

# 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

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

#### $H$ 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  $|\alpha'\rangle, |\alpha''\rangle, |\alpha'''\rangle, \dots$ ，是具有如下性质的右矢：

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

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  $\alpha', \alpha'', \dots$  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  $\{\langle\alpha'|\}$  张成，它们与本征右矢  $\{|\alpha'\rangle\}$  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：

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

## 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：

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

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0$$

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：

$$X|\alpha\rangle \stackrel{\text{DC}}{\longleftrightarrow} \langle\alpha|X^\dagger$$

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：

$$\begin{aligned} XY|\alpha\rangle &= X(Y|\alpha\rangle) \\ &\stackrel{\text{DC}}{\longleftrightarrow} \langle\alpha|Y^\dagger X^\dagger \end{aligned}$$

另一方面：

$$\begin{aligned} XY|\alpha\rangle &= (XY)|\alpha\rangle \\ &\stackrel{\text{DC}}{\longleftrightarrow} \langle\alpha|(XY)^\dagger \end{aligned}$$

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  $\stackrel{\text{DC}}{\longleftrightarrow}$  这样的抽象符号

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

$$L\{|\alpha\rangle\} \equiv \langle\alpha|$$

利用上面的记号， $X^\dagger$  的定义可以写为：

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

或者更一般地写为：

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

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，

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

另一方面，

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

由“一一对应”，得：

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

一个右矢  $|\beta\rangle$  与一个左矢  $\langle\alpha|$  的外积，记为  $|\beta\rangle\langle\alpha|$ ，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：

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

若：

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

则：

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

证明：

设  $|\gamma\rangle$  是任意右矢，则：

$$\begin{aligned}
X|\gamma\rangle &\equiv (|\beta\rangle\langle\alpha|)|\gamma\rangle \\
&= |\beta\rangle\langle\alpha|\gamma\rangle \\
&= \langle\alpha|\gamma\rangle|\beta\rangle \\
&\stackrel{\text{DC}}{\Leftrightarrow} \langle\alpha|\gamma\rangle^*\langle\beta| \\
&= \langle\gamma|\alpha\rangle\langle\beta| \\
&= \langle\gamma|(|\alpha\rangle\langle\beta|)
\end{aligned}$$

另一方面，由算符的厄米共轭的定义：

$$X |\gamma\rangle \stackrel{\text{DC}}{\longleftrightarrow} \langle\gamma| X^\dagger$$

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：

$$A |a'\rangle = a' |a'\rangle \quad (1)$$

$$A |a''\rangle = a'' |a''\rangle \quad (2)$$

(2) 两边同时取厄米共轭：

$$\langle a''| A^\dagger = a''^* \langle a''| \quad (3)$$

$A$  是厄米的，于是：

$$\langle a''| A = a''^* \langle a''| \quad (4)$$

(1) 左乘  $\langle a''|$ ：

$$\langle a''| A |a'\rangle = a' \langle a''| a'\rangle \quad (5)$$

(4) 右乘  $|a'\rangle$ ：

$$\langle a''|A|a'\rangle = a''^* \langle a''|a'\rangle \quad (6)$$

(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：

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

内积可以写为：

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

$|\beta\rangle \langle\alpha|$  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：

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

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：

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

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

## $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ 本征解

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

本征解：

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

解得本征值：

$$\lambda = \pm 1$$

将本征值依次代回：

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

解得归一化的本征向量：

$$\begin{aligned} c_1 &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}}, \quad c_2 = \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ \begin{bmatrix} \cos \theta + 1 & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta + 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} &= 0 \end{aligned}$$

解得归一化的本征向量：

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

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

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) |\vec{n}, +\rangle &= 1 \cdot |\vec{n}, +\rangle, \quad |\vec{n}, +\rangle \stackrel{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) |\vec{n}, -\rangle &= -1 \cdot |\vec{n}, -\rangle, \quad |\vec{n}, -\rangle \stackrel{\sigma_z}{=} \begin{bmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

# 自旋轨道耦合

设原子核原子序数为  $Z$

$$H = H_0 + H'$$
$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
$$H' = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3}$$

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：

$$E_n^{(1)} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 a_0^3} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$
$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{Z^2 \hbar^2}{2ma_0^2 n^2} + \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 a_0^3} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

特别地，对于氢原子， $Z = 1$ ，

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2} + \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 a_0^3} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

## 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：

$$H = H_0 + H'$$
$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
$$H_1 = \frac{eB}{2m_e} (L_z + 2S_z)$$

力学量完全集：

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

r 老师讲义：

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

其中， $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$  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：

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

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

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  $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$

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

## 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：

$$H = H_0 + H'$$

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

$$\xi(r) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3}$$

$H_0$  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  $(2j+1)$

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

$$E_{nljm_j}^{(1)} = gm_j B\mu_B$$

其中，朗德因子：

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

跃迁选择定则：

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

结合跃迁选择定则

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

可画出能级图：

## Stark 效应

## 角动量理论

分离表象力学量完全集：

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

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

$$m_j = m_l + m_s$$

耦合表象力学量完全集：

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

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

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：

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

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：



# 么正变换 (Unitary Transformation)

## 么正算符

若算符  $U$  满足：

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

则称  $U$  为么正算符。

## 右矢、左矢和算符的么正变换

设  $U$  是么正算符，则  $U$  对左矢、右矢和算符的的么正变换分别定义为：

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = U |\psi\rangle$$

$$\langle\psi| \rightarrow \langle\psi'| = U^\dagger \langle\psi|$$

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

## 么正变换的性质

### 保映射关系

设算符  $A$  作用于态矢  $|\psi\rangle$  得到态矢  $\varphi$ ：

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

设么正算符  $U$  对  $|\psi\rangle, |\varphi\rangle, A$  的么正变换分别为：

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

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：

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

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

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

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

证明：

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

## 算符的么正变换

给定一个么正算符  $U$ ，算符  $A$  的么正变换  $A'$  定义为：

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

## 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，

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

证明：

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

## 矩阵元不变

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

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

则：

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

证明：

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

## 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，

$$A' = U A U^\dagger, \quad B' = U B U^\dagger, \quad C' = U C U^\dagger, \quad U U^\dagger = U^\dagger U = I$$

证明：

$$[A', B'] = [U A U^\dagger, U B U^\dagger] = U [A, B] U^\dagger = U C U^\dagger = C'$$

## 算符厄米性不变

若  $A$  是厄米算符，即

$$A^\dagger = A$$

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

证明：

$$(A')^\dagger = (U A U^\dagger)^\dagger = U A^\dagger U^\dagger = U A U^\dagger = A'$$

## 无穷小么正变换

考虑：

$$U_\varepsilon(G) = 1 + i\varepsilon G$$

其中， $\varepsilon$  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  $U_\varepsilon(G)$  是么正算符。

证明：

$$U_\varepsilon(G) U_\varepsilon^\dagger(G) = (1 + i\varepsilon G) (1 - i\varepsilon G^\dagger) = (1 + i\varepsilon G) (1 - i\varepsilon G) = 1 + \varepsilon^2 G^2 \approx 1$$

算符的无穷小么正变换：

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

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

## 有限么正变换

通过一连串的无穷小么正变换可以构造有限么正变换。

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

以算符  $G$  为生成元，依赖于有限大参数  $\alpha$  的有限么正变换算符构造如下：

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

只有当  $\alpha$  是实数且  $G$  是厄米算符时  $U_\alpha(G)$  是么正算符。

么正算符  $U_\alpha(G)$  对算符  $A$  的有限么正变换为：

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

## 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  $P_\psi$ ：

$$P_\psi \equiv |\psi\rangle \langle \psi|$$

将此算符作用于任一右矢  $|\varphi\rangle$ ：

$$P_\psi |\varphi\rangle \equiv |\psi\rangle \langle \psi | \varphi \rangle$$

$P_\psi$  是在右矢  $|\psi\rangle$  上进行“投影”的操作

主要到：

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

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  $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_q\rangle$ ：

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

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

假设  $P_q$  是个线性算符，其定义为：

$$P_q \equiv \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$$

计算  $P_q^2$ ：

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

对任意  $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ ，有：

$$P_q |\psi\rangle = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \psi \rangle$$

## 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：

$$\begin{aligned} \left[ (\lambda_1 \langle \varphi_1| + \lambda_2 \langle \varphi_2|) A \right] |\psi\rangle &= (\lambda_1 \langle \varphi_1| + \lambda_2 \langle \varphi_2|) (A |\psi\rangle) \\ &= \end{aligned}$$

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

## 线性算符 $A$ 的伴随算符 $A^\dagger$

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

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

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

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

# 自旋

## 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

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

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

对任意一个态右矢，有：

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

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

## 泡利矩阵

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

## 泡利矩阵的性质

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

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

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

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

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i$$

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

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

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

## 角动量表象

轨道角动量：

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

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

自旋角动量应有类似关系：

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

总角动量：

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

分量对易关系：

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

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

$J^2$  和  $J_z$  对易，设：

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

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

引入升降算符：



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

满足：

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

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

$$[J_z, J_{\pm}]$$

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

$$J_z J_{\pm} |\lambda m\rangle = (m \pm 1) \hbar J_{\pm} |\lambda m\rangle$$

$$J^2 J_{\pm} |\lambda m\rangle = \lambda \hbar^2 J_{\pm} |\lambda m\rangle$$

这就是说， $J_{\pm} |\lambda\rangle$  也是  $J^2, J_z$  的共同本征矢

$$J_{\pm} |\lambda m\rangle = c_{\pm} |\lambda, m \pm 1\rangle$$

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

得：

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

# 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：

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

满足归一化条件：

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

分离变量法可得：

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

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

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

考虑不依赖于时间的变换  $Q$

动力学方程不变：

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

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

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

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

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = Q^{-1} H Q |\Psi\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \end{cases} \implies Q^{-1} H Q = H$$

$$Q^{-1} H Q = H \implies \boxed{[Q, H] = 0}$$

概率不变：

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

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：

$$Q = 1 + i\varepsilon F, \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

$$Q^\dagger Q = 1 \implies F = F^\dagger$$

$$[Q, H] = 0 \implies [F, H] = 0$$

$H$  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：

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

## 平移对称性

无穷小平移算符：

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

泰勒展开：

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

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

平移算符：

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

推广到三维：

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

平移算符：

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

产生子为  $\vec{p} \equiv -i\hbar \nabla$

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， $\lambda V$  是微扰项，

已知  $H_0$  的本征方程为：

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

想要求解完整哈密顿量的本征方程：

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

设完整哈密顿量的本征态  $|\psi_n\rangle$  可展开为：

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

设完整哈密顿量的本征能级  $E_n$  可展开为：

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

代入完整哈密顿量的本征方程：

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

最终可得能量近似：

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

能量一级近似：

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

能量二级近似：

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

波函数近似：

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

# 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  $\mathcal{E}$  的方向，不考虑自旋耦合能。

哈密顿量：

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

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

$$\left. \delta \bar{H}[\psi] \right|_{\psi=\psi_n} = 0$$

其中， $\delta$  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

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

其中，

可以计算尝试态矢下体系的能量期望值：

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

设参数  $c_1, c_2, \dots$  有小变化  $\delta c_1, \delta c_2, \dots$ ，因此导致  $\phi$  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  $|\phi(c_1, c_2, \dots)\rangle$  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

$$\sum_i \frac{\partial \bar{H}}{\partial c_i} \delta c_i = 0, \text{ 由于 } \delta c_1, \delta c_2, \dots \text{ 相互独立, 于是得到 } \frac{\partial \bar{H}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

由此可以解出参数  $c_1, c_2, \dots$ ，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  $|\phi(c_1, c_2, \dots)\rangle$  与  $H$  算符的本征态矢形式不一致，那么  $\delta\bar{H} = 0$  给出的  $c_1, c_2, \dots$  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  $\psi = e^{-\lambda r^2}$ ， $\lambda > 0$

体系哈密顿算符：

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned}$$

计算体系在试探波函数下能量平均值：

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{3}{2} a_0 e^2 \lambda - 2\sqrt{2} e^2 \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

其中， $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$  是波尔半径

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

基态能量近似：

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

## 氦原子

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}\right)$$

试探波函数取为：

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

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

$$H_{1,2}(Z) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{1,2}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

$$u(Z) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} \right)$$

## 全同粒子

全同粒子不可分辨，因此：

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

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

## 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：

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

就是说，全同粒子体系波函数必须满足：

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

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

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

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

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

定态

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

函数微扰  $H'$

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

方程解

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

代入方程，内积  $\langle \psi_{k'} |$

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

即

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

其中，

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

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  $c_k(t) \approx 1, c_{k' \neq k} \approx 0$ ，保留一阶小量，则

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

其中， $k$  是初态， $k'$  是末态

积分得：

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

其中， $H_{k'k}$  称为跃迁矩阵元

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

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

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：

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

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 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

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

的解可展开为：

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

其中，

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

代入薛定谔方程，

最终得

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

其中,

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

$\gamma$  为实数

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

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

$\theta_n$  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， $i\nabla * \vec{R} \times \langle \psi_n(\vec{R}) | \nabla * \vec{R} \psi_n(\vec{R}) \rangle$  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

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

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

完整哈密顿量：

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

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

本征能量：

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

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

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

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

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

混合角：

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

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

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

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

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

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

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

**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：

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

升降算符：

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

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

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：

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

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：

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

降算符  $a$ ：

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

升算符  $a^\dagger$ ：

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

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

矩阵表示：

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

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

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

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

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

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

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

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

## 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

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

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[x, H] = \frac{p}{m}$$

$$\frac{da}{dt} = -i\omega a$$

$$\frac{da^\dagger}{dt} = i\omega a^\dagger$$

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

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

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

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

## 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：

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

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

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

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

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：

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

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

## 角动量升降算符

任意角动量  $\vec{J}$

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

可以得到：

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

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：

$$J_+ \equiv J_x + iJ_y$$

$$J_- \equiv J_x - iJ_y$$

可以得到：

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

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

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

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

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

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

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

可能的  $j$  为：

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

基本粒子的  $j$  都是特定的永不改变的，称为自旋。

$$\text{电子自旋角动量 } j = \frac{1}{2}$$

## 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，

$$\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

力学量完全集：

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

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

设  $|\phi\rangle$  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，

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

$c_1 \phi_1$  是电子位于  $\theta, \varphi$  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：

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

其中，

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

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

从初态  $i$  跃迁到末态  $f$  的概率 ( $f \neq i$ ):

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

## 例 1

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

解：

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

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

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

$t = 0$  时，沿  $x$  方向加电弱场  $\mathcal{E}$

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

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：

$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}, \quad \psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

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

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

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

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

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：

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

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

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

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

平均电矩：

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

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