基本概念

绘景、时间演化算符和运动方程

时间演化算符

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle$$

H 不含时

$$U(t,t_0) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H(t-t_0)/\hbar}$$

H 含时

薛定谔绘景

海森堡绘景

相互作用绘景

右矢、左矢和算符

右矢

一个物理态用一个复矢量空间的态矢量表示，称这样的一个矢量为一个右矢，用 $|\alpha\rangle$ 表示

$c\,|\alpha\rangle$ 和 $|\alpha\rangle$ 在 $c \neq 0$ 时表示同一个物理态

算符

一个可观测量可用所涉及矢量空间中的算符来表示。算符从左边作用于一个右矢，结果得到一个右矢

本征右矢

算符 A 的本征右矢，记为 $|\alpha'\rangle, |\alpha''\rangle, |\alpha'''\rangle, \cdots$，是具有如下性质的右矢：

$$A\,|\alpha'\rangle = \alpha'\,|\alpha'\rangle\,,\quad A\,|\alpha''\rangle = \alpha''\,|\alpha''\rangle\,,\quad A\,|\alpha'''\rangle = \alpha'''\,|\alpha'''\rangle\,,\quad \cdots$$

由本征右矢表示的物理态称为本征态

考虑一个由可观测量 A 的 N 个本征右矢所张成的 N 维矢量空间，则任意一个右矢 $|\alpha\rangle$ 都可以用 $\alpha', \alpha'', \cdots$ 写成：

$$|\alpha\rangle = \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} |\alpha'\rangle$$

左矢

对于每个右矢空间中的矢量 $|\alpha\rangle$，都能在这个右矢空间的对偶空间（称为左矢空间）中找到一个用 $\langle\alpha|$ 表示的左矢。

左矢空间由 $\{\langle a'|\}$ 张成，它们与本征右矢 $\{|a'\rangle\}$ 相对应。

与右矢 $c|\alpha\rangle$ 对偶的左矢被假定为 $c^* \langle\alpha|$，这种对偶对应记为：

$$c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle \overset{\text{DC}}{\leftrightarrow} c_\alpha^* \langle\alpha| + c_\beta^* \langle\beta|$$

内积

一个左矢 $\langle\beta|$ 和一个右矢 $|\alpha\rangle$ 的内积，记为 $\langle\beta|\alpha\rangle$，是一个复数，且具有如下性质：

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^*$$

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geqslant 0$$

称两个右矢 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 是正交的，若 $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$

给定一个非零的右矢 $|\alpha\rangle$，可以构造出一个归一的右矢：

$$|\tilde{\alpha}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}} |\alpha\rangle$$

它具有如下性质：

$$\langle\tilde{\alpha}|\tilde{\alpha}\rangle = 1$$

算符从左边作用于一个右矢，结果得到一个右矢

算符从右边作用于一个左矢，结果得到一个左矢

算符的厄米共轭

算符 X 的厄米共轭，记为 $X^\dagger$，定义为：

$$X\left|\alpha\right\rangle \overset{\text{DC}}{\leftrightarrow} \left\langle\alpha\right| X^\dagger$$

称一个算符 X 为厄米算符，若 $X = X^\dagger$

注意，

$$(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$$

这是因为，一方面：

$$\begin{aligned} XY\left|\alpha\right\rangle &= X(Y\left|\alpha\right\rangle) \\ &\overset{\text{DC}}{\leftrightarrow} \left\langle\alpha\right| Y^\dagger X^\dagger \end{aligned}$$

另一方面：

$$\begin{aligned} XY\left|\alpha\right\rangle &= (XY)\left|\alpha\right\rangle \\ &\overset{\text{DC}}{\leftrightarrow} \left\langle\alpha\right| (XY)^\dagger \end{aligned}$$

r
由“从右到左矢的对应的唯一性”可知：

$$(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$$

ps：有一种更优越的记号，证明也全是等号，不存在 $\overset{\text{DC}}{\leftrightarrow}$ 这样的抽象符号

将取与右矢 $\left|\alpha\right\rangle$ 对偶的左矢 $\left\langle\alpha\right|$ 的操作记为 L，即：

$$\mathrm{L}\{\left|\alpha\right\rangle\} \equiv \left\langle\alpha\right|$$

利用上面的记号，$X^\dagger$ 的定义可以写为：

$$\mathrm{L}\{X\left|\alpha\right\rangle\} = \left\langle\alpha\right| X^\dagger$$

或者更一般地写为：

$$\mathrm{L}\{X\left|\alpha\right\rangle\} = \mathrm{L}\{\left|\alpha\right\rangle\} X^\dagger$$

这种“输入右矢，输出与其对偶的左矢”的操作是一一对应的。

一方面，

$$
\begin{aligned}
\mathrm{L}\{XY\left|\alpha\right\rangle\} &= \mathrm{L}\{X(Y\left|\alpha\right\rangle)\} \\
&= \mathrm{L}\{Y\left|\alpha\right\rangle\}X^\dagger \\
&= \mathrm{L}\{\left|\alpha\right\rangle\}Y^\dagger X^\dagger \\
&= \left\langle\alpha\right| Y^\dagger X^\dagger
\end{aligned}
$$

另一方面，

$$
\begin{aligned}
\mathrm{L}\{XY\left|\alpha\right\rangle\} &= \mathrm{L}\{(XY)\left|\alpha\right\rangle\} \\
&= \mathrm{L}\{\left|\alpha\right\rangle\}(XY)^\dagger \\
&= \left\langle\alpha\right| (XY)^\dagger
\end{aligned}
$$

由“一一对应”，得：

$$
(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger
$$

一个右矢 $\left|\beta\right\rangle$ 与一个左矢 $\left\langle\alpha\right|$ 的外积，记为 $\left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha\right|$，是一个算符

结合公理：算符之间的乘法运算是可结合的

比如：

$$
(\left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha\right|)\left|\gamma\right\rangle = \left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha|\gamma\right\rangle
$$

若：

$$
X = \left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha\right|
$$

则：

$$
X^\dagger = \left|\alpha\right\rangle\left\langle\beta\right|
$$

证明：

设 $\left|\gamma\right\rangle$ 是任意右矢，则：

$$
\begin{aligned}
X\left|\gamma\right\rangle &\equiv (\left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha\right|)\left|\gamma\right\rangle \\
&= \left|\beta\right\rangle\left\langle\alpha|\gamma\right\rangle \\
&= \left\langle\alpha|\gamma\right\rangle\left|\beta\right\rangle \\
&\overset{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \left\langle\alpha|\gamma\right\rangle^*\left\langle\beta\right| \\
&= \left\langle\gamma|\alpha\right\rangle\left\langle\beta\right| \\
&= \left\langle\gamma\right|(\left|\alpha\right\rangle\left\langle\beta\right|)
\end{aligned}
$$

另一方面，由算符的厄米共轭的定义：

$$X|\gamma\rangle \overset{\mathrm{DC}}{\leftrightarrow} \langle\gamma| X^\dagger$$

对比可得：

$$X^\dagger = |\alpha\rangle\langle\beta|$$

由结合公理，有：

$$\langle\beta|(X|\alpha\rangle) = (\langle\beta|X)|\alpha\rangle$$

于是可以用更紧密的符号 $\langle\beta|X|\alpha\rangle$ 来表示上面等式的任意一边

注意到：

$$\begin{aligned}\langle\beta|X|\alpha\rangle &= \langle\beta|(X|\alpha\rangle) \\ &= \{(\langle\alpha|X^\dagger)|\beta\rangle\}^* \\ &= \langle\alpha|X^\dagger|\beta\rangle^*\end{aligned}$$

特别地，若 X 是厄米的，即 $X^\dagger = X$，则有：

$$\langle\beta|X|\alpha\rangle = \langle\alpha|X|\beta\rangle^*$$

定理：厄米算符 A 的本征值均为实数，A 的相应于不同本征值的本征矢是正交的。

证明：

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle \tag{1}$$

$$A|a''\rangle = a''|a''\rangle \tag{2}$$

(2) 两边同时取厄米共轭：

$$\langle a''|A^\dagger = a''^*\langle a''| \tag{3}$$

A 是厄米的，于是：

$$\langle a''|A = a''^*\langle a''| \tag{4}$$

(1) 左乘 $\langle a''|$：

$$\langle a''|A|a'\rangle = a'\langle a''|a'\rangle \tag{5}$$

(4) 右乘 $|a'\rangle$：

$$\langle a''|A|a'\rangle = a''^* \langle a''|a'\rangle \tag{6}$$

(5)(6) 作差得：

$$(a' - a''^*) \langle a''|a'\rangle = 0$$

若 $a' = a''$，则有：

$$a' = a'^*$$

这就是说，厄米算符的本征值为实数

若 $a' \neq a''$，则有：

$$\langle a''|a'\rangle = 0$$

这就是说，厄米算符的属于不同本征值的本征态正交

通常把 $|a'\rangle$ 正交化，即：

$$\langle a''|a'\rangle = \delta_{a''a'}$$

这样 $\{|a'\rangle\}$ 就构成一个标准正交集

本征右矢作为基右矢

在 A 的本征右矢张成的右矢空间，给定一个任意右矢 $|\alpha\rangle$，设其可展开如下：

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle$$

其中，展开系数为：

$$c_{a'} = \langle a'|\alpha\rangle$$

于是：

$$\begin{aligned}
|\alpha\rangle &= \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle |a'\rangle \\
&= \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \\
&= \sum_{a'} (|a'\rangle \langle a'|) |\alpha\rangle \\
&= \left(\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\right) |\alpha\rangle
\end{aligned}$$

前后对比，可得：

$$\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| = \mathbf{1}$$

上式称为完备性关系或封闭性

比如：

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\alpha| \mathbf{1} |\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha| \left(\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| \right) |\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha| \left(\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \right) \\
&= \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^2
\end{aligned}$$

$|a'\rangle \langle a'|$ 是一个算符，令其作用在 $|\alpha\rangle$ 上：

$$\begin{aligned}
(|a'\rangle \langle a'|) |\alpha\rangle &= |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \\
&= c_{a'} |a'\rangle
\end{aligned}$$

上式表明，$|a'\rangle \langle a'|$ 作用在 $|\alpha\rangle$ 上，挑选出了“平行” $|a'\rangle$ 的部分，所以把算符 $|a'\rangle \langle a'|$ 称为沿着基右矢 $|a'\rangle$ 的投影算符，用 $\Lambda_{a'}$ 表示

$$\Lambda_{a'} \equiv |a'\rangle \langle a'|$$

于是完备性关系可以写为：

$$\sum_{a'} \Lambda_{a'} = \mathbf{1}$$

矩阵表示

在规定了基右矢之后，就可以把一个算符 X 表示为一个方矩阵

$$\begin{aligned}
X &= \mathbf{1} X \mathbf{1} \\
&= \left(\sum_{a''} |a''\rangle \langle a''| \right) X \left(\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| \right) \\
&= \sum_{a''} \sum_{a'} |a''\rangle \langle a''|X|a'\rangle \langle a'|
\end{aligned}$$

若右矢空间的维数为 N，则共有 N^2 个形式为 $\langle a''|X|a'\rangle$

我们可以把它们排列成一个 $N\times N$ 的方阵，使它们的列指标呈现如下形式：

$$\langle \underset{\text{行}}{a''}|X|\underset{\text{列}}{a'}\rangle$$

具体写起来就是：

$$X \doteq \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|X|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(1)}|X|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \langle a^{(2)}|X|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(2)}|X|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

其中，$\doteq$ 的意思是“（算符）的矩阵表示为”

一方面，我们有：

$$\langle a''|X|a'\rangle = \langle a'|X^\dagger|a''\rangle^*$$

若算符 B 是厄米的，则有：

$$\langle a''|B|a'\rangle = \langle a'|B|a''\rangle^*$$

若有算符关系式：

$$Z = XY$$

则：

$$\begin{aligned} \langle a''|Z|a'\rangle &= \langle a''|XY|a'\rangle \\ &= \langle a''|X\mathbf{1}Y|a'\rangle \\ &= \langle a''|X\left(\sum_{a'''}|a'''\rangle\langle a'''|\right)Y|a'\rangle \\ &= \langle a''|\sum_{a'''}\left(X|a'''\rangle\langle a'''|Y\right)|a'\rangle \\ &= \sum_{a'''}\langle a''|X|a'''\rangle\langle a'''|Y|a'\rangle \end{aligned}$$

考察右矢的关系式：

$$|\gamma\rangle = X|\alpha\rangle$$

$|\gamma\rangle$ 的展开系数可以通过用 $\langle a'|$ 左乘得到：

$$
\begin{aligned}
\langle a'|\gamma\rangle &= \langle a'|X|\alpha\rangle \\
&= \sum_{a''} \langle a'|X|a''\rangle \langle a''|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

而 $|\alpha\rangle$ 和 $|\gamma\rangle$ 的系数的矩阵表示为：

$$
|\alpha\rangle \doteq \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\alpha\rangle \\ \langle a^{(2)}|\alpha\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\gamma\rangle \doteq \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\gamma\rangle \\ \langle a^{(2)}|\gamma\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}
$$

左矢的矩阵表示：

$$
\begin{aligned}
\langle\gamma| &\doteq \begin{pmatrix} \langle\gamma|a^{(1)}\rangle & \langle\gamma|a^{(2)}\rangle \cdots \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\gamma\rangle^* & \langle a^{(2)}|\gamma\rangle^* \cdots \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

内积可以写为：

$$
\begin{aligned}
\langle\beta|\alpha\rangle &= \sum_{a'} \langle\beta|a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \\
&= \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\beta\rangle^* & \langle a^{(2)}|\beta\rangle^* \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\alpha\rangle \\ \langle a^{(2)}|\alpha\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

$|\beta\rangle\langle\alpha|$ 的矩阵表示为：

$$
\begin{aligned}
|\beta\rangle\langle\alpha| &\doteq \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|(|\beta\rangle\langle\alpha|)|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(1)}|(|\beta\rangle\langle\alpha|)|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \langle a^{(2)}|(|\beta\rangle\langle\alpha|)|a^{(1)}\rangle & \langle a^{(2)}|(|\beta\rangle\langle\alpha|)|a^{(2)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \langle a^{(1)}|\beta\rangle \langle a^{(1)}|\alpha\rangle^* & \langle a^{(1)}|\beta\rangle \langle a^{(2)}|\alpha\rangle^* & \cdots \\ \langle a^{(2)}|\beta\rangle \langle a^{(1)}|\alpha\rangle^* & \langle a^{(2)}|\beta\rangle \langle a^{(2)}|\alpha\rangle^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

若将可观测量 A 的本征右矢作为基右矢，首先有：

$$
A = \sum_{a''} \sum_{a'} |a''\rangle \langle a''|A|a'\rangle \langle a'|
$$

注意到：

$$
\begin{aligned}
\langle a''|A|a'\rangle &= \langle a'|A|a'\rangle\, \delta_{a'a''} \\
&= \langle a|\,(a'\,|a'\rangle)\delta_{a'a''} \\
&= a'\delta_{a'a''}
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\begin{aligned}
A &= \sum_{a''}\sum_{a'} |a''\rangle\, \langle a''|A|a'\rangle\, \langle a'| \\
&= \sum_{a'}\sum_{a''} |a''\rangle\, a'\delta_{a'a''}\, \langle a'| \\
&= \sum_{a'} a'\, |a'\rangle\, \langle a'| \\
&= \sum_{a'} a'\Lambda_{a'}
\end{aligned}
$$

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

基右矢为 $|S_z;\pm\rangle$，简单起见表示为 $|\pm\rangle$

在 $|\pm\rangle$ 张成的右矢空间中，单位算符为：

$$
\mathbf{1} = (|+\rangle\, \langle +|) + (|-\rangle\, \langle -|)
$$

S_z 算符可写为：

$$
S_z = \frac{\hbar}{2}[(|+\rangle\, \langle +|) - (|-\rangle\, \langle -|)]
$$

本征右矢-本征值关系为：

$$
S_z\, |\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\, |\pm\rangle
$$

定义算符：

$$
S_+ \equiv \hbar\, |+\rangle\, \langle -|\,,\ \ S_- \equiv \hbar\, |-\rangle\, \langle +|
$$

这两个算符都是非厄米算符

在特定的自旋 $\frac{1}{2}$ 系统中，有：

$$
|+\rangle \doteq \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ \ |-\rangle \doteq \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}
$$

$$S_z \doteq \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\ \ S_+ \doteq \hbar\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix},\ \ S_- \doteq \hbar\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ 本征解

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}\cdot\vec{n} &= \sin\theta\cos\varphi\sigma_x + \sin\theta\sin\varphi\sigma_y + \cos\theta\sigma_z\\ &\overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta\end{bmatrix}\end{aligned}$$

本征解：

$$\begin{vmatrix}\cos\theta-\lambda & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta-\lambda\end{vmatrix}=0$$

解得本征值：

$$\lambda = \pm 1$$

将本征值依次代回：

$$\begin{bmatrix}\cos\theta-1 & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c_1\\ c_2\end{bmatrix}=0$$

解得归一化的本征向量：

$$c_1 = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}},\ \ c_2 = \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}$$

$$\begin{bmatrix}\cos\theta+1 & \sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ \sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta+1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c_1\\ c_2\end{bmatrix}=0$$

解得归一化的本征向量：

$$c_1 = -\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}},\ \ c_2 = \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}$$

综上，算符 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ 的本征解为：

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},+\right\rangle = 1\cdot\left|\vec{n},+\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},+\right\rangle \overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\end{bmatrix}$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})\left|\vec{n},-\right\rangle = -1\cdot\left|\vec{n},-\right\rangle,\ \ \left|\vec{n},-\right\rangle \overset{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\\ \cos\frac{\theta}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\varphi}{2}}\end{bmatrix}$$

自旋轨道耦合

设原子核原子序数为 Z

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H' = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{r^3}$$

力学量完全集：

$$\{H_0, J^2, L^2, S^2\}$$

$$\{H', J^2, L^2, S^2\}$$

能量一阶修正：

$$E_n^{(1)} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{Z^2\hbar^2}{2ma_0^2n^2} + \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

特别地，对于氢原子，$Z = 1$，

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2n^2} + \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 a_0^3}\frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

塞曼效应

正常塞曼效应

考虑氢原子放置在均匀外磁场中，磁场很强，可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量：

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H_1 = \frac{eB}{2m_e}(L_z + 2S_z)$$

力学量完全集：

$$\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$$

r 老师讲义：

$$\boxed{E = E_{nl}^{(0)} + (m \pm 1)\mu_B B}$$

其中，$\mu_B \equiv \dfrac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子；$\pm$ 中的 $+$ 对应 $S_z = \hbar/2$ 的电子，$\pm$ 中的 $-$ 对应 $S_z = -\hbar/2$ 的电子。

或者：

$$\boxed{E_{nlm,1/2} = E_{nl}^{(0)} + (m+1)\mu_B B}$$

$$\boxed{E_{nlm,-1/2} = E_{nl}^{(0)} + (m-1)\mu_B B}$$

1s，$n=1, l=0, m=0$，对于 $S_z = \hbar/2$ 的电子，

$$E_{000,1/2} = E_{00}^{(0)} + \mu_B B$$

即能级在原来的基础上上升了 $\mu_B B$

1s，$n=1, l=0, m=0$，对于 $S_z = -\hbar/2$ 的电子，

$$E_{000,-1/2} = E_{00}^{(0)} - \mu_B B$$

即能级在原来的基础上下降了 $\mu_B B$

2p，$n=2, l=1, m=-1,0,1$，对于 $S_z = \hbar/2$ 的电子，

$$E_{2,1,-1,1/2} = E_{21}^{(0)}$$

$$E_{2,1,0,1/2} = E_{21}^{(0)} + \mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2} = E_{21}^{(0)} + 2\mu_B B$$

2p，$n=2, l=1, m=-1,0,1$，对于 $S_z = -\hbar/2$ 的电子，

$$E_{2,1,-1,-1/2} = E_{21}^{(0)} - 2\mu_B B$$

$$E_{2,1,0,1/2} = E_{21}^{(0)} - \mu_B B$$

$$E_{2,1,1,1/2}=E_{21}^{(0)}$$

对于 $2p$ 自旋向上的电子，能级一分为三，对于 $2p$ 自旋向下的电子也是这样。

考虑到跃迁选择定则，可能的跃迁要满足：

$$\Delta l=\pm 1,\ \ \Delta m=0,\pm 1,\ \ \Delta S_z=0$$

可以根据能级和跃迁选择定则画出谱线。

j 老师 ppt：

$$\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\frac{eB}{2m_e}\left(m_j\hbar+\langle l,\frac{1}{2},j,m_j|S_z|l,\frac{1}{2},j,m_j\rangle\right)$$

$$\langle l,\frac{1}{2},j,m_j|S_z|l,\frac{1}{2},j,m_j\rangle=\pm\frac{m_j\hbar}{2l+1}$$

$$\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\frac{eB}{2m_e}\cdot m_j\hbar\left(1\pm\frac{1}{2l+1}\right)=\mu_B B m_j\left[1\pm\frac{1}{2l+1}\right]$$

其中，玻尔磁子 $\mu_B\equiv\dfrac{e\hbar}{2m_e}$

$$\boxed{\Delta E_{l,1/2,j,m_j}=\mu_B B m_j\left[1\pm\frac{1}{2l+1}\right]}$$

反常塞曼效应

氢原子置于弱磁场中，不可以忽略自旋轨道耦合能。

哈密顿量：

$$H=H_0+H'$$

$$H_0=\frac{p^2}{2m}+V(r)+\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

$$\xi(r)=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2}\cdot\frac{1}{r^3}$$

H_0 中包含了自旋轨道耦合能，$H*0$ 的本征值和量子数 nlj 有关，与 m_j 无关，可以记为 $E*nlj^{(0)}$，能级简并度 $(2j+1)$

$$H'=\frac{eB}{2m_e}(L_z+2S_z)$$

$$E^{(1)}_{nljm_j} = g m_j B \mu_B$$

其中，朗德因子：

$$g = \begin{cases} 1 + \dfrac{1}{2j} & , \quad j = l + \dfrac{1}{2} \\ 1 - \dfrac{1}{2(j+1)} & , \quad j = l - \dfrac{1}{2} \end{cases}$$

跃迁选择定则：

$$\Delta l = \pm 1, \ \ \Delta j = 0, \pm 1, \ \ \Delta m_j = 0, \pm 1$$

$3\mathrm{s}_{1/2}$，$n = 3, l = 0, j = 1/2$，$g = 1 + 1/(2j) = 2$，$m_j = -1/2, 1/2$，

$$E^{(1)}_{3,0,1/2,-1/2} = -B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,0,1/2,1/2} = B\mu_B$$

对于 3p 能级，$n = 3, l = 1$，j 分为两支，$j = l + 1/2 = 3/2$ 支记为 $3\mathrm{p}_{3/2}$；$j = l - 1/2 = 1/2$ 支记为 3p_1/2

$3\mathrm{p}_{1/2}$，$n = 3, l = 1, j = 1/2$，对应 $j = l - 1/2$ 支，朗德因子 $g = 1 - 1/2(j+1) = 2/3$，$m_j = -1/2, 1/2$

$$E^{(1)}_{3,1,1/2,-1/2} = -\frac{1}{3} B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,1/2,1/2} = \frac{1}{3} B\mu_B$$

$3\mathrm{p}_{3/2}$，$n = 3, l = 1, j = 3/2$，对应 $j = l + 1/2$ 支，朗德因子 $g = 1 + 1/(2j) = 4/3$，$m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,-3/2} = -2B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,-1/2} = -\frac{2}{3} B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,1/2} = \frac{2}{3} B\mu_B$$

$$E^{(1)}_{3,1,3/2,3/2} = 2B\mu_B$$

结合跃迁选择定则

$$\Delta l=\pm 1,\ \ \Delta j=0,\pm 1,\ \ \Delta m_j=0,\pm 1$$

可画出能级图：

Stark 效应

角动量理论

分离表象力学量完全集：

$$\{L^2,S^2,L_z,S_z,J_z\}$$

$$\begin{cases}L^2\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=l(l+1)\hbar^2\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}\\ S^2\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=s(s+1)\hbar^2\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}\\ L_z\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=m_l\hbar\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}\\ S_z\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=m_s\hbar\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}\\ J_z\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=(L_z+S_z)\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=(m_l+m_s)\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}=m_j\hbar\psi^{(1)}_{lsm_lm_s}\end{cases}$$

$m_j=m_l+m_s$

耦合表象力学量完全集：

$$\{L^2,S^2,J^2,J_z\}$$

$$\begin{cases}L^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}=l(l+1)\hbar^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}\\ S^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}=s(s+1)\hbar^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}\\ J^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}=j(j+1)\hbar^2\psi^{(2)}_{lsjm_j}\\ J_z\psi^{(2)}_{lsjm_j}=m_j\hbar\psi^{(2)}_{lsjm_j}\end{cases}$$

对于氢原子，核外电子 $s=1/2,m_s=\pm 1/2$

分离表象本征波函数：

$$\psi^{(1)}_{l,1/2,m_l,\pm 1/2}=Y_{lm_l}\chi_\pm$$

分离表象本征波函数 $\psi*l,1/2,m_l,\pm 1/2^{(1)}$ 与耦合表象本征波函数 $\psi*lsjm_j{}^{(2)}$ 的关系：

幺正变换（Unitary Transformation）

幺正算符

若算符 U 满足：

$$UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

则称 U 为幺正算符。

右矢、左矢和算符的幺正变换

设 U 是幺正算符，则 U 对左矢、右矢和算符的的幺正变换分别定义为：

$$|\psi\rangle \to |\psi'\rangle = U\,|\psi\rangle$$

$$\langle\psi| \to \langle\psi'| = U^\dagger\,\langle\psi|$$

$$A \to A' = UAU^\dagger$$

幺正变换的性质

保映射关系

设算符 A 作用于态矢 $|\psi\rangle$ 得到态矢 φ：

$$A\,|\psi\rangle = |\varphi\rangle$$

设幺正算符 U 对 $|\psi\rangle\,, |\varphi\rangle\,, A$ 的幺正变换分别为：

$$|\psi'\rangle = U\,|\psi\rangle\,,\quad |\varphi'\rangle = U\,|\varphi\rangle\,,\quad A' = UAU^\dagger$$

则：

$$A'\,|\psi'\rangle = |\varphi'\rangle$$

证明：

$$A'\,|\psi'\rangle = UAU^\dagger U\,|\psi\rangle = UA\,|\psi\rangle = U\,|\varphi\rangle = |\varphi'\rangle$$

保内积性

设：

$$U : |\alpha\rangle \to |\alpha'\rangle = U\,|\alpha\rangle$$

$$U:|\beta\rangle \rightarrow |\beta'\rangle = U|\beta\rangle$$

则 $\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ 都有：

$$\langle\alpha'|\beta'\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle$$

证明：

$$\langle\alpha' \mid \beta'\rangle = \langle\alpha|U^\dagger U|\beta\rangle = \langle\alpha|I|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle$$

算符的幺正变换

给定一个幺正算符 U，算符 A 的幺正变换 A' 定义为：

$$A \rightarrow A' = UAU^\dagger$$

本征值不变

设算符 A 的本征方程为

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

则：

$$A'|\psi'\rangle = \lambda|\psi'\rangle$$

其中，

$$A' = UAU^\dagger, \quad |\psi'\rangle = U|\psi\rangle, \quad UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

证明：

$$A'|\psi'\rangle = UAU^\dagger U|\psi\rangle = UA|\psi\rangle = \lambda U|\psi\rangle = \lambda|\psi'\rangle$$

矩阵元不变

设态矢 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 和算符 A 的幺正变换分别为：

$$|\alpha'\rangle = U|\alpha\rangle, \quad |\beta'\rangle = U|\beta\rangle, \quad A' = UAU^\dagger, \quad UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

则：

$$\langle\alpha'|A'|\beta'\rangle = \langle\alpha|A|\beta\rangle$$

证明：

$$\langle\alpha'|A'|\beta'\rangle = \langle\alpha|U^\dagger UAU^\dagger U|\beta\rangle = \langle\alpha|A|\beta\rangle$$

对易关系不变

设算符 A, B 满足对易关系

$$[A, B] = C$$

则：

$$[A', B'] = C'$$

其中，

$$A' = UAU^\dagger, \quad B' = UBU^\dagger, \quad C' = UCU^\dagger, \quad UU^\dagger = U^\dagger U = I$$

证明：

$$[A', B'] = \left[UAU^\dagger, UBU^\dagger\right] = U\,[A, B]\,U^\dagger = UCU^\dagger = C'$$

算符厄米性不变

若 A 是厄米算符，即

$$A^\dagger = A$$

则 $A' = UAU^\dagger$ 也是厄米算符。其中 $UU^\dagger = U^\dagger U = I$

证明：

$$(A')^\dagger = \left(UAU^\dagger\right)^\dagger = UA^\dagger U^\dagger = UAU^\dagger = A'$$

无穷小幺正变换

考虑：

$$U_\varepsilon(G) = 1 + \mathrm{i}\varepsilon G$$

其中，ε 是无穷小实参数，G 称为无穷小变换的生成元。

若 G 是厄米算符，则 $U_\varepsilon(G)$ 是幺正算符。

证明：

$$U_\varepsilon(G)U_\varepsilon^\dagger(G) = (1 + \mathrm{i}\varepsilon G)\left(1 - \mathrm{i}\varepsilon G^\dagger\right) = (1 + \mathrm{i}\varepsilon G)\,(1 - \mathrm{i}\varepsilon G) = 1 + \varepsilon^2 G^2 \approx 1$$

算符的无穷小幺正变换：

$$A' = U_\varepsilon(G) A U_\varepsilon^\dagger(G) = (1 + \mathrm{i}\varepsilon G)\, A\, (1 - \mathrm{i}\varepsilon G) \approx A + \mathrm{i}\varepsilon\, [G, A]$$

若算符 A 与无穷小幺正变换的生成元 G 对易，则 A 在无穷小幺正变换下不变。

有限幺正变换

通过一连串的无穷小幺正变换可以构造有限幺正变换。

设 α 是有限大参数，$\varepsilon = \alpha/N$，其中 N 为正整数。当 $N \to \infty$ 时，ε 是无穷小参数。

以算符 G 为生成元，依赖于有限大参数 α 的有限幺正变换算符构造如下：

$$U_\alpha(G) \equiv \lim_{N\to\infty} \prod_{k=1}^{N} \left(1 + \mathrm{i}\frac{\alpha}{N} G\right) = \lim_{N\to\infty} (1 + \mathrm{i}\alpha G/N)^N = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha G}$$

只有当 α 是实数且 G 是厄米算符时 $U_\alpha(G)$ 是幺正算符。

幺正算符 $U_\alpha(G)$ 对算符 A 的有限幺正变换为：

$$\begin{aligned} A' &= U_\alpha(G) A U_\alpha^\dagger(G) \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha G} A \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha G} \\ &= A + \mathrm{i}\alpha G\, [G, A] + \frac{(\mathrm{i}\alpha)^2}{2!}\, [G, [G, A]] + \cdots \end{aligned}$$

测量、可观测量和不确定性关系

在对可观测量 A 进行测量之前，假设系统可表示为 A 的本征态的某种线性组合：

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'}\, |a'\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle$$

进行测量，系统被“抛进”可观测量 A 的某个本征态 $|a'\rangle$

跳到某个本征态 $|a'\rangle$ 的概率由下式决定：

$$\text{取}a'\text{的概率} = |\langle a'|\alpha\rangle|^2$$

定义 A 对于态 $|\alpha\rangle$ 取的期待值为：

$$\langle A\rangle \equiv \langle \alpha|A|\alpha\rangle$$

有时采用 $\langle A\rangle\_\alpha$

期待值与平均测量值 的只管符号是一致的，因为：

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &\equiv \langle\alpha|A|\alpha\rangle \\ &= \langle\alpha|\mathbf{1}A\mathbf{1}|\alpha\rangle \\ &= \left(\sum_{a''}\langle\alpha|a''\rangle\langle a''|\right)A\left(\sum_{a'}|a'\rangle\langle a'|\alpha\rangle\right) \\ &= \sum_{a'}a'|\langle a'|\alpha\rangle|^2\end{aligned}$$

投影算符

假设 $|\psi\rangle$ 是归一化的右矢，即：

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

考虑由下式定义的算符 P_ψ：

$$\mathrm{P}_\psi \equiv |\psi\rangle\langle\psi|$$

将此算符作用于任一右矢 $|\varphi\rangle$：

$$\mathrm{P}_\psi|\varphi\rangle \equiv |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle$$

P_ψ 是在右矢 $|\psi\rangle$ 上进行“投影”的操作

主要到：

$$\begin{aligned}\mathrm{P}_\psi^2 &\equiv \mathrm{P}_\psi\mathrm{P}_\psi \\ &\equiv (|\psi\rangle\langle\psi|)(|\psi\rangle\langle\psi|) \\ &= |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| \\ &= |\psi\rangle\langle\psi| \\ &= \mathrm{P}_\psi\end{aligned}$$

其中的道理很容易想明白

子空间上的投影算符

假设有 q 个已经归一化且两两正交的右矢 $|\varphi_1\rangle,\cdots,|\varphi_q\rangle$：

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij},\ \ i,j=1,2,\cdots,q$$

这 q 个右矢在 $\mathscr{E}$ 空间中张成的子空间记作 $\mathscr{E}_q$

假设 P_q 是个线性算符，其定义为：

$$\mathrm{P}_q \equiv \sum_{i=1}^{q} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$$

计算 P_q^2：

$$\begin{aligned}
\mathrm{P}_q^2 &\equiv \mathrm{P}_q\mathrm{P}_q \\
&\equiv \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \langle\varphi_j| \\
&= \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q} |\varphi_i\rangle \delta_{ij} \langle\varphi_j| \\
&= \sum_{i=1}^{q} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|
\end{aligned}$$

对任意 $|\psi\rangle \in \mathscr{E}$，有：

$$\mathrm{P}_q |\psi\rangle = \sum_{i=1}^{q} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|\psi\rangle$$

厄米共轭

线性算符对左矢的作用

设 $\langle\varphi|$ 是一个完全确定的左矢，线性算符 A 作用于左矢 $\langle\varphi|$，得到一个新的左矢，记为 $\langle\varphi| A$，其定义为：

$$(\langle\varphi| A) |\psi\rangle = \langle\varphi| (A |\psi\rangle)$$

注意到：

$$\Big[(\lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2|)A\Big] |\psi\rangle = (\lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2|)(A |\psi\rangle)$$

$$=$$

$$\langle\varphi|A|\psi\rangle \equiv (\langle\varphi| A)\psi = \langle\varphi| (A |\varphi\rangle)$$

线性算符 A 的伴随算符 $A^\dagger$

右矢 $\left|\psi\right\rangle$ 对应左矢 $\left\langle\psi\right|$，设线性算符 A 作用于右矢 $\left|\psi\right\rangle$ 后得到右矢 $\left|\psi'\right\rangle$，即：

$$A\left|\psi\right\rangle = \left|\psi'\right\rangle$$

右矢 $\left|\psi'\right\rangle$ 对应的左矢记为 $\left\langle\psi'\right|$，算符 A 的伴随算符，记为 $A^\dagger$，由下式定义：

$$\left\langle\psi\right| A^\dagger = \left\langle\psi'\right|$$

自旋

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

$$\left|+\right\rangle \doteq \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} \equiv \chi_+,\quad \left\langle+\right| \doteq \begin{bmatrix}1 & 0\end{bmatrix} = \chi_+^\dagger$$

$$\left|-\right\rangle \doteq \begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} \equiv \chi_-,\quad \left\langle-\right| \doteq \begin{bmatrix}0 & 1\end{bmatrix} = \chi_-^\dagger$$

对任意一个态右矢，有：

$$\begin{aligned}
\left|\alpha\right\rangle &= \mathbf{1}\left|\alpha\right\rangle \\
&= \left(\left|+\right\rangle\left\langle+\right| + \left|-\right\rangle\left\langle-\right|\right)\left|\alpha\right\rangle \\
&= \left|+\right\rangle\left\langle+|\alpha\right\rangle + \left|-\right\rangle\left\langle-|\alpha\right\rangle \\
&\doteq \begin{bmatrix}\left\langle+|\alpha\right\rangle\\ \left\langle-|\alpha\right\rangle\end{bmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle\alpha\right| &= \left\langle\alpha\right|\mathbf{1} \\
&= \left\langle\alpha\right|\left(\left|+\right\rangle\left\langle+\right| + \left|-\right\rangle\left\langle-\right|\right) \\
&= \left\langle\alpha|+\right\rangle\left\langle+\right| + \left\langle\alpha|-\right\rangle\left\langle-\right| \\
&\doteq \begin{bmatrix}\left\langle\alpha|+\right\rangle\\ \left\langle\alpha|-\right\rangle\end{bmatrix}
\end{aligned}$$

泡利矩阵

$$\sigma_x = \begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix},\quad \sigma_y = \begin{bmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{bmatrix},\quad \sigma_z = \begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$$

泡利矩阵的性质

$$[\sigma_l, \sigma_m] = 2\mathrm{i}\varepsilon_{lmn}\sigma_n$$

$$\{\sigma_l, \sigma_m\} = \sigma_l\sigma_m + \sigma_m\sigma_l = 2\delta_{lm}$$

$$\sigma_l\sigma_m = \mathrm{i}\varepsilon_{lmn}\sigma_n + \delta_{lm}$$

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2\mathrm{i}\vec{\sigma}$$

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = \mathrm{i}$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + \mathrm{i}\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{L})(\vec{\sigma} \cdot \vec{L}) = \vec{L}^2 - \hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$$

$$\sigma_x\sigma_x + \sigma_y\sigma_y + \sigma_z\sigma_z = 3$$

角动量表象

轨道角动量：

$$\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p}$$

$$[L_l, L_m] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{lmn}L_n$$

自旋角动量应有类似关系：

$$[S_l, S_m] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{lmn}S_n$$

总角动量：

$$\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}$$

分量对易关系：

$$[J_l, J_m] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{lmn}J_n$$

$$[J^2, \vec{J}] = \mathbf{0}$$

J^2 和 J_z 对易，设：

$$J^2 \left|\lambda m\right\rangle = \lambda\hbar^2 \left|\lambda m\right\rangle$$

$$J_z \left|\lambda m\right\rangle = m\hbar \left|\lambda m\right\rangle$$

引入升降算符：

$$J_\pm \equiv J_x \pm \mathrm{i} J_y$$

满足：

$$J_\pm^\dagger = J_\mp$$

$$[J^2, J_\pm] = 0$$

$$[J_z, J_\pm]$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$$

$$J_z J_\pm \left|\lambda m\right\rangle = (m \pm 1)\hbar J_\pm \left|\lambda m\right\rangle$$

$$J^2 J_\pm \left|\lambda m\right\rangle = \lambda\hbar^2 J_\pm \left|\lambda m\right\rangle$$

这就是说，$J\_\pm \left|\lambda\right\rangle$ 也是 J^2, J_z 的共同本征矢

$$J_\pm \left|\lambda m\right\rangle = c_\pm \left|\lambda, m \pm 1\right\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle\lambda m|(J^2 - J_z^2)|\lambda m\rangle = \langle\lambda m|(J_x^2 - J_y^2)|\lambda m\rangle \\ \geqslant 0 \end{aligned}$$

得：

$$(\lambda - m^2)\hbar^2 \geqslant 0$$

全同性粒子

双粒子系统

波函数：

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

满足薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

哈密顿量形式：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

波函数统计诠释：

$|\Psi(\vec{r}\_1,\vec{r}\_2,t)|^2\mathrm{d}^3\vec{r}\_1\mathrm{d}^3\vec{r}\_2$ 表示 t 时刻在 $\vec{r}\_1$ 处的体积元 $\mathrm{d}^3\vec{r}\_1$ 找到粒子 1 同时在 $\vec{r}\_2$ 处的体积元 $\mathrm{d}^3\vec{r}\_2$ 找到粒子 2 的概率。

满足归一化条件：

$$\int|\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)|^2\mathrm{d}^3\vec{r}_1\mathrm{d}^3\vec{r}_2=1$$

分离变量法可得：

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$

空间部分满足定态薛定谔方程：

$$\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\psi+V\psi=E\psi$$

无相互作用粒子

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=\Psi_a(\vec{r}_1,t)\Psi_b(\vec{r}_2,t)$$

上式可以理解为粒子 1 在 a 态，粒子 2 在 b 态

中心势函数

玻色子和费米子

粒子不可分辨，

$$\psi_\pm(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=A[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\pm\psi_b(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1)]$$

$+$，玻色子，满足交换粒子位置的对称性，即 $\psi*+(\vec{r}\_1,\vec{r}\_2)=\psi*+(\vec{r}\_2,\vec{r}\_1)$，具有整数自旋

$-$，费米子，满足交换粒子的反对称性，即 $\psi*-(\vec{r}\_1,\vec{r}\_2)=-\psi*-(\vec{r}\_2,\vec{r}\_1)$，具有半整数自旋

泡利不相容原理：两个全同费米子不能占据相同量子态。

这是因为：

$$\psi_-(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=A[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)-\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)]=0$$

波函数消失

对称性理论

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$$

考虑不依赖于时间的变换 Q

动力学方程不变：

$$Q|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi'\rangle = H|\Psi'\rangle$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}Q|\Psi\rangle = HQ|\Psi\rangle$$

$$Q^{-1}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}Q|\Psi\rangle = Q^{-1}HQ|\Psi\rangle$$

$$\begin{cases}\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = Q^{-1}HQ|\Psi\rangle \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle\end{cases} \Longrightarrow Q^{-1}HQ = H$$

$$Q^{-1}HQ = H \Longrightarrow \boxed{[Q,H] = \mathbf{0}}$$

概率不变：

$$\langle\Psi'|\Psi'\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle \Longrightarrow \boxed{Q^\dagger Q = Q^\dagger Q = \mathbf{1}}$$

> ps：Q 不一定是厄米算符，不能看作某一物理量的算符

设 Q 为连续无穷小变换：

$$Q = 1 + \mathrm{i}\varepsilon F,\ \ \varepsilon \to 0$$

$$Q^\dagger Q = \mathbf{1} \Longrightarrow F = F^\dagger$$

$$[Q,H] = \mathbf{0} \Longrightarrow [F,H] = \mathbf{0}$$

H 称为连续变换 Q 的无穷小算子或产生子。

F 是厄米算符，可以用它来定义一个力学量

F 就是变换 Q 对应的守恒量

总的来说：

$$
\begin{aligned}
\text{体系在变换}Q\text{下具有不变性} &\Longleftrightarrow \text{动力学方程不变,概率不变}\\
&\Longleftrightarrow [Q,H]=\mathbf{0}, Q^\dagger Q=QQ^\dagger=\mathbf{1}\\
&\Longrightarrow Q=1+\mathrm{i}\varepsilon F, [F,H]=\mathbf{0}, F=F^\dagger\\
&\Longleftrightarrow F\text{是个力学量，且是个守恒量}
\end{aligned}
$$

平移对称性

无穷小平移算符：

$$D(\delta x)\left|\psi(x)\right\rangle \equiv \left|\psi(x-\delta x)\right\rangle$$

泰勒展开：

$$
\begin{aligned}
D(\delta x)\left|\psi(x)\right\rangle &= \left|\psi(x-\delta x)\right\rangle\\
&= \left|\psi(x)\right\rangle - \delta x\frac{\partial}{\partial x}\left|\psi(x)\right\rangle + \cdots\\
&= \exp(-\delta x\frac{\partial}{\partial x})\left|\psi(x)\right\rangle\\
&= \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta x p_x)\left|\psi(x)\right\rangle
\end{aligned}
$$

其中，$p_x \equiv -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 是空间平移的产生子

平移算符：

$$D(\delta x)=\exp(-\mathrm{i}\delta x p_x/\hbar)$$

推广到三维：

$$\vec{r}\to\vec{r}'=\vec{r}+\delta\vec{r}$$

平移算符：

$$D(\delta\vec{r})=\exp(-\mathrm{i}\delta\vec{r}\cdot\vec{p}/\hbar)$$

产生子为 $\vec{p}\equiv -\mathrm{i}\hbar\nabla$

产生子满足 $[\vec{p},H]=\mathbf{0}$，即动量守恒

旋转对称性

时间反演对称性

二能级系统

$$H_0\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$H_0\psi_2 = E_2\psi_2$$

$$(H_0+H_1)\psi_E = E\psi_E$$

$$\psi_E = \langle 1|E\rangle\,\psi_1 + \langle 2|E\rangle\,\psi_2$$

本征方程矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} E_1+\langle\psi_1|H_1|\psi_1\rangle - E & \langle\psi_1|H_1|\psi_2\rangle \\ \langle\psi_2|H_1|\psi_1\rangle & E_2+\langle\psi_2|H|\psi_2\rangle - E \end{bmatrix}\begin{bmatrix}\langle 1|\psi_E\rangle \\ \langle 2|\psi_E\rangle\end{bmatrix} = 0$$

$$(E_1+e_{11}-E)(E_2+e_{22}-E)-e_{12}e_{21}=0$$

$$
E

$$

定态微扰论

非简并态微扰论

设不含时微扰哈密顿量 H 可被分解为：

$$H = H_0 + \lambda V$$

其中，λV 是微扰项，

已知 H_0 的本征方程为：

$$H_0\,|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(0)}\rangle$$

想要求解完整哈密顿量的本征方程：

$$(H_0+\lambda V)\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle$$

设完整哈密顿量的本征态 $\left|\psi_n\right\rangle$ 可展开为：

$$\begin{aligned}\left|\psi_n\right\rangle &= \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\lambda^0+\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle\lambda^1+\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle\lambda^2+\cdots\\&=\sum_{i=0}^{\infty}\left|\psi_n^{(i)}\right\rangle\lambda^i\end{aligned}$$

设完整哈密顿量的本征能级 E_n 可展开为：

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)}\lambda^0+E_n^{(1)}\lambda^1+E_n^{(2)}\lambda^2+\cdots\\&=\sum_{i=0}^{\infty}E_n^{(i)}\lambda^i\end{aligned}$$

代入完整哈密顿量的本征方程：

$$(H_0+\lambda V)\left(\sum_{i=0}^{\infty}\left|\psi_n^{(i)}\right\rangle\lambda^i\right)=\left(\sum_{i=0}^{\infty}E_n^{(i)}\lambda^i\right)\left(\sum_{i=0}^{\infty}\left|\psi_n^{(i)}\right\rangle\lambda^i\right)$$

λ 的各幂次：

$$

$$

能量近似：

$$\boxed{E_n=E_n^{(0)}+\langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle+\sum_{k\neq n}\frac{|\left\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\right\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}}$$

能量一级近似：

$$E_n^{(1)}=\langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle$$

能量二级近似：

$$E_n^{(2)}=\sum_{k\neq n}\frac{|\left\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\right\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$$

波函数近似：

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle$$

简并态微扰论

若 $H = H*0 + V$，其中 V 是微扰，且 H_0 的能级 $E_n^{(0)}$ 和简并本征态 $|\psi*ni^{(0)}\rangle$ 已知，则 E_n 的一阶修正 $E_n^{(1)}$ 可以这样求：

$|\psi*ni^{(0)}\rangle$ 构成 $E_n^{(0)}$ 的本征子空间，算出 V 在此表象下的矩阵元 $\langle\psi*ni^{(0)}|V|\psi\_nj^{(0)}\rangle$，写出 V 本征方程的矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} \langle\psi_{n1}^{(0)}|V|\psi_{n1}^{(0)}\rangle & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \end{bmatrix} = E_n^{(1)} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

从中可以解出能级一阶修正。

Stark 效应

考虑处于匀强电场中的氢原子，取 z 轴正方向为匀强电场 $\mathscr{E}$ 的方向，不考虑自旋耦合能。

哈密顿量：

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H_1 = -\mathscr{E}\vec{e}_z \cdot (-e\vec{r}) = e\mathscr{E}r\cos\theta = e\mathscr{E}z$$

视 H_1 为微扰，

H_0 本征解：$E*nlm^{(0)}$，$\psi*nlm^{(0)} = R*nl(r)Y*lm(\theta,\varphi)$

H_0 基态无简并，非简并微扰，

基态能量一级修正：

$$E_1^{(1)} = \langle 100|H'|100\rangle = 0$$

基态能量二级修正：

$$E_1^{(2)} = \sum_{nlm\neq 1,0,0} \frac{|e\mathcal{E}\langle n,l,m|r\cos\theta|1,0,0\rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}} < 0$$

可见，加上电场后，基态能量降低。

若不考虑自旋，在不加电场时，第一激发态能级 $E*2^{(0)}$ 有四重简并，对应波函数为 $\psi*200^{(0)}, \psi*210^{(0)}, \psi*211^{(0)}, \psi\_21-1^{(0)}$

加入电场后，能量一级修正由下面的行列式给出：

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解得第一激发态的能量一级修正：

$$\Delta E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0，\ 0，\ 0$$

简并部分消除。

$$E_2^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0 \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

$$E_2^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0 \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

$$E_2^{(1)} = 0 \longleftrightarrow \psi_{211}，\ \psi_{21-1}$$

变分法

变分原理

若 $|\psi_n\rangle$ 满足定态薛定谔方程，即

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

则 $|\psi_n\rangle$ 态下体系能量期望值取极值，即

$$\delta\bar{H}[\psi]\Big|_{\psi=\psi_n} = 0$$

其中，δ 是变分算符，

$$\bar{H}[\psi]=\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

由变分原理近似求体系本征能量

设尝试态矢为

$$|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle$$

其中，

可以计算尝试态矢下体系的能量期望值：

$$\bar{H}(c_1,c_2,\cdots)=\frac{\langle\phi(c_1,c_2,\cdots)|H|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle}{\langle\phi(c_1,c_2,\cdots)|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle}$$

设参数 $c_1,c_2,\cdots$ 有小变化 $\delta c_1,\delta c_2,\cdots$，因此导致 ϕ 有小变化 $\delta\phi$，接着导致哈密顿量期望值有小变化 $\delta\bar{H}$

若尝试态矢 $|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle$ 恰好与 H 算符的本征态矢形式一致，则变分原理告诉我们，$\delta\bar{H}=0$，即 $\sum_i\frac{\partial\bar{H}}{\partial c_i}\delta c_i=0$，由于 $\delta c_1,\delta c_2,\cdots$ 相互独立，于是得到 $\frac{\partial\bar{H}}{\partial c_i}=0,\ \ i=1,2,\cdots$ 由此可以解出参数 $c_1,c_2,\cdots$，于是可以得到本征函数，于是可以得到本征能量

然而，若尝试态矢 $|\phi(c_1,c_2,\cdots)\rangle$ 与 H 算符的本征态矢形式不一致，那么 $\delta\bar{H}=0$ 给出的 $c_1,c_2,\cdots$ 只能给出近似的本征态和近似的本征能级。

变分法求氢原子基态能量

试探波函数取为 $\psi=\mathrm{e}^{-\lambda r^2},\ \ \lambda>0$

体系哈密顿算符：

$$\begin{aligned}H&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\end{aligned}$$

计算体系在试探波函数下能量平均值：

$$
\begin{aligned}
\bar{H} &= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \\
&= \frac{3}{2}a_0e^2\lambda - 2\sqrt{2}e^2(\frac{\lambda}{\pi})^{1/2}
\end{aligned}
$$

其中，$a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2}$ 是波尔半径

$$
\frac{\mathrm{d}\bar{H}}{\mathrm{d}\lambda} = 0 \Longrightarrow \lambda = \frac{8}{9\pi}\cdot\frac{1}{a_0^2}
$$

基态能量近似：

$$
E_0 = -\frac{4}{3\pi}\frac{e^2}{a_0}
$$

氦原子

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

试探波函数取为：

$$
\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\exp(-\frac{Z|r_1 + r_2|}{a_0})
$$

$$
H = H_1(Z) + H_2(Z) + V_{ee} + u(Z)
$$

$$
H_{1,2}(Z) = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_{1,2}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}
$$

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

$$
u(Z) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2}\right)
$$

全同粒子

全同粒子不可分辨，因此：

$$
|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)| = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|
$$

$$
c\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1),\ \ |c| = 1
$$

交换算符

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$$

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=c\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

$$P_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

$$P_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=c^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

对比可得：

$$c^2=1$$

两种可能：

$$c=\begin{cases}1,\ \ \text{Bosons} & ,\ \ \psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2),\ \ \text{交换对称}\\ -1,\ \ \text{Fermions} & ,\ \ \psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2),\ \ \text{交换反对称}\end{cases}$$

就是说，全同粒子体系波函数必须满足：

$$\boxed{\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\pm\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)}$$

所有自旋为 $\hbar$ **整数倍**的粒子为玻色子

所有自旋为 $\hbar$ **半整数倍**的粒子为费米子

设

$$H(1,2)\psi(1,2)=E\psi(1,2)$$

两边用交换算符 P_12 作用：

$$H(2,1)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$$

H 满足交换对称性：

$$H(2,1)=H(1,2)$$

可得：

$$H(1,2)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$$

这就是说，对于满足交换对称性的哈密顿量 H，若 $\psi(1,2)$ 是 H 属于本征值 E 的本征态，则 $\psi(2,1)$ 也是属于本征值 E 的本征态。

进一步，若体系是全同粒子体系，则体系的波函数应满足交换对称性（玻色子）或交换反对称性（费米子）。然而， $\psi(1,2)$ 不一定满足交换对称性或交换反对称性，这样的本征态不好，所以重新构造：

对于玻色子系统，构造本征态：

$$\psi_+(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1)$$

对于费米子，构造本征态：

$$\psi(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1)$$

可以验证：

$$\psi_+(2,1) = \psi(2,1) + \psi(1,2) = \psi_+(1,2)$$

这就是说，$\psi\_ + (1,2)$ 满足交换对称性，作为全同玻色子体系的本征态挺好的。

$$\psi_-(2,1) = \psi(2,1) - \psi(1,2) = -\psi(1,2)$$

这就是说，$\psi\_ - (1,2)$ 满足交换反对称性，作为全同费米子体系的本征态挺好的。

例：若不考虑两粒子相互作用，$H(1,2) = H_0(1) + H_0(2)$，求 $H\psi(1,2) = E\psi(1,2)$

解：

设

$$H_0\varphi_n(i) = \varepsilon_n\varphi_n(i),\ \ i = 1,2$$

分离变量法：

$$E = \varepsilon_n\varepsilon_m$$

$$\psi(1,2) = \varphi_n(1)\varphi_m(2)$$

若体系为玻色子体系，为使本征态满足交换对称性，构造：

$$\psi_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(1)\varphi_m(2) + \varphi_n(2)\varphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi*+(1,2)$ 满足交换对称性，也满足 H 的本征方程，于是 $\psi*+(1,2)$ 可作为玻色子体系能量本征态

若体系为费米子体系，为使本征态满足交换反对称性，构造：

$$\psi_-(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_n(1)\varphi_m(2)-\varphi_n(2)\varphi_m(1)]$$

这样构造出来的 $\psi*-(1,2)$ 满足交换反对称性，也满足 H 的本征方程，于是 $\psi*-(1,2)$ 可作为费米子体系能量本征态

若两个粒子全同，$m_1=m_2$，在 $n_1\neq n_2$ 的情况下，能量本征态：

$$\text{Bosons}:\psi_E(x_1,x_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)+\psi_{n_2}(x_1)\psi_{n_1}(x_2)]$$

$$\text{Fermions}:\psi_E(x_1,x_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)-\psi_{n_2}(x_1)\psi_{n_1}(x_2)]$$

当 $n_1=n_2$，

$$\text{Bosons}:\psi_E(x_1,x_2)=\psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)$$

$$\text{Fermions}:\psi_E(x_1,x_2)=0$$

两个玻色子可以处于一个状态，两个费米子不能处于一个状态，这就是泡利不相容原理。

粒子全同，哈密顿算符交换不变：

$$P_{12}H(1,2)=H(2,1)=H(1,2)$$

$$\begin{aligned}[P_{12},H(1,2)]\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)&=P_{12}H(1,2)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-H(1,2)P_{12}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\\&=H(2,1)\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)-H(1,2)\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\\&=0\end{aligned}$$

这说明 P_12 与 $H(1,2)$ 有共同本征态

考虑自旋

粒子状态为 $\psi*n(\vec{r})\chi*m_s$

一般性讨论

考虑任意两个无相互作用全同粒子构成的系统，$H=h(1)+h(2)$，$h(1),h(2)$ 形式相同

$$h\varphi_k=\varepsilon_k\varphi_k$$

$$H\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)=(\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2})\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)$$

量子跃迁

$$H_0\left|\psi_n\right\rangle=E_n\left|\psi_n\right\rangle$$

定态

$$|\psi(t)\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_k}{\hbar}t}\left|\psi_k\right\rangle$$

函数微扰 H'

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

方程解

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

代入方程，内积 $\langle\psi\_k'|$

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

即

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{k'}=\sum_n\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'n}t}H'_{k'n}c_n$$

其中，

$$\omega_{k'n}=\frac{E_{k'}-E_n}{\hbar},\quad H_{k'n}=\left\langle\psi_{k'}\right|H'\left|\psi_n\right\rangle$$

设系统初态为 $|\psi*k\rangle$，考虑 $H'\ll H_0$，或 H' 作用时间不长，导致 $c_k(t)\approx1,c*k'\neq k\approx0$，保留一阶小量，则

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{k'}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'n}t}H'_{k'k}$$

其中，k 是初态，k' 是末态

积分得：

$$c_{k'}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{\tau=0}^{\tau=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kk'}\tau} H'_{k'k}(\tau)\mathrm{d}\tau$$

其中，$H\_k'k$ 称为跃迁矩阵元

$c_{k'}$ 也写为 $c_{k\to k'}$，$|c\_k \to k'|^2$ 称为跃迁几率

$$|c_{k\to k'}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{\tau=0}^{\tau=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{k'k}\tau} H'_{k'k}(\tau)\mathrm{d}\tau\right|^2$$

1）若 $H\_k'k = 0$，称为跃迁禁阻，这是选择定则得来源

2）若初态为 k'，末态为 k，则：

$$\begin{aligned}|c_{k'\to k}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{\tau=0}^{\tau=t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{kk'}\tau} H'_{kk'}(\tau)\mathrm{d}\tau\right|^2 \\ &= |c_{k\to k'}|^2\end{aligned}$$

粒子从 k 到 k' 得跃迁几率等于其逆过程的几率。

绝热定理与 $\mathrm{Berry\ phase}$

量子跃迁发生在体统哈密顿量随时间变化的情况。

两种极端情况

突发过程，瞬间外部参数改变

绝热过程，外部条件变化缓慢

绝热定理

假设 $H(0)$ 到 $H(t)$ 的过程无限缓慢

$$H(t)\psi_n^{(t)} = E_n^{(t)}\psi_n^{(t)}$$

薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = H(t)\psi(t)$$

的解可展开为：

$$\psi(t)=\sum_n c_n(t)\psi_n^{(t)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_n(t)}$$

其中，

$$\theta_n(t)=-\frac{1}{\hbar}\int_{t'=0}^{t'=t}E_n(t')\mathrm{d}t'$$

代入薛定谔方程，

最终得

$$c_m(t)=c_m(0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma_m(t)}$$

其中，

$$\gamma_m(t)=\mathrm{i}\int_{t'=0}^{t'=t}\langle\psi_m^{(t')}|\dot{\psi}_m^{(t')}\rangle\,\mathrm{d}t'$$

γ 为实数

若初态为 $\psi*n^{(0)}$，则 $c_n(0)=1, c*m\neq n(0)=0$，则

$$\psi(t)=\psi_n^{(t)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_n(t)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma_n(t)}$$

θ_n 称为动力学相因子

Berry phase

若初态为 $H(0)$ 得第 n 个本征态 $\psi_n^{(0)}$，绝热过程到 $H(t)$ 时，粒子仍处于 $H(t)$ 的第 n 个本征态 $\psi_n^{(t)}$，但是增加了两个相因子

$H(t)$ 的随时间演化是某些参数 $\vec{R}(t)$ 随时间变化导致

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}_n(t)&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{i}\int_{t'=0}^{t'=t}\langle\psi_m^{(t')}|\dot{\psi}_m^{(t')}\rangle\,\mathrm{d}t'\right]\\&=\mathrm{i}\,\langle\psi_n^{(t)}|\frac{\partial}{\partial t}\psi_n^{(t)}\rangle\\&=\mathrm{i}\,\langle\psi_n^{(t)}|\frac{\partial}{\partial\vec{R}}\psi_n^{(t)}\rangle\cdot\frac{\partial\vec{R}}{\partial t}\end{aligned}$$

积分

$$\gamma_n(t) = \int_{\vec{R}(0)}^{\vec{R}(t)} \langle \psi_n(\vec{R}) | \frac{\partial \psi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \rangle \cdot \mathrm{d}\vec{R}$$

$\vec{R}$ 是一维的情况，此时若系统外参量回到初始情况，$R(t) = R(0)$，则积分恒为零

$\vec{R}$ 是二维的情况，此时若系统外参量回到初始情况，此时积分是个闭合回路积分，可以利用斯托克斯公式：

$$\begin{aligned}\gamma_n(T) &= \mathrm{i} \oint_{\partial S} \langle \psi_n(\vec{R}) | \frac{\partial \psi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \rangle \cdot \mathrm{d}\vec{R} \\ &= \mathrm{i} \iint_S \nabla_{\vec{R}} \times \langle \psi_n(\vec{R}) | \nabla_{\vec{R}} \psi_n(\vec{R}) \rangle \cdot \mathrm{d}\vec{S}\end{aligned}$$

其中，$\mathrm{i}\nabla * \vec{R} \times \langle \psi_n(\vec{R}) | \nabla * \vec{R} \psi_n(\vec{R}) \rangle$ 称为贝里曲率

贝里联络类似矢势，贝里曲率类似磁感应强度，贝里相位类似磁通

二能级系统

$$H_0 = \varepsilon_a \left|\psi_a\right\rangle \left\langle\psi_a\right| + \varepsilon_b \left|\psi_b\right\rangle \left\langle\psi_b\right| = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & a \\ 0 & \varepsilon_b \end{bmatrix}$$

$$V = \begin{bmatrix} 0 & V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi} \\ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & 0 \end{bmatrix}$$

完整哈密顿量：

$$H_0 + V = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \\ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & \varepsilon_b \end{bmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_a - \varepsilon & V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \\ V\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & \varepsilon_b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

本征能量：

$$\varepsilon_+ = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2 + 4V^2}$$

$$\varepsilon_- = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2 + 4V^2}$$

$$E = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2},\ \ \mathit{\Delta} = \frac{1}{2}(\varepsilon_a - \varepsilon_b)$$

$$\varepsilon_+ = E + \Delta\sqrt{1+(\frac{V}{\Delta})^2}$$

$$\varepsilon_+ = E - \Delta\sqrt{1+(\frac{V}{\Delta})^2}$$

混合角：

$$\tan 2\theta = \frac{V}{\Delta},\ \ 0 \leqslant \theta \leqslant \frac{\pi}{4}$$

$$\Omega = \sqrt{\Delta^2 + V^2}$$

$$H \overset{H_0}{=} EI + \Delta \begin{bmatrix} 1 & \tan 2\theta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi} \\ \tan 2\theta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} & -1 \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon_+ = E + \frac{\Delta}{\cos 2\theta}$$

$$\varepsilon_- = E - \frac{\Delta}{\cos 2\theta}$$

$$\begin{bmatrix} \varphi_+ \\ \varphi - \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{bmatrix}$$

$$S = \begin{bmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \cos\theta & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \sin\theta \\ -\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \sin\theta & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\phi}{2}} \cos\theta \end{bmatrix}$$

弱耦合

$|V| \ll |\Delta|$

$$|\varphi_+\rangle = |\psi_a\rangle\,,\ \ |\varphi_-\rangle = |\psi_b\rangle$$

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_a,\ \ \varepsilon_- = \varepsilon_b$$

强耦合

$|V| \gg |\Delta|$

$$|\varphi_+\rangle = \frac{1}{2}(|\psi_a\rangle + |\psi_b\rangle),\ \ |\varphi_-\rangle = \frac{1}{2}(|\psi_a\rangle - |\psi_b\rangle)$$

任意时刻态矢展开式：

$$|\psi(t)\rangle = C_a(t)\,|\psi_a\rangle + C_b(t)$$

一维谐振子

一维谐振子哈密顿量：

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

升降算符：

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\mathrm{i}}{m\omega}p\right)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\mathrm{i}}{m\omega}p\right)$$

升降算符对易关系：

$$[a, a^\dagger] = 1$$

$$a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

定义：

$$N \equiv a^\dagger a$$

哈密顿算符可写为：

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})$$

哈密顿量与 N 对易关系：

$$[H, N] = 0$$

H, N 有共同本征态，

$$N\,|n\rangle = n\,|n\rangle$$

N 与 $a, a^\dagger$ 对易关系：

$$[N, a] = -a,\ \ [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

降算符 a：

$$a\left|n\right\rangle=\sqrt{n}\left|n-1\right\rangle$$

升算符 $a^\dagger$：

$$a^\dagger\left|n\right\rangle=\sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle$$

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

矩阵表示：

$$\langle n'|a|n\rangle=\sqrt{n}\left\langle n'|n-1\right\rangle=\sqrt{n}\delta_{n',n-1}$$

$$\langle n'|a^\dagger|n\rangle=\sqrt{n+1}\left\langle n'|n+1\right\rangle=\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}$$

$$x=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a+a^\dagger)$$

$$p=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(-a+a^\dagger)$$

$$x\left|n\right\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\left|n-1\right\rangle+\sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle)$$

$$p\left|n\right\rangle=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle-\sqrt{n}\left|n-1\right\rangle)$$

$$\langle n'|x|n\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\langle n'|a+a^\dagger|n\right\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1})$$

$$\langle n'|p|n\rangle=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left\langle n'|-a+a^\dagger|n\right\rangle=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left\langle-\sqrt{n}\delta_{n',n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}\right\rangle$$

期望值

$$x^2=\frac{\hbar}{2m\omega}(a^2+a^\dagger+a^\dagger a+aa^\dagger)$$

$$p^2=\frac{\hbar m\omega}{2}(-a^2-a^{\dagger 2}+a^\dagger a+aa^\dagger)$$

n 本征态下平均值：

$$\langle x\rangle_n=0$$

$$\langle p\rangle_n=0$$

$$\langle x^2 \rangle_n = (2n+1)\frac{\hbar}{2m\omega}$$

$$\langle p^2 \rangle_n = (2n+1)\frac{m\hbar\omega}{2}$$

$$(\Delta x)_n(\Delta p)_n = (n+\frac{1}{2})\hbar$$

海森堡绘景下一维谐振子

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[p,H] = -m\omega^2 x$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x,H] = \frac{p}{m}$$

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -\mathrm{i}\omega a$$

$$\frac{\mathrm{d}a^\dagger}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\omega a^\dagger$$

$$a(t) = a(0)\exp(-\mathrm{i}\omega t)$$

$$a^\dagger(t) = a^\dagger(0)\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

$$x(t) = x(0)\cos\omega t + \left[\frac{p(0)}{m\omega}\right]\sin\omega t$$

$$p(t) = -m\omega x(0)\sin\omega t + p(0)\cos\omega t$$

相干态

最接近于谐振子经典描述的量子态。

中心力场

哈密顿量：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$L^2 = r^2p^2 - (\vec{r}\cdot\vec{p})^2 + \mathrm{i}\hbar\vec{r}\cdot\vec{p}$$

$$p^2 = \frac{1}{r^2}[(\vec{r}\cdot\vec{p}) - \mathrm{i}\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} + L^2]$$

$$\vec{r}\cdot\vec{p}=-\mathrm{i}\hbar r\frac{\partial}{\partial r}$$

哈密顿量可写为:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right]+V(r)$$

力学量完全集:

$$\{H,L^2,L_z\}$$

本征函数:

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

$$\begin{cases}L_z\psi=m\hbar\psi\\ L^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi\\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\left[\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\dfrac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{n,l}+V(r)R_{n,l}=ER_{n,l}\end{cases}$$

角动量升降算符

任意角动量 $\vec{J}$

$$\vec{J}\times\vec{J}=\mathrm{i}\hbar\vec{J}$$

可以得到:

$$[J_\alpha,J^2]=0,\ \ \alpha=x,y,z$$

设 J_z,J^2 的共同本征态为 $|\beta,m\rangle$

$$J^2\,|\beta,m\rangle=\beta\hbar^2\,|\beta,m\rangle$$

$$J_z\,|\beta,m\rangle=m\hbar\,|\beta,m\rangle$$

角动量升降算符:

$$J_+\equiv J_x+\mathrm{i}J_y$$

$$J_-\equiv J_x-\mathrm{i}J_y$$

可以得到:

$$\beta=j(j+1)$$

$$J^2\left|j,m\right\rangle = j(j+1)\hbar^2\left|j,m\right\rangle$$

$$J_z\left|j,m\right\rangle = m\hbar\left|j,m\right\rangle$$

$$J_+\left|j,m\right\rangle = \hbar\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\left|j,m+1\right\rangle$$

$$J_-\left|j,m\right\rangle = \hbar\sqrt{(j-m+1)(j+m)}\left|j,m-1\right\rangle$$

$$J_\pm\left|j,m\right\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\left|j,m\pm 1\right\rangle$$

$$m = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$$

可能的 j 为：

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$$

基本粒子的 j 都是特定的永不改变的，称为自旋。

电子自旋角动量 $j = \dfrac{1}{2}$

电子的轨道角动量和自旋角动量的耦合

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

中心力场中运动的电子具有自旋轨道耦合能：

$$\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} = \xi(r)\frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$$

其中，

$$\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$$

力学量完全集：

$$\{J^2, J_z, L^2, S^2\}$$

J^2, J_z, L^2, S^2

设 $\left|\phi\right\rangle$ 是 J^2, J_z, L^2, S^2 的共同本征态，

角动量与径向运动无关，

$$\left\langle\vec{n}(\theta,\varphi)\middle|\phi\right\rangle = c_1\phi_1(\theta,\varphi)\left|+\right\rangle + c_2\phi_2(\theta,\varphi)\left|-\right\rangle$$

$c_1\phi_1$ 是电子位于 θ, φ 方向上且自旋向上的几率振幅。

Zeeman 效应

$$H_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

$$H_1 = \frac{eB}{2m_e}(L_z + 2S_z)$$

力学量完全集：

$$\{L^2, S^2, J^2, J_z, \}$$

含时微扰论

假设系统在 $t=0$ 时刻处于第 i 个能量本征态，则

$$c_n(0) = \delta_{ni}$$

零阶近似：

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

一阶近似：

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} H'_{ni}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{ni} t') \mathrm{d}t'$$

其中，

$$\omega_{ni} \equiv \frac{E_n - E_i}{\hbar}$$

$$c_n(t) = \delta_{ni} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} H'_{ni}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{ni} t') \mathrm{d}t'$$

从初态 i 跃迁到末态 f 的概率（$f \neq i$）：

$$P_{i\to f}(t) = |c_f(t)|^2 = \left| \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} H'_{fi}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{fi} t') \mathrm{d}t' \right|^2$$

例 1

量子力学体系处于基态 $|0\rangle$，$t=0$ 时加微扰 $H'(t)=F(x)\mathrm{e}^{-t/\tau}$，求 $t\to+\infty$ 后体系处于 $|n\rangle$ 的几率，以及成立条件。

解：

$$P_{0\to n}(t=+\infty)=\frac{|F_{n0}|^2}{(E_n-E_0)^2+(\hbar/\tau)^2}$$

成立条件：

$$|F_{n0}|\ll|E_n-E_0|\text{或}\frac{\hbar}{\tau}$$

例 2

平面转子处于基态，其电矩为

$$D_x=D\cos\varphi,\ \ D_y=D\sin\varphi$$

$t=0$ 时，沿 x 方向加电弱场 $\mathscr{E}$

$$H'=-D\mathscr{E}\cos\varphi$$

求跃迁选择定则，以及 $t>0$ 时的波函数和电矩平均值。

解：

$$H_0=\frac{L_z^2}{2I}$$

H_0 本征能量和本征函数为：

$$E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I},\ \ \psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\ \ m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

将 $H'(t)=-D\mathscr{E}\cos\varphi$ 改写为：

$$H'(t)=-\frac{1}{2}D\mathscr{E}[\exp(\mathrm{i}\varphi)+\exp(-\mathrm{i}\varphi)]=-\frac{\sqrt{2\pi}}{2}D\mathscr{E}(\psi_1+\psi_{-1})$$

$$
\begin{aligned}
H'_{m0}(t') &= \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi) H'(t') \psi_0(\varphi) \mathrm{d}\varphi \\
&= -\frac{\sqrt{2\pi}}{2} D\mathscr{E} \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi)(\psi_1 + \psi_{-1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{d}\varphi \\
&= -\frac{1}{2} D\mathscr{E}(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
P_{0\to m}(t) &= \left| \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t'=0}^{t'=t} H'_{m0}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{m0} t') \mathrm{d}t' \right|^2 \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{4} D^2 \mathscr{E}^2 \left| \int_{t'=0}^{t'=t} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \exp(\mathrm{i}\omega_{m0} t') \mathrm{d}t' \right|
\end{aligned}
$$

只有当 $m = 1$或 -1 时，积分才不为零，因此跃迁选择定则为：

$$
\Delta m = \pm 1
$$

不为零的矩阵元只有：

$$
H'_{\pm 1,0}(t') = -\frac{1}{2} D\mathscr{E}
$$

$$
\omega_{\pm 1,0} = \frac{E_{\pm 1} - E_0}{\hbar} = \frac{\hbar}{2I}
$$

$$
\begin{aligned}
C_{\pm 1}^{(1)}(t) &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_0^t H'_{\pm 1,0}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0} t') \mathrm{d}t' \\
&= \frac{\mathrm{i}D\mathscr{E}}{2\hbar} \frac{\exp(\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0} t) - 1}{\mathrm{i}\omega_{\pm 1,0}} \\
&= \frac{ID\mathscr{E}}{\hbar^2} [\exp(\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2I}) - 1]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\psi(\varphi, t) &= \psi_0 + C_1^{(1)} \psi_1 + C_{-1}^{(1)} \psi_{-1} \\
&=
\end{aligned}
$$

平均电矩：

$$
D_x + \mathrm{i}D_y = D\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} = D\sqrt{2\pi}\psi_1
$$

$$
\begin{aligned}
\langle D_x + \mathrm{i}D_y \rangle &= \int_0^{2\pi} \psi^* D\sqrt{2\pi}\psi_1 \cdot \psi \mathrm{d}\varphi \\
&=
\end{aligned}
$$