},t) = \vec{P}\Psi(-\vec{r},t) = \Psi(\vec{r},t)$;

15. 海尔曼-费曼定理: 设系统的哈密顿量 $\hat{H}(\lambda)$, λ 为某一参量 (如势阱宽度), 则 $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle_n = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau$;

16. 束缚态的维里定理: 由 $\frac{d}{dt} < \hat{A}\hat{B} >=< \hat{A}\frac{d\hat{B}}{dt} > + < \frac{d\hat{A}}{dt}\hat{B} >$, 得 $\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle_n =< \hat{T} >_n = \frac{1}{2} < \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V >_n$;

17. 动量表象: $\hat{r} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \vec{p}}, \hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\right)$;

    (a) 能量-时间不确定关系: $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$;

18. 埃伦费斯特定理: 动量算符平均值的时间导数等于作用力的平均值, 即 $m\frac{d^2<x>}{dt^2} = \frac{d<p_x>}{dt} =< -\frac{\partial V}{\partial x} >=< F_x >$;

    (a) 虽然埃伦费斯特定理与经典力学方程很相似, 但不能认为 $< x >= x$, 即与牛顿第二定律不同;

5 表象理论 (作业: 20230430)

1. 希尔伯特空间: 一个量子体系的所有的可能状态构成的空间, 是由全部状态集合构成的线性空间;

    (a) 内积: $< \Psi|\Psi >= \int |\Psi|^2 d\tau < \infty$;

    (b) 施瓦兹不等式: $< \Psi_1|\Psi_2 >^2 \leq < \Psi_1|\Psi_1 >< \Psi_2|\Psi_2 >$;

2. 算符的矩阵表示: 设算符 $\hat{F}(x, \hat{p_x})$ 作用于波函数 $\Psi(x,t)$ 后得到另一个函数 $\Phi(x,t)$, 在坐标表象中记为 $\Phi(x,t) = \hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi(x,t)$, 设 $\begin{cases} \Psi(x,t) = \sum\limits_m a_m(t)u_m(x) \\ \Phi(x,t) = \sum\limits_m b_m(t)u_m(x) \end{cases}$,定义 $F_{nm} = \int u_m^*(x)\hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_m(x)dx$, 则 $b_n(t) = \sum\limits_m F_{nm}a_m(t), n = 1, 2, ...$, 其中 F_{nm} 是算符 $\hat{F}$ 在 Q 表象中的表示;

(a) 可用矩阵表示: $\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$, 其中用 F 表示矩阵 F_{ij}, 即 $\Phi = F\Psi$;

i. 连续谱的矩阵表示: $F_{q'q''} = \int u_{q'}^*(x)\hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_{q''}(x)dx$, 矩阵元为 $F_{xx'} = \int \delta(x''-x)\hat{F}(x'', -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\delta(x''-x')dx'' = \hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\delta(x-x')$;

(b) 厄米矩阵: $F_{nm}^* = F_{nm}$, 厄米算符的矩阵都是厄米矩阵;

(c) 自身表象中的矩阵元: 算符 $\hat{Q}$ 在自身表象中的矩阵元是 $Q_{nm} = \int u_n^*\hat{Q}u_m d\tau = Q_m\delta_{nm}$, 是一个对角矩阵, 它的对角元就是本征值;

3. 公式的矩阵表达:

(a) 期望: $< F >= \Psi^\dagger F\Psi$;

(b) 本征方程: $F\Psi = \lambda\Psi$, 即 $(F - \lambda I)\Psi = 0$;

i. 非零解条件: $\det|F - \lambda I| = 0$, 或 $\det|F_{mn} - \lambda\delta_{mn}| = 0$, 称其为久期方程;

(c) 薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi$;

4. 狄拉克符号: 把态和波函数分开, 且让物理量不依赖于表象;

(a) 刃矢: 对波函数 Ψ 表示的量子状态, 以 $|\Psi >$ 表示, 称 $| >$ 为刃矢 (或右矢);

i. 刁矢: 左矢 $< | = | >^\dagger$, 波函数 Ψ 的复共轭 Ψ^* 可以用 $< \Psi|$ 表示;

(b) 内积: 左右矢表示不同空间的矢量, 不能进行加法运算, 但可以进行内积 $< \Phi|\Psi >= (\Phi, \Psi) = \int \Phi^*\Psi d\tau$;

i. $< \phi|\Psi >^* =< \Psi|\phi >= (\phi, \Psi)^*$;

ii. 正交: $< \phi|\Psi >= 0$;

iii. 归一性: $< \Psi|\Psi >= 1$;

5. 态矢量的狄拉克符号表示: 设 $\hat{F}$ 的本征方程 $\hat{F}|n >= f_n|n >, < n|n' >= \delta_{nn'}$, 则 $|n >$ 构成 $\hat{F}$ 表象的希尔伯特空间. 态矢量 $|\Psi >$ 在基矢 $|n >$

上的投影集合 $\{a_n\} = \{< n|\Psi >\}$, 其中 $|n >$ 是希尔伯特空间的基矢 $|n >= \begin{pmatrix} \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$;

(a) 微观的量子态用抽象的态矢 $|\Psi >$ 描述, 与表象无关. $|\Psi >$ 在某个表象基矢上的投影就是 $|\Psi >$ 在该表象中的波函数;

(b) 本征矢量的完备性条件 (封闭性): $\sum_n |n >< n| = 1$, 或混合谱 $\sum_n |n >< n| + \int |q > dq < q| = 1$;

6. 算符用狄拉克符号表示: 设算符 $\hat{F}$ 作用在右矢 $|A >$ 上得到右矢 $|B >$, 即 $|B >= \hat{F}|A >$, 利用正交归一化条件 $\delta_{mn} =< m|n >$, 得到 $< m|B >= \sum_n < m|\hat{F}|n >< n|A >$. 其中 $< m|\hat{F}|n >$ 称为 $\hat{F}$ 在 Q 表象下的矩阵元;

(a) 坐标表象下的矩阵元: $< x'|\hat{F}|x >= |x' >< x'|\hat{F}|x >< x| = \hat{F}(x', -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'})\delta(x - x')$, 即 $< m|\hat{F}|n >= \iint < m|x' > dx' < x'|\hat{F}|x > dx < x|n >= \int < m|x > \hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})dx < x|n >$;

(b) $|B >$ 的共轭: $< B| =< A|\hat{F}^\dagger$, 当 $\hat{F}$ 是厄米算符时 $< B| =< A|\hat{F}$;

7. 常用量子力学公式的狄拉克符号表示: 右矢用于确定态, 左矢用于确定表象;

(a) 算符: $\hat{F}|\Psi >= |\Phi >$, 张量;

(b) 薛定谔方程: $i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi >= \hat{H}|\Psi >$, 本征方程;

(c) 定态薛定谔方程: $\hat{H}|n >= E_n|n >$, 本征方程;

(d) 态矢量 (波函数): $|\Psi >= \sum_n |n >< n|\Psi >$, 矢量;

(e) 内积: $< n, \Psi >= \int < n|x > dx < x|\Psi >$, 数量;

(f) 正交: $< n|m >= \delta_{nm}$, 数量;

8. 投影算符: $\hat{P} = |\alpha >< \alpha|$, 本征值 $\lambda = 1, 0$;;

(a) $\hat{P}^2 = \hat{P}, \hat{P}(\hat{P} - 1) = 0$;

(b) 本征值 $\lambda = 1$ 对应的本征态为 $|\alpha>$;

(c) 本征值 $\lambda = 0$ 对应的本征态为一切与 $|\alpha>$ 正交的态 $|\Psi>$;

9. 表象变换:

(a) 基矢变换: 设 $\{|n>\}$ 和 $\{|\alpha>\}$ 是态空间的两组不同的基矢, 构成两种不同的表象, 分别记为 A 和 B, 则 $|\alpha>=\sum\limits_n |n><n|\alpha>=\sum\limits_n S_{n\alpha}|\alpha>=\sum\limits_n (\tilde{S})_{\alpha n}|\alpha>$(注意两次转置), 它的矩阵表示为 $\begin{pmatrix} \phi_1(x) \\ \vdots \\ \phi_n(x) \end{pmatrix}_B = \begin{pmatrix} S_{11} & ... & S_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & ... & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \vdots \\ \psi_n(x) \end{pmatrix}_A$, 称 $S = \begin{pmatrix} S_{11} & ... & S_{n1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{1n} & ... & S_{nn} \end{pmatrix}$(注意下标) 为 A 到 B 的表象变换矩阵, 基矢变换为 $\phi_B = \tilde{S}\phi_A, \phi_A = \tilde{S}^{-1}\phi_B$;

i. 表象变换矩阵未必是方阵, 因为不同表象的维数可能不同;

ii. S 的厄米共轭矩阵 $S^\dagger_{n\alpha} =<\alpha|n>$;

iii. S 是幺正矩阵: $S^\dagger = S^{-1}$ 或 $S^\dagger S^{-1} = I$;

(b) 态矢变换: 在 A 表象中状态 $|\Psi>$ 是 $\Psi_A = (\{<n|\Psi>\})$, 在表象 B 中 $\Psi_B = (\{<\alpha|\Psi>\})$, 则 $<\alpha|\Psi>=\sum\limits_n (\tilde{S^*})_{\alpha n} <n|\Psi>$, 对应的矩阵 $\Psi_B = S^\dagger \Psi_A = S^{-1}\Psi_A$;

(c) 算符变换: 在 A 表象中 $F_A = (\{<n|\hat{F}|m>\})$, 在表象 B 中 $F_B = (\{<\alpha|\hat{F}|\beta>\})$, 则 $<\alpha|\hat{F}|\beta>=\sum\limits_n\sum\limits_m S^\dagger_{\alpha n}F_{nm}S_{m\beta}$, 对应的矩阵 $F_B = S^\dagger F_A S$;

10. 表象变换是幺正变换, 但表象变换未必是厄米变换;

11. 幺正变换的性质:

(a) 在幺正变换下, 力学量的算符本征值不变;

(b) 在幺正变换下, 矩阵的迹不变;

i. 矩阵迹的交换性: $tr(AB) = tr(BA)$;

ii. $trF_B = tr(S^\dagger F_A S) = tr(F_A S S^\dagger) = trF_A$;

   (c) 在幺正变换下,态矢量的模方和内积均不变;
   (d) 在幺正变换下,力学量算符的期望值都保持不变;
   (e) 在幺正变换下,算符的对易关系,算符方程和量子力学公式的形式不变;

12. 坐标表象: 坐标算符 $\hat{x}$, 本征值 x, 本征态 $|x>$, 本征方程 $\hat{x}|x>=x|x>$, 归一完备性条件 $\begin{cases} <x|x'>=\delta(x'-x) \\ \int |x>dx<x|=I \end{cases}$;
   (a) 态矢量: $|\Psi>=\int dx|x><x|\Psi>=\int dx|x>\Psi(x)$, $<\Psi|=\int<\Psi|x>dx<x|=\int dx\Psi^*(x)<x|$;
   (b) 算符: 设 $|\phi>=\hat{x}|\Psi>$, 则 $<x''|\phi>=<x''|\hat{x}|\Psi>=\int<x''|\hat{x}|x'>dx'<x'|\Psi>=\int x'\delta(x'-x'')dx'<x'|\Psi>$;
      i. 动量算符: $<x''|\hat{p_x}|x'>=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')$, 作用在波函数上 $<x|\hat{p_x}|\Psi>=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)$;
      ii. 动量算符的作用规则: 对本征方程 $\hat{p_x}|p_x>=p_x|p_x>$, 本征态 $|p_x>$ 在坐标表象中的波函数 $<x|p_x>=\frac{e^{i\frac{p_x}{\hbar}x}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$, 坐标表象中的动量 $<x|\hat{p_x}|p_x>=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}<x|p_x>$, 坐标表象中的动量算符 $<x|\hat{p_x}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}<x|$(厄米共轭后 $\hat{p_x}|x>=i\hbar\frac{\partial}{\partial x}|x>$);
         A. 同理: $\begin{cases} <p_x|\hat{x}=i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}<p_x| \\ \hat{x}|p_x>=-i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}|p_x> \end{cases}$;
   (c) 期望: $<F>=<\Psi|\hat{F}|\Psi>$;
   (d) 力学量矩阵元: $F_{kn}=<k|\hat{F}|n>$;

13. 态矢量在基矢 $|n>$ 上的展开: $|\Psi>=\sum\limits_n c_n|n>$, 其中 $c_n=<n|\Psi>$;
   (a) 或 $<\Psi|=\sum\limits_n c_n^*<n|$;
   (b) 利用投影算符 $\hat{P}_n=|n><n|$, 则 $c_n^*c_n=<\hat{P}_n>$;

14. 离散谱归一化条件: $1=<\Psi|\Psi>=\sum\limits_n |c_n|^2$;

15. 态矢量内积: 对于 $|A>=\sum\limits_n a_n|n>, B=\sum\limits_n b_n|n>$, $<A|B>=\sum\limits_n a_n^*b_n$;

16. 角动量表象: 选 $\hat{L_z}$ 与 $\hat{L}^2$ 的共同本征态 $|lm>$ 为基矢的表象;

    (a) 自身表象: $< l'm'|\hat{L_z}|lm >= m\overline{h}\delta_{l'l}\delta_{m'm}, < l'm'|\hat{L}^2|lm >= l(l+1)\overline{h}^2\delta_{l'l}\delta_{m'm}$;

    (b) 角动量算符: $< l'm'|\hat{L}_x|lm >=\frac{\hbar}{2}\left[\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\delta_{m',m+1}+\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\delta_{m',m-}\right.$
    $< l'm'|\hat{L}_x|lm >=\frac{i\hbar}{2}\left[-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\delta_{m',m+1}+\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\delta_{m',m-1}\right]\delta_{l'l}$;

       i. $\hat{L}_x$ 的矩阵元总是 0 和正实数;

       ii. $\hat{L}_y$ 的矩阵元总是 0 和纯虚数;

    (c) 升降阶算符: $\widehat{L_+}=\begin{pmatrix}0 & \sqrt{2}\hbar & 0\\ 0 & 0 & \sqrt{2}\hbar\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}, \widehat{L_-}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ \sqrt{2}\hbar & 0 & 0\\ 0 & \sqrt{2}\hbar & 0\end{pmatrix}$;

       i. $\hat{L}_x=\frac{1}{2}(\widehat{L_+}+\hat{L}_-), \hat{L}_y=\frac{1}{2i}(\hat{L}_+-\hat{L}_-)$;

17. 占有数 (或粒子数) 表象: 以 $|n>$ 表示 ψ_n 对应的本征态, 即以 $|n>$ 为基矢的表象;

    (a) 波色子对易关系: $[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=1$;

    (b) 产生算符 ($\hat{a}^\dagger$) 和湮灭算符 ($\hat{a}$): 产生湮灭算符满足波色子对易关系, $[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=1$;

       i. 定义: $[\hat{a},\hat{a}]=[\hat{a}^\dagger,\hat{a}^\dagger]=0$;

       ii. $\hat{a}|n>=\sqrt{n}|n-1>, \hat{a}^\dagger|n>=\sqrt{n+1}|n+1>, \hat{a}|0>=0$;

    (c) 粒子数算符: $N=\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{N}|n>=n|n>$;

       i. 粒子数递推表达式: $|n>=\frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0>$;

       ii. 电子考虑自旋的量子数: $\hat{N}=\hat{a}_\uparrow^\dagger\hat{a}_\uparrow+\hat{a}_\downarrow^\dagger\hat{a}_\downarrow$;

    (d) $[\hat{a},(\hat{a}^\dagger)^n]=n(\hat{a}^\dagger)^{n-1}$ 或 $\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^n=(\hat{a}^\dagger)^n\hat{a}+n(\hat{a}^\dagger)^{n-1}$;

       i. 推广: $[\hat{a},f(\hat{a}^\dagger)]=\frac{\partial f(\hat{a}^\dagger)}{\partial\hat{a}^\dagger}$;

    (e) 占有数表象的性质:

       i. 占有数表象的基矢是归一的: $<m|n>=\delta_{mn}$;

       ii. 占有数表象的基矢是完备的, $\sum\limits_{n=0}^{\infty}|n><n|=I$;

       iii. Fock 空间: 通常将这组基矢张成的空间称为 Fock 空间;

    (f) 占有数表象的矩阵表示: 由 $<n|n>=<n-1|n-1>$, 有 $n=<n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n>$;

i. 湮灭算符的矩阵元: $< n-1|\hat{a}|n >= \sqrt{n}, \hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$;

ii. 产生算符的矩阵元: $< n+1|\hat{a}^\dagger|n >= \sqrt{n+1}, \hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \end{pmatrix}$;

iii. 粒子数矩阵: $N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$;

iv. 哈密顿量: $\hat{H} = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$;

(g) 占有数表象下的坐标算符: $|x >= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}x\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger)^2}|0 >$;

(h) 占有数表象下的动量算符: $|p >= \left(\frac{1}{\pi\hbar m\omega}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{p^2}{2m\hbar\omega} + i\sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega}}p\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger)^2}|0 >$;

(i) 占有数表象下的波函数: $\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} < 0|e^{\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}x\hat{a} - \frac{1}{2}\hat{a}^2}|0 >$;

18. 相干态: 在 Fock 空间中, 相干态定义为 $|z >= e^{z\hat{a}^\dagger - z^*\hat{a}}|0 >= e^{-\frac{1}{2}|z|^2}e^{z\hat{a}^\dagger}|0 >$, 其中 $z = \alpha + i\beta$ 为任意复常数;

(a) 相干态是湮灭算符 $\hat{a}$ 的本征态;

(b) 可以利用粒子数本征态 $|n >$ 表示相干态 $|z >$: $|z >= e^{-\frac{1}{2}|z|^2} \sum\limits_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n >$;

(c) 相干态 $|z >$ 随时间的演化为: $|z(t) >= e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}|z >$, 其中 $\hat{H} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 是谐振子的哈密顿量;

(d) 相干态中的能量平均值: $< z(t)|\hat{H}|z(t) >= \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 + \frac{1}{2}\hbar\omega$;

(e) 相干态具有最小的不确定性: $\Delta x\Delta p = \frac{\hbar}{2}$;

(f) 因为 $\begin{cases} \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p}) \\ \hat{a}|z >= z|z > \end{cases}$, 所以 $z = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega < z|\hat{x}|z > +i < z|\hat{p}|z >)$. 即相干态的本征值为 $< \hat{x} >$ 和 $< \hat{p} >$ 的线性叠加;

(g) 相干态的波函数: $<x|z>=Ne^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2+\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}zx}$, 其中归一化系数 $N=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{1}{2}(z^2+|z|^2)}$;

(h) 不同相干态之间的内积: $<z_1|z_2>=e^{-\frac{1}{2}(|z_1|^2+|z_2|^2-2z_1^*z_2)}$;

19. 相干态表象: 相干态全体 z 是完备的, 完备性条件 $\int\frac{d^2z}{\pi}|z><z|=I$, 其中 $z=\alpha+i\beta, d^2z=d\alpha d\beta$;

(a) 任何物理态均可用相干态的全体来展开;

6 中心力场 (作业: 20230514)

1. 球坐标下的角动量平方算符: $\hat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$;

(a) 拉普拉斯算符: $\nabla^2=-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2r^2}$;

2. 球坐标下粒子在中心力场运动的哈密顿算符: $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}+V(r)$;

(a) 对易关系: $[\hat{\vec{L}},\hat{L}^2]=0,[\hat{H},\hat{\vec{L}}]=0,[\hat{H},\hat{L}^2]=0$;

(b) 中心力场中运动的粒子角动量守恒;

3. 中心力场中粒子的定态薛定谔方程: $\left[-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$;

(a) 分离变量: $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$;

(b) 径向方程: $\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]R(r)=ER(r)$, 设 $u=rR$ 得约化的径向方程 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=Eu(r)$;

i. 有效势: $V_{eff}=V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$;

(c) 归一化条件: $\int_0^\infty|R|^2r^2dr=1$;

(d) 波函数: $\psi_{nlm}(\vec{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$;

4. 库仑力场中的电子: 设原子核的电荷为 $+Ze$, Z 是原子序数;

(a) 类氢原子的哈密顿算符: $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{Ze_s^2}{r}$, 在国际单位制 $e_s=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}, e_s=e$;

(b) 电子的径向方程: $\frac{d^2u}{dr^2}+\left[\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze_s^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=0$;

i. 设 $\alpha=\left(\frac{8m_e|E|}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \beta=\frac{Ze_s^2}{\hbar}\left(\frac{m_e}{2|E|}\right)^{\frac{1}{2}}, \rho=\alpha r$, 方程变为 $\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0$;

A. 渐进解: $u(\rho)=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}f(\rho)$;

ii. 合流超几何方程:$\rho\frac{d^2f}{d\rho^2}+(2l+2-\rho)\frac{df}{d\rho}-(l+1-\beta)f=0$;

A. 一般形式: $\rho\frac{d^2F}{d\rho^2}+(b-\rho)\frac{dF}{d\rho}-aF=0, b\notin\mathbb{Z}^-\cup\{0\}$, 解为 $F(\rho)=\sum\limits_{v=0}^{\infty}c_v\rho^v, c_0=1, c_{v+1}=\frac{a+v}{(b+v)(v+1)}c_v=\frac{\frac{(a+v)!}{(a-1)!}}{\frac{(b+v)!}{(b-1)!}(v+1)!}$, 即 $F(a,b,\rho)=1+\frac{a}{b}\rho+\frac{a(a+1)\rho^2}{b(b+1)2!}+...$;

iii. 径向波函数: $u(\rho)=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}F(l+1-\beta,2l+2,\rho)$;

A. 截断条件: $a=l+1-\beta=-n_r$, 即主量子数 $n=\beta=l+1+n_r$;

B. 能量: $E_n=-\frac{m_eZ^2e_s^4}{2n^2\hbar^2}, n\in\mathbb{Z}^*$, 引入波尔半径 $a_0=\frac{\hbar^2}{m_ee_s^2}$, 则 $E_n=\frac{E_1}{n^2}$;

C. 能级简并度: $d_n=\sum\limits_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$;

iv. 归一化因子: $N_{nl}=\frac{2}{(2l+1)1}\sqrt{\frac{(n+1)!Z^3}{(n-l-1)!a_0^3}}$;

v. 基态波函数: $\psi_{100}=R_{10}Y_{00}=\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;

(c) 前几个定态波函数:

i. $R_{10}=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$;

ii. $R_{20}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$;

iii. $R_{21}=\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$;

5. 氢原子:

(a) 体系的哈密顿量: 考虑原子核运动时, 核和电子组成体系的哈密顿算符为 $\hat{H}=\frac{\hbar^2}{2m_p}\vec{\nabla}_p^{\,2}-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^{\,2}-\frac{e_s^2}{|\vec{r_e}-\vec{r_p}|}$, 其中 m_p 是原子核的质量, m_e 是电子的质量, $\vec{r_p}$ 是核的坐标, $\vec{r_e}$ 是电子的坐标;

(b) 体系的薛定谔方程: $i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r_p},\vec{r_e},t)}{\partial t}=\hat{H}\psi(\vec{r_p},\vec{r_e},t)$ 可展开为 $i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r_p},\vec{r_e},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2-\frac{e_s^2}{\vec{r}}\right]\psi(\vec{r_p},\vec{r_e},t)$;

i. 质心坐标: $\vec{R}=\frac{m_p\vec{r_p}+m_e\vec{r_e}}{M}$, 其中 $M=m_e+m_p$;

ii. 相对坐标: $\vec{r} = \vec{r_e} - \vec{r_p}$;

iii. 约化质量: $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$;

(c) 求解方法: 设 $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \chi(t)\phi(\vec{R})w(\vec{r})$,则方程变为 $\frac{i\hbar}{\chi}\frac{d\chi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2M\phi}\vec{\nabla}_R^2\phi - \frac{\hbar^2}{2\mu w}\vec{\nabla}_r^2 w - \frac{e_s^2}{\vec{r}}$. 分离变量到常数 E_t 得到 $\begin{cases} i\hbar\frac{d\chi}{dt} = E_t\chi \\ -\frac{\hbar^2}{2M\phi}\vec{\nabla}_R^2\phi - \frac{\hbar^2}{2\mu w}\vec{\nabla}_r^2 w - \frac{e_s^2}{\vec{r}} = E_t \end{cases}$,

进一步分离相对坐标 (两项) 到常数 E 得到 $\begin{cases} i\hbar\frac{d\chi(t)}{dt} = E_t\chi(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2\phi(\vec{R}) = (E_t - E)\phi(\vec{R}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{e_s^2}{\vec{r}}\right)w(\vec{r}) = Ew(\vec{r}) \end{cases}$;

(d) 氢原子能级: $E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}, n \in \mathbb{N}^+$, 可由库仑力场中的电子能级令 $Z = 1$ 得到;

i. 氢原子的电离能: $E_\infty - E_1 = -E_1 = \frac{m_e e_s^4}{2\hbar} \approx -13.597eV$;

ii. 氢原子的辐射光频率: $\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{2\pi\hbar c} = R_H\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, 其中氢的 Rydberg 常数 $R_H = \frac{m_e e_s^4}{4\pi\hbar^3 c}$;

7 微扰与变分法 (作业: 20230522)

1. 非简并的微扰方法: 若体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间, 且可以分为两部分 $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$. 其中 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征值 $E_n^{(0)}$ 和归一化本征矢 $\psi_n^{(0)}$ 可以严格求出, 而另一部分 $\hat{H}^{(1)}$ 足够小 ($\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\right|_{m \neq n} << 1$), 则可将 $\hat{H}^{(1)} = \lambda\hat{H}'$ 看作叠加在 $\hat{H}^{(0)}$ 上的微扰;

(a) 处理方法: 将 E_n 和 ψ_n 按照 λ 展开: $\begin{cases} E_n = \sum\limits_{i=0}^{\infty}\lambda^i E_n^{(i)} \\ \psi_n = \sum\limits_{i=0}^{\infty}\lambda^i\psi_n^{(i)} \end{cases}$, 并带入定态方程 $(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}')\sum\limits_{i=0}^{\infty}\lambda^i\psi_n^{(i)} = \sum\limits_{i=0}^{\infty}\lambda^i E_n^{(i)} \cdot \sum\limits_{j=0}^{\infty}\lambda^j\psi_n^{(j)}$;

(b) 由待定系数法并取 $\lambda = 1$ 可得到: $\begin{cases} (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 \\ (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(\hat{H}' - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \\ \ldots \end{cases}$;

(c) 能级的修正: $\begin{cases} E_n^{(0)} \\ E_n^{(1)} =< \psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)} >= \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\tau \\ E_n^{(2)} = \sum\limits_{m\neq n} \frac{|\hat{H}'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})} \\ ... \end{cases}$;

(d) 波函数的修正: $\begin{cases} \psi_n^{(0)} \\ \psi_n^{(1)} = \sum\limits_{m\neq n} \frac{<\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}>}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})}\psi_m^{(0)} \\ ... \end{cases}$;

2. 简并微扰方法: 若体系的第 l 个能级 $E_l^{(0)}$ 是简并的, 且简并度为 f_l, 则零级定态方程 $\hat{H}^{(0)}\phi_{lk}^{(0)} = E_l^{(0)}\phi_{lk}^{(0)}, k = 1, 2, ..., f_l$;

   (a) 处理方法: 正确的零级近似波函数必须满足零级修正方程, 其解的一般形式是 $\psi_l^{(0)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \phi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{(0)}$;

   (b) 一级修正方程: 由 $(\hat{H}^{(0)}+\lambda\hat{H}')(\psi_l^{(0)}+\lambda\psi_l^{(1)}) = (E_l^{(0)}+\lambda E_l^{(1)})(\psi_l^{(0)}+\lambda\psi_l^{(1)})$ 得到 $\begin{cases} \lambda^0: \quad \hat{H}^{(0)}\psi_l^{(0)} = E_l^{(0)}\psi_l^{(0)} \\ \lambda^1: \quad (\hat{H}^{(0)}\psi_l^{(1)} + \hat{H}'\psi_l^{(0)}) = (E_l^{(0)}\psi_l^{(1)} + E_l^{(1)}\psi_l^{(0)}) \end{cases}$, 系统的一级近似波函数 $\psi_l^{(1)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \psi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{(1)} + \sum\limits_{l'\neq l} \phi_{l'}^{(0)} a_{l'l}^{(1)}$;

   (c) 能级的一级修正: $E_{ln}^{(1)}$ 可以通过久期方程 $\begin{vmatrix} H'_{11}-E_l^{(1)} & H'_{12} & ... & H'_{1f_l} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_l^{(1)} & ... & H'_{2f_l} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{f_l1} & H'_{f_l2} & ... & H'_{f_lf_l}-E_l^{(1)} \end{vmatrix} = 0$ 求解, 其中 $H'_{ij} = \int \phi_{li}^{*}\hat{H}'\phi_{lj}d\tau$;

   (d) 波函数的零级修正: 由 $\sum\limits_{k=1}^{f_l}\left[< \phi_{lm}^{(0)}|\hat{H}'|\phi_{lk}^{(0)} > -E_l^{(1)}\delta_{mk}\right]a_{lk}^{(0)} = 0, m = 1, 2, ..., f_l$ 可以求得 $\psi_{ln}^{(1)} = \sum\limits_{k=1}^{f_l} \phi_{lk}^{(0)} a_{lk}^{n(0)}$;

3. 设 $\hat{A}$ 是厄米算符, 它与 $\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 都对易 (注意: 微扰法中 $\hat{H}^{(0)}$ 与 $\hat{H}'$ 不可能对易), 如果 $\hat{H}^{(0)}$ 的简并本征函数 $\phi_a^{(0)}$ 和 $\phi_b^{(0)}$ 同样也是 $\hat{A}$ 的具有不同本征值的本征函数, $\hat{A}\phi_a^{(0)} = a_1\phi_a^{(0)}, \hat{A}\phi_b^{(0)} = a_2\phi_b^{(0)}$, 则 $H'_{ab} = 0$. 此时 $\phi_a^{(0)}$ 和 $\phi_b^{(0)}$ 可以用非简并微扰理论;

4. Stack 效应: 氢原子在外电场的作用下产生的谱线分裂现象;

5. 变分原理: $\hat{H}$ 的平均值取变分极值 ($\delta E = 0$)$\Leftrightarrow \psi$ 为 $\hat{H}$ 的本征函数;

6. 变分法求基态能量的步骤:

   (a) 选取含有参变量 λ 的尝试波函数 $\phi(\lambda)$;

   (b) 计算平均能量 $E(\lambda) =< \phi(\lambda)|\hat{H}|\phi(\lambda) >$;

   (c) 取极值 $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0$, 求得 λ_0;

   (d) 基态能量 E_0 近似为 $E(\lambda_0)$, 基态波函数 ϕ_0 近似为 $\phi(\lambda_0)$;

7. 含时微扰: 将体系哈密顿算符分解为 $\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'(t)$, 其中 $\hat{H}^{(0)}$ 与时间无关, 微扰 $\hat{H}'(t)$ 足够小. 利用方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}(t)\psi$ 和波函数 $\Phi_n = \phi_n e^{-i\frac{\varepsilon_n t}{\hbar}}$ 的展开 $\psi(\vec{r}, t) = \sum\limits_n c_n(t)\Phi_n$. 其中 $\varepsilon_n\phi_n = \hat{H}^{(0)}\phi_n$ 求解;

8 自旋与全同性原理 (作业: 20230528)

1. 自旋: 粒子的一个内禀自由度;

   (a) 电子的自旋: $s_z = \pm\frac{\hbar}{2}$;

2. 波色子与费米子: 自旋为整数的粒子称为波色子, 半整数为费米子;

   (a) 波色子可以处于同一状态, 费米子则遵从泡利不相容原理;

3. 电子的波函数: 有两个自旋方向, 表示为 $\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$(或记为 $\Psi(x, y, z, s_z) = \Psi(x, y, z)\chi(s_z)$), 归一化条件 $\int(|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2)d\tau$;

4. 自旋算符: $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = 3 \times \frac{\hbar^2}{4}$, $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$;

   (a) 自旋算符的对易关系: 自旋算符满足对易关系 $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z$(其他方向同理), 也满足反对易关系 $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y\} = \hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x = 0$(其他方向同理);

(b) 自旋算符的本征态: $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 分别记为 $|\uparrow>=|\frac{1}{2},\frac{1}{2}>$ 和 $|\downarrow>=|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}>$;

(c) 自旋翻转算子: $\hat{S}_\pm=\hat{S}_x\pm i\hat{S}_y$, 其作用 $\begin{cases}\hat{S}_+|s,s_z>=\sqrt{s(s+1)-s_z(s_z+1)}\hbar|s,s_z+1>\\ \hat{S}_-|s,s_z>=\sqrt{s(s+1)-s_z(s_z-1)}\hbar|s,s_z-1>\end{cases}$;

5. 泡利矩阵: $\vec{S}=(\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z)=\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, 仿照升降阶算符 $\begin{cases}\hat{\sigma}^+=\frac{1}{2}(\hat{\sigma_x}+i\hat{\sigma_y})=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}\\ \hat{\sigma^-}=\frac{1}{2}(\hat{\sigma_x}-i\hat{\sigma_y})=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\end{cases}$;

6. 角动量叠加:

(a) 无耦合表象: 两个要叠加的自旋角动量完备集 $\{\hat{J}_1^2,\hat{J_{1z}},\hat{J}_2^2,\hat{J_{2z}}\}$;

i. 本征值与本征矢: $\hat{J}_1^2|j_1,m_1>=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,m_1>, \hat{J}_{1z}|j_1,m_1>=m_1\hbar|j_1,m_1>$;

ii. 自旋量子数: $j_{max}=j_1+j_2$, 由基矢数目 $(2j_1+1)(2j_2+1)=\sum\limits_{j_{min}}^{j_{max}}(2j+1)=\frac{(2j_{max}+1)+(2j_{min}+1)}{2}(j_{max}-j_{min}+1)=j_{max}(2+j_{max})-(j_{min}^2-1)$ 得 $j_{min}=|j_1-j_2|$;

(b) 有耦合表象: 引入总自旋角动量的完备集 $\{\hat{J}^2,\hat{\vec{J}}_z,\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2\}$(其中 $\hat{J}^2=(\hat{\vec{J}}_1+\hat{\vec{J}}_2)^2=\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+2\ \vec{\hat{J}}_1\cdot\ \vec{\hat{J}}_2$;

i. 本征值: $\hat{J}^2|j,m,j_1,j_2>=j(j+1)\hbar^2|j,m,j_1,j_2>, \hat{J}_z|j,m,j_1,j_2>=m\hbar|j,m,j_1,j_2>, \hat{J}_1^2|j,m,j_1,j_2>=j_1(j_1+1)\hbar^2|j,m,j_1,j_2>$;

ii. 本征矢: $|j,m,j_1,j_2>=\sum\limits_{m_1}\sum\limits_{m_2}|j_1,m_1,j_2,m_2><j_1,m_1,j_2,m_2|j,m,j_1,j_2>$, 其中 $<j_1,m_1,j_2,m_2|j,m,j_1,j_2>$ 被称为克莱布希-高登 (CG) 系数 (矢量耦合系数), 另外 m_1,m_2 不独立有 $m_1=m-m_2$;

iii. 磁量子数: $m=m_1+m_2$;

iv. 自旋量子数可能的取值: $j_1+j_2,j_1+j_2-1,...,|j_1-j_2|$;

7. 自旋-自旋耦合: 设自旋 $\vec{S}_1,\vec{S}_2$ 是两个电子的自旋, 它们耦合的总角动量 $\vec{S}=\vec{S}_1+\vec{S}_2, \hat{S}_\alpha=\hat{S}_{1\alpha}+\hat{S}_{2\alpha}$, 且 $\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=i\hbar\hat{\vec{S}}, [\vec{S}^2,\vec{S}_\alpha]=0, \alpha\in\{x,y,z\}$;

(a) 对电子而言 $j_1=j_2=\frac{1}{2}$, 耦合表象表示为 $|j,m>$, 无耦合表象表示为 $|m_1,m_2>$;

8. 自旋-轨道耦合: 设电子的总角动量为 $\vec{J}$, 自旋角动量为 $\vec{S}$, 轨道角动量为 $\vec{L}$, 则 $\vec{J}=\vec{S}+\vec{L}$, $\hat{J}^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+\hbar\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}}$;
    (a) 对电子而言 $\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2$, 则耦合力学量完全集表示为 $\{\hat{J}^2,\hat{J}_z,\hat{L}^2\}$;
9. 塞曼效应: 原子被置于均匀外磁场 $\vec{B}_e$ 中时, 能级分裂的现象;
10. 全同粒子: 固有性质完全相同的微观粒子, 如所有的电子;
    (a) 可区分的全同粒子: 两个粒子的波函数在空间完全不重叠;
11. 全同性原理: 在全同粒子组成的体系中, 两个全同粒子的相互代换不引起物理状态的改变;
12. 费米子: 自旋为半奇数, 体系波函数是交换反对称的;
    (a) 泡利不相容原理: 同一体系中的两个全同费米子不能处于同样的状态;
13. 波色子: 自旋为零或正整数, 体系波函数是交换对称的;
14. 朗道能级: 电子在匀强磁场中运动时所处的能级;