Cohen

将 L^2 中的充分正规函数构成的波函数集合记为 $\mathscr{F}$

$\mathscr{F}$ 是一个矢量空间

对 $\mathscr{F}$ 中的任意一对顺序为 φ 及 ψ 的函数，它们的标量积，记为 (φ,ψ)，定义为：

$$(\varphi,\psi)=\int \mathrm{d}\vec{r}^3\varphi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

从定义出发可以得到的一些性质：

$(\varphi,\psi)=(\psi,\varphi)^*$

$(\varphi,\lambda_1\psi_1+\lambda_2\psi_2)=\lambda_1(\varphi,\psi_1)+\lambda_2(\varphi,\psi_2)$

$(\lambda_1\varphi_1+\lambda_2\varphi_2,\psi)=\lambda_1^*(\varphi_1,\psi)+\lambda_2^*(\varphi_2,\psi)$

一对函数的标量积与其第二个因子的关系是线性的，与其第一个因子的关系是反线性的

称 φ 和 ψ 是**正交的**，若 $(\varphi,\psi)=0$

$(\psi,\psi)=\int \mathrm{d}^3\vec{r}|\psi(\vec{r})|^2$，当且仅当 $\psi(\vec{r})=0$ 时，$(\psi,\psi)=0$

$\sqrt{(\psi,\psi)}$ 称为 ψ 的模

施瓦茨不等式：$|(\psi_1,\psi_2)|\leqslant\sqrt{(\psi_1,\psi_1)}\cdot\sqrt{(\psi_2,\psi_2)}$，当且仅当 ψ_1 与 ψ_2 成正比时取等号

线性算符 A 是一种数学实体，它使每一个 $\psi\in\mathscr{F}$ 对应至
另一个函数 $\psi'\in\mathscr{F}$，且这种对应关系是线性的：

$$\psi'=A\psi$$

两个线性算符 A,B 的乘积，记为 AB，定义为：

$$(AB)\psi\equiv A(B\psi)$$

算符 A,B 的对易子，记为 $[A,B]$，定义为：

$$[A,B]\equiv AB-BA$$

设有 $\mathscr{F}$ 空间中的一个可列的**函数**集合，此集合中的函数可用离散的指标 $i(i=1,2,\cdots,n,\cdots)$ 来标记：

$$u_1\in\mathscr{F},u_2\in\mathscr{F},\cdots,u_i\in\mathscr{F},\cdots$$

若：

$$(u_i,u_j)\equiv\int \mathrm{d}^3\vec{r}u_i^*(\vec{r})u_j(\vec{r})=\delta_{ij}$$

其中，δ_{ij} 是克罗内克符号，其定义为：$\delta_{ij}=\begin{cases}1 & ,若i=j\\ 0 & ,若i\neq j\end{cases}$，则称函数集合 $\{u_i\}$ 是正交归一的

若 $\forall\psi\in\mathscr{F}$ 都可以唯一地按全体 u_i 展开，即：

$$\psi=\sum_i c_iu_i$$

其中，c_i 是复数，则这个函数集合 $\{u_i\}$ 构成一个基

?

设 $\{u_i\}$ 是 $\mathscr{F}$ 上的一组单位正交基，则 $\forall\psi\in\mathscr{F}$，$\psi$ 可被唯一地分解为：

$$\psi = \sum_i c_i u_i$$

注意到：

$$(u_i, \psi) = (u_i, \sum_j c_j u_j) = \sum_j c_j (u_i, u_j) = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$$

这就是说， ψ 在 u_i 上的分量 c_i 等于函数 u_i 与函数 ψ 的标量积

设 φ, ψ 是两个波函数，它们的展开式为：

$$\varphi = \sum_i b_i u_i$$

$$\psi = \sum_j c_j u_j$$

计算 φ 与 ψ 的标量积：

$$\begin{aligned}
(\varphi, \psi) &= \left(\sum_i b_i u_i, \sum_j c_j u_j \right) \\
&= \sum_j c_j \left(\sum_i b_i u_i, u_j \right) \\
&= \sum_j c_j \sum_i b_i^* (u_i, u_j) \\
&= \sum_j c_j \sum_i b_i^* \delta_{ij} \\
&= \sum_j \sum_i b_i^* c_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i \sum_j b_i^* c_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i b_i^* \sum_j c_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i b_i^* c_i
\end{aligned}$$

若 $\{u_i\}$ 是 $\mathscr{F}$ 中的一个基，则：

$$\sum_i u_i(\vec{r}) u_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

反之，若 δ_{u_i} 满足上式，则 $\{u_i\}$ 是 $\mathscr{F}$ 上的一个基

$$\psi(\vec{r}) = \int \mathrm{d}^3\vec{r}' \psi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

任何物理体系的量子态由一个态矢量来描述，态矢量属于 $\mathscr{E}$ 空间，即体系的态空间

$\mathscr{E}$ 空间的任何一个元素，或矢量，都叫作右矢，用符号 $|\rangle$ 来表示

我们这样定义一个粒子的态空间 $\mathscr{E}_{\vec{r}}$，使得每一个平方可积函数 $\psi(\vec{r})$ 都有 $\mathscr{E}_{\vec{r}}$ 中的一个右矢 $|\psi\rangle$ 和它对应：

$$\psi \in \mathscr{F} \Longleftrightarrow |\psi\rangle \in \mathscr{E}_{\vec{r}}$$

两个右矢的标量积

线性泛函：

定义在 $\mathscr{E}$ 中的右矢 $|\psi\rangle$ 的线性泛函 χ 是一种线性运算，它作用于一个右矢 $|\psi\rangle$，得到一个复数

作用在右矢 $|\psi\rangle$ 上的线性泛函的集合构成一个矢量空间，叫作 $\mathscr{E}$ 的对偶空间，记为 $\mathscr{E}^*$

$\mathscr{E}^*$ 空间中的每一个元素，或矢量，都叫作左矢，用符号 $\langle|$ 来表示

左矢 $\langle\chi|$ 表示线性泛函 χ

线性泛函 $\langle\chi| \in \mathscr{E}^*$ 作用于右矢 $|\psi\rangle$
得到的那个复数记为 $\langle\chi|\psi\rangle$：

$$\chi|\psi\rangle = \langle\chi|\psi\rangle$$

$\forall|\varphi\rangle \in \mathscr{E}$，都有 $\mathscr{E}^*$ 中的一个元素，即左矢，和它相联系，这个左矢记为 $\langle\varphi|$

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

右矢到左矢的对应关系是反线性的

$$|\lambda\psi\rangle \equiv \lambda|\psi\rangle$$

$$\langle\lambda\psi| = \lambda^*\langle\psi|$$

cohen

第0章 一些数学准备

复数

$(c_1c_2)^* = c_1^*c_2^*$

证明：

二维极坐标情形下的拉普拉斯算子

设 $u = u_1(x, y)$，二维情形下矢量微分算子的形式为：$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j}$，则可借助 u 来定义拉普拉斯算子在二维直角坐标系下的表达形式：

$$\nabla^2 u = \nabla \cdot (\nabla u) = (\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j}) \cdot (\frac{\partial u}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\vec{j}) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

对于二维平面上任意一点（原点除外），其位置可由二维直角坐标系中的两个坐标 (x, y) 来描述，也可以用二维极坐标系的两个坐标 (r, θ) 来描述，而对同一位置的两种不同描述之间的关系为：

$$\begin{cases} x = r\cos\theta \\ y = r\sin\theta \end{cases}$$

然而，有时候用二维极坐标会比较方便，而上面的二维拉普拉斯算子的原始定义采用的是二维直角坐标系中的表达形式，然而 $u = u_1(x, y) = u_1(r\cos\theta, r\sin\theta) = u_2(r, \theta)$，我们想知道如何在二维极坐标系中表达 $\nabla^2 u$，也就是怎么让 $\nabla^2 u$ 恒等于某个只与 r, θ 的表达式

注意到，二维拉普拉斯算子在二维直角坐标系下的表达形式，无非是：

$$\nabla^2 u = \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial u}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial u}{\partial y})$$

也就是说，我们要先算 $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}$

为此，把 r, θ 看作中间变量，而把 x, y 看作自变量，我们利用链式法则，有：

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x}$$
$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y}$$

为计算 $\frac{\partial r}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial r}{\partial y}, \frac{\partial \theta}{\partial y}$，我们可以借助隐函数定理.

构造：$\begin{cases} F_1(x,y;r,\theta) = r\cos\theta - x = 0 \\ F_2(x,y;r,\theta) = r\sin\theta - y = 0 \end{cases}$，计算偏导数：

$$\frac{\partial F_1}{\partial r} = \cos\theta, \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = -r\sin\theta, \frac{\partial F_1}{\partial x} = -1, \frac{\partial F_1}{\partial y} = 0, \frac{\partial F_2}{\partial r} = \sin\theta, \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = r\cos\theta, \frac{\partial F_2}{\partial x} = 0, \frac{\partial F_2}{\partial y} = -1$$

于是：

$$\frac{\partial r}{\partial x} = -\left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(x,\theta)}\right| \Big/ \left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,\theta)}\right| = -\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} = \cos\theta$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = -\left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(y,\theta)}\right| \Big/ \left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,\theta)}\right| = -\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial y} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial y} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} = \sin\theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = -\left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,x)}\right| \Big/ \left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,\theta)}\right| = -\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial x} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial x} \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} = -\frac{\sin\theta}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = -\left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,y)}\right| \Big/ \left|\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(r,\theta)}\right| = -\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial y} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial y} \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial r} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial r} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \end{vmatrix} = \frac{\cos\theta}{r}$$

于是：

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} = \cos\theta\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y} = \sin\theta\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta} \end{aligned}$$

继续求偏导：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial u}{\partial x}) = \cos^2\theta\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\sin^2\theta}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} - \frac{2\sin\theta\cos\theta}{r}\frac{\partial^2 u}{\partial r\partial\theta} + \frac{\sin^2\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2\sin\theta\cos\theta}{r^2}\frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial u}{\partial y}) = \sin^2\theta\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\cos^2\theta}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{2\sin\theta\cos\theta}{r}\frac{\partial^2 u}{\partial r\partial\theta} + \frac{\cos^2\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2\sin\theta\cos\theta}{r^2}\frac{\partial u}{\partial \theta} \end{aligned}$$

最终得到：

$$\begin{aligned} \nabla^2 u &\equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \end{aligned}$$

不借助 u，二维极坐标系下拉普拉斯算子的表达形式为：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

三维直角坐标系下的拉普拉斯算子

设 $u = u(x,y,z)$，则可借助 u 定义三维直角坐标系下的拉普拉斯算子：

$$\nabla^2 u = \nabla\cdot(\nabla u) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

不借助 u，三维直角坐标下拉普拉斯算子的表达形式为：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

拉普拉斯算子 ∇^2 作用于一个标量，得到一个标量

柱坐标系下的拉普拉斯算子

三维直角坐标系与柱坐标系的关系为：$\begin{cases} x = r\cos\theta \\ y = r\sin\theta \\ z = z \end{cases}$

柱坐标系无非是在二维极坐标系的基础上拉出一个 z 轴，则可套用二维极坐标系下拉普拉斯算子的表达形式，得到柱坐标系下拉普拉斯算子的表达形式：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

球坐标系下的拉普拉斯算子

球坐标系下的拉普拉斯算子的表达式为：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

推导：

求法一：利用柱坐标系下的结论

记三维空间中某一点位置的柱坐标描述为 (r', θ', z')，球坐标描述为 (r, θ, φ)

由上面结论，有：

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'}\frac{\partial u}{\partial r'} + \frac{1}{r'^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta'^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2}$$

柱坐标与球坐标之间的关系为：$\begin{cases} r\sin\theta = r' \\ r\cos\theta = z' \\ \varphi = \theta' \end{cases}$，我们的目标是，上面等号右边的式子中只含有 r, θ, φ，不要 r', θ', z'，为此，利用上面的关系先进行第一轮消元：

$$\begin{aligned} \nabla^2 u &= \frac{\partial^2 u}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'}\frac{\partial u}{\partial r'} + \frac{1}{r'^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta'^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2} \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial r'^2} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial r'} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2} \end{aligned}$$

历史总是惊人的相似：

前面，我们在关系：$\begin{cases} x = r\cos\theta \\ y = r\sin\theta \end{cases}$ 下，为了用 r, θ 表达 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$，利用隐函数定理计算了偏导：$\frac{\partial r}{\partial x}, \frac{\partial r}{\partial y}, \frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial y}$，然后通过链式法则用 r, θ 表达 $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}$，接着继续求导用 r, θ 表达 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$，最终发现 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}$

现在，我们要在关系：$\begin{cases} z' = r\cos\theta \\ r' = r\sin\theta \end{cases}$下，用 r, θ 表达 $\frac{\partial^2 u}{\partial r'^2}, \frac{\partial u}{\partial r'}, \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2}$

显然我们发现：前面的 x, y, r, θ 分别对应着现在的 z', r', r, θ，于是我们可以断定，前面的计算结果可以直接借用：

要想计算现在的 $\frac{\partial u}{\partial r'}$，只需要看前面的 $\frac{\partial u}{\partial y}$，而前面的 $\frac{\partial u}{\partial y} = \sin\theta\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta}$，那么根据对应关系我们可以肯定，现在的 $\frac{\partial u}{\partial r'} = \sin\theta\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta}$

同理，现在的 $\frac{\partial^2 u}{\partial r'^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}$

于是：

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 u &= \frac{\partial^2 u}{\partial r'^2}+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial r'}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z'^2}\\
&= \frac{1}{r\sin\theta}(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}+(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2})\\
&= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial \theta}
\end{aligned}
$$

可以证明，这与最开始给出的：

$$
\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{2}
$$

是等价的，不妨从（2）开始推导：

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 u &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial u}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial \theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}\\
&= \frac{1}{r^2}(2r\frac{\partial u}{\partial r}+r^2\frac{\partial^2 u}{\partial r^2})+\frac{1}{r^2\sin\theta}(\cos\theta\frac{\partial u}{\partial \theta}+\sin\theta\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}\\
&= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial \theta}
\end{aligned}
$$

显然，两者等价

求法二：感觉计算量相当大啊！

$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi \\ y=r\sin\theta\sin\varphi \\ z=r\cos\theta \end{cases}$

设 $u=u_1(x,y,z)=u_2(r,\theta,\varphi)$

$$
\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}
$$

$$ \frac{\partial u}{\partial y} =\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}+\frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y}+\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y}

$$

$$
\frac{\partial u}{\partial z}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial z}
$$

设 $\begin{cases} F_1(x,y,z;r,\theta,\varphi)=r\sin\theta\cos\varphi-x \\ F_2(x,y,z;r,\theta,\varphi)=r\sin\theta\sin\varphi-y \\ F_3(x,y,z;r,\theta,\varphi)=r\cos\theta-z \end{cases}$，则由隐函数定理知：

正文开始

第1章 光的波粒二象性

黑体：将能无反射地全部吸收投射到它上面热辐射的物体称作黑体

黑体辐射：处在热平衡的黑体向外发出的辐射

腔体能量密度 ρ_ν（或 ρ_λ）：单位体积的黑体腔内的单位频率（或单位波长）的电磁波能量

辐射能流密度：单位面积的黑体向单位立体角内辐射的单位频率（或单位波长）的电磁波频率

$$u_\nu=\frac{c\rho_\nu}{4\pi}\text{（或}u_\lambda=\frac{c\rho_\lambda}{4\pi}\text{）}$$

黑体辐射试验结果总结出的三定律

一、基尔霍夫定律：ρ_ν 只与温度 T 和频率 ν 有关

二、斯特藩-玻尔兹曼定律

单位体积黑体腔内的总能量：

$$\mathcal{E}=\int\rho_\nu\mathrm{d}\nu=\int\rho_\lambda\mathrm{d}\lambda=aT^4$$

单位面积的黑体辐射总功率：

$$P=\int_s u_\nu\cos\theta\mathrm{d}\nu\mathrm{d}\Omega=\int_s u_\lambda\cos\theta\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}\Omega=\sigma T^4$$

其中，$\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$

s 表示立体角积分区域仅限于半球面，即 $\theta\in[0,\frac{\pi}{2}]$

三、 维恩位移定律

$$\lambda_{\max}T=b$$

$$\frac{\nu_m}{T}=b'$$

$\nu_{\max}$ 表示使得能量密度最大的频率

韦恩公式（仅在高频区与实验相符）：

$$\rho_\nu=C_1\nu^3e^{-\frac{C_2\nu}{k_BT}}$$

瑞利-金斯公式（仅在低频区与实验相符）

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT$$

瑞利-金斯公式的推导：

$$\vec{E}(\vec{r},t)=-\frac{\partial\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t}\tag{1}$$

$$\vec{B}(\vec{r},t)=\nabla\times\vec{A}(\vec{r},t)\tag{2}$$

无电介质时的麦克斯韦方程：

$$\nabla\times\vec{B}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\tag{3}$$

把$(1),(2)$ 代入(3)得：

$$\nabla\times(\nabla\times\vec{A}(\vec{r},t))=-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t^2}\tag{4}$$

注意到矢量分析结论：

$$\nabla\times(\nabla\times\vec{A})=\nabla(\nabla\cdot\vec{A})-\nabla^2\vec{A}\tag{5}$$

和库仑规范：

$$\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r},t)=0 \tag{6}$$

把(5)(6) 代入 (4) 得到：

$$\nabla^2\vec{A}(\vec{r},t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t^2}=\vec{0} \tag{7}$$

这是一个偏微分 方程，我们尝试用分离变量法

设：

$$\vec{A}(\vec{r},t)=\vec{A}(\vec{r})f(t)$$

上式代入(7) 得到：

$$f(t)\nabla^2\vec{A}(\vec{r})-\frac{1}{c^2}\vec{A}(\vec{r})\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}=\vec{0} \tag{8}$$

设 $\vec{A}(\vec{r})=A_x(\vec{r})\vec{e}_x+A_y(\vec{r})\vec{e}_y+A_z(\vec{r})\vec{e}_z$ 这上面的一条矢量方程等价于三条标量方程（注意拉普拉斯算子作用于矢量的结果还是矢量）：

$$f(t)\nabla^2A_x(\vec{r})-\frac{1}{c^2}A_x(\vec{r})\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}=0 \tag{1.1}$$

$$f(t)\nabla^2A_y(\vec{r})-\frac{1}{c^2}A_y(\vec{r})\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}=0 \tag{1.2}$$

$$f(t)\nabla^2A_z(\vec{r})-\frac{1}{c^2}A_z(\vec{r})\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}=0 \tag{1.3}$$

方程 (1.1) 等号左右两边同时除以 $f(t)A_x(\vec{r})$，再移项，得到：

$$\frac{\nabla^2A_x(\vec{r})}{A_x(\vec{r})}=\frac{1}{c^2f(t)}\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}$$

注意到，上面这条方程等号左边是关于 $\vec{r}$ 的函数，等号右边是关于 t 的函数，而 $\vec{r},t$ 是相互独立的，因此，等式要成立，只可能是方程左右两边都等于同一个常数，记为 k^2：

$$\frac{1}{c^2f(t)}\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}=k^2 \iff \frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}-c^2k^2f(t)=0$$

$$\frac{\nabla^2A_x(\vec{r})}{A_x(\vec{r})}=k^2 \iff \nabla^2A_x(\vec{x})-k^2A_x(\vec{r})=0$$

类似地，有：

$$\nabla^2A_y(\vec{x})-k^2A_y(\vec{r})=0$$

$$\nabla^2A_z(\vec{x})-k^2A_z(\vec{r})=0$$

上面四条标量方程可以改写为：

$$\frac{\mathrm{d}^2f(t)}{\mathrm{d}t^2}-c^2k^2f(t)=0 \tag{2.1}$$

$$\nabla^2\vec{A}(\vec{r})-k^2\vec{A}(\vec{r})=\vec{0} \tag{2.2}$$

普朗克能量量子假说

黑体辐射是大量电磁驻波场的集合, 其能量仅为最小单位 ε 整数倍

黑体的吸收与辐射仅以 ε 为单位的能量量子的分立方式进行

能量量子 $\varepsilon=h\nu$, 其中 $h=6.62559\times10^{-34}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}$ 称作普朗克常数Planck constant

普朗克理论的建立：

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\sum\limits_n \varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum\limits_n e^{-\beta\varepsilon_n}}=-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

其中，$Z=\sum\limits_n e^{-\beta\varepsilon_n}$，将 $\varepsilon_n=n\varepsilon$ 代入得：

$$Z=\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$$

于是平均能量为：

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}=\frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}-1}$$

在 $[\nu,\nu+\mathrm{d}\nu]$ 内单位体积的黑体辐射得能量密度：

$$\rho_\nu=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}E_\nu}{\mathrm{d}\nu}=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}$$

普朗克公式：

$$\rho_\nu=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}E_\nu}{\mathrm{d}\nu}=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}$$

光电效应

光照射到金属表面时有电子从中逸出的现象，逸出电子称作光电子

仅当光频率大于一定值时才有光电子逸出; 反之不论光强有多大与照射时间有多长, 都无光电子逸出

光电子的能量只与光频有关, 与光强无关

光电子的数目与光强相关

光量子假说：

光是粒子流，每份粒子能量 $E=h\nu$，它是光的单元，称为光量子（光子）

当光照射到金属时，其能量 $h\nu$ 被 电子吸收

电子将其一部分用来克服金属表面的束缚，其余转化为逸出金属表面后的动能：

$$E_k=h\nu-W$$

其中，W 为电子脱出金属表面需做的功，称为脱出功

康普顿散射实验的理论解释：

ν：碰撞前光子频率
ν'：碰撞后光子频率
m_0：电子质量
E_e'：碰撞后电子能量

能量守恒：

$$h\nu+m_0c^2=h\nu'+E_e' \tag{1}$$

动量守恒：

$$
\begin{aligned}
&\vec{p} = \vec{p'} + \vec{p'_e} \\
&\Longrightarrow \vec{p} - \vec{p'} = \vec{p'_e} \\
&\Longrightarrow p^2 + p'^2 - 2pp'\cos\theta = p'^2_e \\
&\Longrightarrow \frac{h^2}{\lambda^2} + \frac{h^2}{\lambda'^2} - 2\frac{h^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta = E'^2_e - m_0^2c^4 \\
&\Longrightarrow \frac{h^2}{\lambda^2} + \frac{h^2}{\lambda'^2} - 2\frac{h^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta = (\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'} + 2m_0c^2)(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'})
\end{aligned}
$$

最终化简得：

$$
\lambda' - \lambda = \Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) = \lambda_c(1 - \cos\theta)
$$

$\lambda_c = \frac{h}{m_0c}$ 称为康普顿波长

光的波粒二象性：

$$

$$

波尔假说

$$
\oint p\mathrm{d}q = nh
$$

$$
\int_0^{2\pi} mvr\mathrm{d}\theta = nh
$$

$$
rmv = n\hbar \tag{1}
$$

$$
m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} \tag{2}
$$

$$
r = \frac{n^2\hbar^2}{m}\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}
$$

$$
\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}
$$

$$
r = \frac{n^2\hbar}{mc\alpha}
$$

$$
r_n = n^2a_0,\ \ a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha}
$$

$$
\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r^2}
$$

$$
E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r} = -\frac{1}{8}\frac{e^2}{\pi\varepsilon_0r}
$$

$$
E_n = \frac{E_1}{n^2}
$$

德布罗意假说

德布罗意关系：

$$
E = h\nu = \hbar\omega
$$

$$
\vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{e} = \hbar\vec{k}
$$

自由粒子物质波波函数的复数形式：

$$
\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)}
$$

$$2\pi r = n\lambda$$

推氢原子：

$$p = \frac{n\hbar}{r}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r} = 0$$

$$-2\frac{n^2\hbar^2}{2mr^3} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0$$

$$r = \frac{n^2\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{me^2} = \frac{n^2\hbar}{mc\alpha} = n^2 a_0$$

$$E = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}$$

第2章 量子力学的运动学

量子力学第一公设：

具有波粒二象性的微观粒子的量子状态由物质波波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述，由波函数可确定体系的各种性质

波函数的玻恩概率解释：

若微观粒子处于由波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述的状态，则 t 时刻处在 $\vec{r}$ 处体积元 $\mathrm{d}^3\vec{r}$ 内发现该粒子的概率记为 $\mathrm{d}P(\vec{r}, t)$，则：

$$\begin{aligned}\mathrm{d}P(\vec{r}, t) &= C|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} \\ &= C\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

概率积分归一性要求：

$$\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \mathrm{d}P(\vec{r}, t) = 1$$

得到：

$$C = \frac{1}{\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}}$$

归一化波函数：

$$\Phi(\vec{r}, t) = \frac{\Psi(\vec{r}, t)}{\sqrt{\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}}}$$

容易验证，对于归一化波函数 $\Phi(\vec{r}, t)$，有：

$$\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |\Phi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = 1$$

波函数的叠加原理

若 $\Phi_1(\vec{r}, t), \cdots, \Phi_2(\vec{r}, t)$ 是体系可能的状态，则它们的线性叠加 $\Phi(\vec{r}, t) = \sum\limits_{i=1}^{N} c_i \Phi_i(\vec{r}, t)$ 也是体系可能的状态

描述概率事件的数学工具：

设随机变量 X 可能的取值为 $x_1, x_2, \cdots$，$X = x_i$ 的概率为 p_i，随机变量 X 的分布律可以用下表表示：

X	x_1	x_2	$\cdots$
p	p_1	p_2	$\cdots$

记离散型随机变量 X 的数学期望（或平均值）为 $E(X)$ 或 $\bar{X}$，其定义为：

$$\bar{X} \equiv E(X) \equiv \sum_i x_i p_i$$

记离散型随机变量 X 的方差为 $D(X)$，其定义为：

$$D \equiv \sum_i p_i (x_i - \bar{X})^2$$

概率论的知识给出：

$$D(X) = E(X^2) - E^2(X)$$

计算微观粒子在给定状态 $\Phi(\vec{r}, t)$ 下 t 时刻的坐标的平均值（或数学期望）：

$$\begin{aligned}
\bar{\vec{r}} &\equiv \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \vec{r}\,\mathrm{d}P(\vec{r}, t) \\
&= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \vec{r}|\Phi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r}, t)\vec{r}\Phi(\vec{r}, t)\mathrm{d}^3\vec{r}
\end{aligned}$$

计算**自由粒子**在给定状态 $\Phi(\vec{r}, t)$ 下的动量平均值：

自由粒子有确定的动量和能量，由德布罗意关系：

$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} \end{cases}$$

可知，自由粒子的物质波的圆频率 ω 和波矢 $\vec{k}$ 也是确定的常量，而只有平面波具有确定圆频率和波矢，于是自由粒子的波函数应当是平面波，这个平面波的复数形式不妨设为：

$$\Phi(\vec{r}, t) = Ae^{\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)}$$

其中，A 是归一化系数。波函数的归一性要求：

$$\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |\Phi(\vec{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = 1$$

于是 $A = 1$，自由粒子的波函数为：

$$\Phi(\vec{r}, t) = e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)}$$

对于具有确定动量 $\vec{p}_0$ 的自由粒子，其动量平均值记为 $\bar{\vec{p}}$，$\bar{\vec{p}}$ 应与 $\vec{p}_0$ 相等：

$$\bar{\vec{p}} = \vec{p}_0$$

利用波函数的归一化性质，有：

$$
\begin{aligned}
\bar{\vec{p}} &= \vec{p}_0 \cdot 1 \\
&= \vec{p}_0 \cdot \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |\Phi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \vec{p}_0 \cdot \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r},t)\Phi(\vec{r},t) \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r},t)\vec{p}_0\Phi(\vec{r},t) \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}})\Phi(\vec{r},t) \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\Phi(\vec{r},t) \mathrm{d}^3\vec{r}
\end{aligned}
$$

定义坐标算符：

$$
\hat{\vec{r}} = \vec{r}
$$

定义动量算符：

$$
\hat{\vec{p}} \equiv -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla
$$

对于自由粒子，其在给定状态 $\Phi(\vec{r},t)$ 下 t 时刻的坐标平均值可以写为：

$$
\bar{\vec{r}} = \int \Phi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{r}}\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}
$$

对于自由粒子，其在给定状态 $\Phi(\vec{r},t)$ 下 t 时刻的动量平均值可以写为：

$$
\bar{\vec{p}} = \int \Phi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{p}}\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}
$$

可以从自由粒子推广到一般情况

物理量的算符化法则

对于有经典对应的力学量：

$$
\vec{F} = f(\vec{r},\vec{p}) \Longrightarrow \hat{\vec{F}} = f(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})
$$

其平均值为：

$$
\bar{\vec{F}} = \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{F}}\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}
$$

例子

角动量算符：

$$
\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p} \Longrightarrow \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}} = \vec{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla) = -\mathrm{i}\hbar\begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}
$$

能量算符：

$$
H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) \Longrightarrow \hat{H} = \frac{(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2}{2m} + U(\hat{r}) = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + U(\hat{r})
$$

量子力学第二公设：算符

算符表示物理量要求：

1.算符不能破坏波函数的叠加原理

$$\hat{F}[c_1\Phi_1(\vec{r},t)+c_2\Phi_2(\vec{r},t)]=c_1\hat{F}\Phi_1(\vec{r},t)+c_2\hat{F}\Phi_2(\vec{r},t)$$

这意味着能表示力学量的算符必是线性算符

2.与算符对应的物理量必须有实的平均值

这意味着能表示力学量的算符必是厄米算符

算符的厄米共轭

算符 $\hat{O}$ 的厄米共轭，记为 $\hat{O}^\dagger$，定义为：

$$\int u^*(\vec{r})\hat{O}^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int v(\vec{r})[\hat{O}u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}$$

经常需要逆用厄米算符的定义式，把一条关于算符 $\hat{O}$ 的式子转化为关于算符 $\hat{O}$ 的厄米共轭 $\hat{O}^\dagger$ 的式子：

$$\int v(\vec{r})[\hat{O}u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}=\int u^*(\vec{r})\hat{O}^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

下面证明 $(\hat{O}^\dagger)^\dagger=\hat{O}$：

算符的厄米共轭的定义：

$$\int u^*(\vec{r})(\hat{O}^\dagger)^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int v(\vec{r})[\hat{O}^\dagger u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\tag{1}$$

注意到：

$$\begin{aligned}\int v(\vec{r})[\hat{O}^\dagger u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}&=\int[v^*(\vec{r})]^*[\hat{O}^\dagger u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\ \text{运用结论}[z_1^*z_2^*=(z_1z_2)^*]&=\int[v^*(\vec{r})\hat{O}^\dagger u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\ &=\left[\int v^*(\vec{r})\hat{O}^\dagger u(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\right]^*\\ &=\left[\int u(\vec{r})[\hat{O}v(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\right]^*\\ &=\int\Big[u(\vec{r})[\hat{O}v(\vec{r})]^*\Big]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\ \text{运用结论}[z_1^*z_2^*=(z_1z_2)^*]&=\int u^*(\vec{r})\hat{O}v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

代入等式 (1) 得：

$$\int u^*(\vec{r})(\hat{O}^\dagger)^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int u^*(\vec{r})\hat{O}v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

于是得到：

$$(\hat{O}^\dagger)^\dagger=\hat{O}$$

厄米算符

若 $\hat{O}=\hat{O}^\dagger$，则称 $\hat{O}$ 为厄米算符

下面证明：$(\hat{O}_1+\hat{O}_2)^\dagger=\hat{O}_1^\dagger+\hat{O}_2^\dagger$

运用厄米算符的定义：

$$\int u^*(\vec{r})(\hat{O}_1+\hat{O}_2)^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int v(\vec{r})[(\hat{O}_1+\hat{O}_2)u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\tag{1}$$

注意到：

$$\begin{aligned}\int v(\vec{r})[(\hat{O}_1+\hat{O}_2)u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r} &= \int v(\vec{r})[\hat{O}_1u(\vec{r})+\hat{O}_2u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\ &= \int \left(v(\vec{r})[\hat{O}_1u(\vec{r})]^*+v(\vec{r})[\hat{O}_2u(\vec{r})]^*\right)\mathrm{d}^3\vec{r}\\ &= \int v(\vec{r})[\hat{O}_1u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}+\int v(\vec{r})[\hat{O}_2u(\vec{r})]\mathrm{d}^3\vec{r}\\ [\text{逆用厄米算符的定义}] &= \int u^*(\vec{r})\hat{O}_1^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}+\int u^*(\vec{r})\hat{O}_2^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\\ &= \int u^*(\vec{r})(\hat{O}_1^\dagger+\hat{O}_2^\dagger)v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

代回等式 (1) 得：

$$\int u^*(\vec{r})(\hat{O}_1+\hat{O}_2)^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int u^*(\vec{r})(\hat{O}_1^\dagger+\hat{O}_2^\dagger)v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

于是得到：

$$(\hat{O}_1+\hat{O}_2)^\dagger=\hat{O}_1^\dagger+\hat{O}_2^\dagger$$

算符 $\hat{F}$ 对应的物理量 F 具有实的平均值要求：

$$\bar{F}=\bar{F}^* \tag{Target Equation}$$

上面是目标方程

利用前面推广得到的结论，若微观粒子的波函数为 $\Phi(\vec{r},t)$，其物理量 F 在 t 时刻的平均值 $\bar{F}$ 可以由下式计算：

$$\bar{F}=\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}\Phi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}$$

积分可以看成无穷多项的求和，结合**求复共轭**运算的线性性，得：

$$\begin{aligned}\bar{F}^* &= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}[\Phi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Phi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\ &= \int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3}\Phi(\vec{r},t)[\hat{F}\Phi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

代入目标方程，得：

$$\int\Phi^*(\vec{r})\hat{F}\Phi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int\Phi(\vec{r},t)[\hat{F}\Phi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r} \tag{1}$$

而 $\hat{F}$ 的厄米共轭 $\hat{F}^\dagger$ 的定义给出：

$$\int\Phi^*(\vec{r},t)\hat{F}^\dagger\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}=\int\Phi(\vec{r},t)[\hat{F}\Phi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r} \tag{2}$$

结合(1)(2)，得：

$$\int\Phi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}=\int\Phi^*(\vec{r},t)\hat{F}^\dagger\Phi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}$$

于是：

$$\hat{F}=\hat{F}^\dagger$$

故能表示力学量的算符必是厄米算符

量子力学第二公设：

微观物体的物理量用线性厄米算符描述

例2.1

求证：$\hat{O}^\dagger=\tilde{\hat{O}}^*$，其中，˜代表转置，其定义为：$\int u^*(\vec{r})\tilde{\hat{O}}v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\int v(\vec{r})\hat{O}u^*(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$

证明：

$$\begin{aligned}\int u^*(\vec{r})\tilde{\hat{O}}^*v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}&=\int v(\vec{r})\hat{O}^*u^*(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\int v(\vec{r})[\hat{O}u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\int u^*(\vec{r})\hat{O}^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

对比可得：

$$\hat{O}^\dagger=\tilde{\hat{O}}^*$$

例2.2

求证 $\hat{\vec{p}}$ 是厄米算符

证明：

高斯公式的推广：

高斯公式给出：

$$\oint\limits_{\partial\Omega^+}\vec{a}\cdot\mathrm{d}\vec{S}=\int\limits_{\Omega}\nabla\cdot\vec{a}\mathrm{d}V$$

令：

$$\vec{a}=\varphi(\vec{r})\vec{c}$$

其中，$\vec{c}$ 是任意常矢量

代入高斯公式得：

$$\oint\limits_{\partial\Omega^+}\varphi(\vec{r})\vec{c}\cdot\mathrm{d}\vec{S}=\int\limits_{\Omega}\nabla\cdot(\vec{c}\varphi(\vec{r}))\mathrm{d}V$$

即：

$$\vec{c}\cdot\oint\limits_{\partial\Omega^+}\varphi(\vec{r})\mathrm{d}\vec{S}=\vec{c}\cdot\int\limits_{\Omega}\nabla\varphi(\vec{r})\mathrm{d}V$$

上式对于任意常矢量 $\vec{c}$ 都成立，于是得到：

$$\oint\limits_{\partial\Omega^+}\varphi(\vec{r})\mathrm{d}\vec{S}=\int\limits_{\Omega}\nabla\varphi(\vec{r})\mathrm{d}V$$

由算符转置的定义：

$$
\begin{aligned}
\int u^*(\vec r)\hat{\tilde{\vec p}}v(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r &= \int v(\vec r)\hat{\vec p}u^*(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r \\
&= -\mathrm{i}\hbar\int v(\vec r)\nabla u^*(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r \\
&= -\mathrm{i}\hbar\int \Big(\nabla[v(\vec r)u^*(\vec r)] - u^*(\vec r)\nabla v(\vec r)\Big)\mathrm{d}^3\vec r \\
&= -\mathrm{i}\hbar\int \nabla[v(\vec r)u^*(\vec r)]\mathrm{d}^3\vec r + \mathrm{i}\hbar\int u^*(\vec r)\nabla v(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r \\
[\text{高斯公式推广}] &= -\mathrm{i}\hbar\oint_{\partial\mathbb{R}^3} v(\vec r)u^*(\vec r)\mathrm{d}\vec S + \mathrm{i}\hbar\int u^*(\vec r)\nabla v(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r \\
[\text{波函数的有限性}] &= \mathrm{i}\hbar\int u^*(\vec r)\nabla v(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r \\
&= \int u^*(\vec r)(\mathrm{i}\hbar\nabla)v(\vec r)\mathrm{d}^3\vec r
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\hat{\tilde{\vec p}} = \mathrm{i}\hbar\nabla
$$

于是：

$$
\hat{\vec p}^\dagger = \hat{\tilde{\vec p}}^* = -\mathrm{i}\hbar\nabla = \hat{\vec p}
$$

这就是说，$\hat{\vec p}$ 是厄米算符

微观系统测量的描述

设物理量 F 的平均值为 $f \in \mathbb{R}$，即 $\bar F = f$

考虑物理量 $F - f$，其对应的算符为 $\hat F - \hat f = \hat F - f$，此算符也是线性厄米算符，此算符满足 $(\hat F - f)^\dagger = (\hat F - f)$

概率论的知识给出：

$$
D(F-f) = E\big[(F-f)^2\big] + E^2(F-f)
$$

注意到，

$$
E(F-f) = E(F) - f = f - f = 0
$$

于是：

$$
D(F-f) = E\big[(F-f)^2\big]
$$

若令 $D(F-f) = 0$，也就是说物理量 $F-f$ 没有涨落，也就是说 $F-f$ 的取值恒定，此时有：

$$
E\big[(F-f)^2\big] = 0
$$

注意到前面推广得到的结论给出：

$$
\begin{aligned}
E\big[(F-f)^2\big] &= \int_{\vec r\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec r,t)(\hat F - f)\big[(\hat F - f)\Phi(\vec r,t)\big]\mathrm{d}^3\vec r \\
[(\hat F - f)\text{是厄米算符}] &= \int_{\vec r\in\mathbb{R}^3} \Phi^*(\vec r,t)(\hat F - f)^\dagger\big[(\hat F - f)\Phi(\vec r,t)\big]\mathrm{d}^3\vec r \\
&= \int_{\vec r\in\mathbb{R}^3} \big[(\hat F - f)\Phi(\vec r,t)\big]\big[(\hat F - f)\Phi(\vec r,t)\big]^*\mathrm{d}^3\vec r \\
&= \int_{\vec r\in\mathbb{R}^3} |(\hat F - f)\Phi(\vec r,t)|^2\mathrm{d}^3\vec r
\end{aligned}
$$

于是：

$$\int\limits_{\vec{r}\in\mathbb{R}^3} |(\hat{F}-f)\Phi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = 0$$

得到：

$$(\hat{F}-f)\Phi(\vec{r},t) = 0$$

或者写成：

$$\hat{F}\Phi(\vec{r},t) = f\Phi(\vec{r},t)$$

描述微观体系的任意一个物理量 F 都有一个平均值 $\bar{F}=f$。上面的推导说明，若要求物理量 F 没有涨落（$D(F-f)=0$），即不管怎么测量 F ，给出的测量值都是平均值 f，则波函数必须满足方程：

$$\hat{F}\Phi(\vec{r},t) = f\Phi(\vec{r},t)$$

这种具有确定测量值的态称为定态

算符的本征方程

若 $\hat{F}\phi_f(\vec{r}) = f\phi_f(\vec{r})$，则称 f 为 $\hat{F}$ 的本征值，$\phi_f(\vec{r})$ 为对应的本征函数，该方程称为 $\hat{F}$ 的本征方程

算符一般具有一系列的本征值和与本征值对应的本征函数

物理量所有可能的测量值是其所对应算符的本征值

例2.3

求动量算符的本征值和本征态

解：

$$\hat{\vec{p}}\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p}\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

即：

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_{\vec{p}}(\vec{r})}{\partial\vec{r}} = \vec{p}\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

其分量形式为：

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_{\vec{p}}(\vec{r})}{\partial\alpha} = p_\alpha\psi_{\vec{p}}(\vec{r}),\ \ \alpha = x,y,z$$

设 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 可分离变量 $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \prod\limits_{\alpha=x,y,z}\psi_{p_\alpha}(\alpha)$

则本征方程化为：

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi_{p_\alpha}(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha} = p_\alpha\psi_{p_\alpha}(\alpha)$$

解得：

$$\psi_{p_\alpha}(\alpha) = C_\alpha e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x\cdot x}$$

于是：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = Ce^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

例2.4

求角动量算符平方 $\hat{\vec{L}}^2$ 的本征值和本征函数

法一（利用矢量分析）：

首先证明一个结论：

$$r_i r_j \partial_i \partial_j = (\vec{r}\cdot\nabla)^2 - \vec{r}\cdot\nabla$$

证明（从右往左，验证）：

$$\begin{aligned}
(\vec{r}\cdot\nabla)^2 - \vec{r}\cdot\nabla &= (r_i\partial_i)(r_j\partial_j) - r_i\partial_i \\
&= r_i\partial_i r_j\partial_j - r_i\partial_i \\
&= r_i\delta_{ij}\partial_j + r_i r_j\partial_i\partial_j - r_i\partial_i \\
&= r_j\partial_j + r_i r_j\partial_i\partial_j - r_i\partial_i \\
&= r_i r_j\partial_i\partial_j
\end{aligned}$$

也可以从左往右证，但要配凑：

$$\begin{aligned}
r_i r_j\partial_i\partial_j &= r_i\partial_i r_j\partial_j - r_i(\partial_i r_j)\partial_j \\
&= (\vec{r}\cdot\nabla)(\vec{r}\cdot\nabla) - r_i\delta_{ij}\partial_j \\
&= (\vec{r}\cdot\nabla)^2 - r_j\partial_j \\
&= (\vec{r}\cdot\nabla)^2 - \vec{r}\cdot\nabla
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{L}}^2 &\equiv (\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}})\cdot(\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}) \\
&= -\hbar^2(\vec{r}\times\nabla)\cdot(\vec{r}\times\nabla)
\end{aligned}$$

注意到：

$$\begin{aligned}
(\vec{r}\times\nabla)\cdot(\vec{r}\times\nabla) &= (\vec{r}\times\nabla)_k(\vec{r}\times\nabla)_k \\
&= (\varepsilon_{ijk}r_i\partial_j)(\varepsilon_{lmk}r_l\partial_m) \\
&= \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmk}r_i\partial_j r_l\partial_m \\
&= \varepsilon_{kji}\varepsilon_{kml}r_i\partial_j r_l\partial_m \\
&= (\delta_{jm}\delta_{il} - \delta_{jl}\delta_{im})r_i\partial_j r_l\partial_m \\
&= r_l\partial_m r_l\partial_m - r_m\partial_l r_l\partial_m \\
&= r_l(\partial_m r_l)\partial_m + r_l r_l\partial_m\partial_m - [r_m(\partial_l r_l)\partial_m + r_m r_l\partial_l\partial_m] \\
&= r_l\delta_{ml}\partial_m + r^2\nabla^2 - r_m\delta_{ll}\partial_m - r_l r_m\partial_l\partial_m \\
&= r_m\partial_m + r^2\nabla^2 - 3\vec{r}\cdot\nabla - [(\vec{r}\cdot\nabla)^2 - \vec{r}\cdot\nabla] \\
&= \vec{r}\cdot\nabla + r^2\nabla^2 - 3\vec{r}\cdot\nabla - [(\vec{r}\cdot\nabla)^2 - \vec{r}\cdot\nabla] \\
&= r^2\nabla^2 - \vec{r}\cdot\nabla - (\vec{r}\cdot\nabla)^2
\end{aligned}$$

球坐标系下，

$$\vec{r} = r\vec{e}_r$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\vec{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\vec{e}_\varphi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

于是：

$$
\begin{aligned}
&(\vec{r}\times\nabla)\cdot(\vec{r}\times\nabla)\\
=&r^2\nabla^2-\vec{r}\cdot\nabla-(\vec{r}\cdot\nabla)^2\\
=&\left[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]-\left[r\frac{\partial}{\partial r}\right]-\left[r\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{\partial}{\partial r})\right]\\
&=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+2r\frac{\partial}{\partial r}+r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}-r\frac{\partial}{\partial r}-r\frac{\partial}{\partial r}-r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\\
&=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}
\end{aligned}
$$

法二：

$$
\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}=-\mathrm{i}\hbar[(y\partial_z-z\partial_y)\hat{x}+(z\partial_x-x\partial_z)\hat{y}+(x\partial_y-y\partial_x)\hat{z}]
$$

转化为球坐标：

$$
\begin{cases}
x=r\sin\theta\cos\varphi\\
y=r\sin\theta\sin\varphi\\
z=r\cos\theta
\end{cases}
$$

$$
\begin{cases}
r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}\\
\cos\theta=\dfrac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\\
\tan\varphi=\dfrac{y}{x}
\end{cases}
$$

$$
\begin{aligned}
\partial_x&=\partial_x r\partial_r+\partial_{\cos\theta}\partial_x\cos\theta+\partial_{\tan\varphi}\partial_x\tan\varphi\\
&=\frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\partial_r-\frac{xz}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\cos\theta}\partial_\theta-\frac{y}{x^2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\tan\varphi}\partial_\varphi\\
&=\frac{r\sin\theta\cos\varphi}{r}\partial_r-\frac{r\sin\theta\cos\varphi\cdot r\cos\theta}{r^3}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\cos\theta}{\mathrm{d}\theta}}\partial_\theta-\frac{r\sin\theta\sin\varphi}{(r\sin\theta\cos\varphi)^2}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\tan\varphi}{\mathrm{d}\varphi}}\partial_\varphi\\
&=\sin\theta\cos\varphi\partial_r+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\partial_\theta-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\partial_\varphi
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\partial_y&=\partial_y r\partial_r+\partial_{\cos\theta}\partial_y\cos\theta+\partial_{\tan\varphi}\partial_y\tan\varphi\\
&=\frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\partial_r-\frac{yz}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\cos\theta}\partial_\theta+\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\tan\varphi}\partial_\varphi\\
&=\frac{r\sin\theta\sin\varphi}{r}\partial_r-\frac{r\sin\theta\sin\varphi\cdot r\cos\theta}{r^3}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\cos\theta}{\mathrm{d}\theta}}\partial_\theta+\frac{1}{r\sin\theta\cos\varphi}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\tan\varphi}{\mathrm{d}\varphi}}\partial_\varphi\\
&=\sin\theta\sin\varphi\partial_r+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\partial_\theta+\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\partial_\varphi
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\partial_z&=\partial_z r\partial_r+\partial_{\cos\theta}\partial_z\cos\theta+\partial_{\tan\varphi}\partial_z\tan\varphi\\
&=\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\partial_r+\frac{x^2+y^2}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\cos\theta}\partial_\theta+0\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\tan\varphi}\partial_\varphi\\
&=\frac{r\cos\theta}{r}\partial_r+\frac{r^2(1-\cos^2\theta)}{r^3}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\cos\theta}{\mathrm{d}\theta}}\partial_\theta\\
&=\cos\theta\partial_r-\frac{\sin\theta}{r}\partial_\theta
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\hat{\vec{L}}=-\mathrm{i}\hbar\left[\hat{x}(-\sin\varphi\partial_\theta-\frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi)+\hat{y}(\cos\varphi\partial_\theta-\frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi)+\hat{z}(\partial_\varphi)\right]
$$

$$
\hat{\vec{L}}_x=-\mathrm{i}\hbar\left[\sin\varphi\partial_\theta-\frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi\right]
$$

$$\hat{\vec{L}}_y = -\mathrm{i}\hbar\left[\cos\varphi\partial_\theta - \frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi\right]$$

$$\hat{\vec{L}}_z = -\mathrm{i}\hbar\left[\partial_\varphi\right]$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\hat{\vec{L}}_x^2}{\hbar^2} &= [-\sin\varphi\partial_\theta - \frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi][-\sin\varphi\partial_\theta - \frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi] \\
&= (\sin^2\varphi\partial_\theta^2) + \sin\varphi\cos\varphi(-\frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\partial_\theta\partial_\varphi) + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}(\cos\varphi\partial_\theta + \sin\varphi\partial_\varphi\partial_\theta) + \frac{\cos^2\theta\cos\varphi}{\sin^2\theta}(-\sin\varphi\partial_\varphi + \cos\varphi\partial_\varphi^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\hat{\vec{L}}_y^2}{\hbar^2} &= [\cos\varphi\partial_\theta - \frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi][\cos\varphi\partial_\theta - \frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi] \\
&= \cos^2\varphi\partial_\theta^2 - \cos\varphi\sin\varphi(-\frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\partial_\theta\partial_\varphi) - \frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}(-\sin\varphi\partial_\theta + \cos\varphi\partial_\varphi\partial_\theta) + \frac{\cos^2\theta\sin\varphi}{\sin^2\theta}(\cos\varphi\partial_\varphi + \sin\varphi\partial_\varphi^2)
\end{aligned}$$

$$-\frac{\hat{\vec{L}}_z^2}{\hbar^2} = \partial_\varphi^2$$

于是：

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{L}}^2 &= \hat{\vec{L}}_x^2 + \hat{\vec{L}}_y^2 + \hat{\vec{L}}_z^2 \\
&= -\hbar^2\left[\partial_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2 + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\partial_\theta\right] \\
&= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right] \\
&= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]
\end{aligned}$$

本征方程为：

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

设 $Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_l(\theta)\Phi_m(\varphi)$，本征方程可化为：

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\Theta)}{\mathrm{d}\theta}) + l(l+1)\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\varphi)}{\mathrm{d}\varphi^2}$$

左边只和 θ 有关，右边只和 φ 有关，他们相等，只可能都等于一个常数，这个常数记为 m^2，则：

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\varphi)}{\mathrm{d}^2\varphi} + m^2\Phi(\varphi) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\Theta)}{\mathrm{d}\theta}) + l(l+1)\sin^2\theta - m^2 = 0 \tag{2}$$

对于方程 (1)，其解为：

$$\Phi(\varphi) = Ce^{\mathrm{i}m\varphi}$$

波函数的单值性要求：$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$，即：

$$Ce^{\mathrm{i}m\varphi} = Ce^{\mathrm{i}m(\varphi+2\pi)}$$

于是得到：$m \in Z$

对于方程 (2)，令 $x = \cos\theta$，则 $\Theta(\theta) = \Theta(\theta(x)) = \Theta(x)$（此时 Θ 应看作变量而非函数），注意到：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = -\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = -\sqrt{1-x^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

代入 (2)，关于 θ 的微分方程可以转化为关于 x 的微分方程：

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2\Theta(x)}{\mathrm{d}x^2}-2x\frac{\mathrm{d}\Theta(x)}{\mathrm{d}x}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta(x)=0$$

令 $\Theta(x)=(1-x^2)^n v(x)$，

$$\frac{\mathrm{d}\Theta(x)}{\mathrm{d}x}=-2nx(1-x^2)^{n-1}v(x)+(1-x^2)^n v'(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\Theta(x)}{\mathrm{d}x^2}=(1-x^2)^n v''(x)-4nx(1-x^2)^{n-1}v'(x)+2n[(2n-1)x^2-1](1-x^2)^{n-2}v(x)$$

则微分方程化为：

$$(1-x^2)v''(x)-2(2n+1)xv'(x)+\left[\frac{2n(2n+1)x^2-2n-m^2}{1-x^2}+l(l+1)\right]v(x)=0$$

当 $n=\frac{|m|}{2}$，微分方程化为：

$$(1-x^2)v''(x)-2(|m|+1)xv'(x)+\left[-|m|(|m|+1)+l(l+1)\right]v(x)=0$$

设 $v(x)$ 可展开为：

$$v(x)=\sum_{\mu=0}^{\infty}a_\mu x^\mu$$

代入方程得：

$$(1-x^2)\sum_{\mu=0}^{\infty}\mu(\mu-1)a_\mu x^{\mu-2}-2(|m|+1)x\sum_{\mu=0}^{\infty}\mu a_\mu x^{\mu-1}+\left[l(l+1)-|m|(|m|+1)\right]\sum_{\mu=0}^{\infty}a_\mu x^\mu=0$$

x^ν 项的系数等于零，于是：

$$\begin{aligned}a_{\nu+2}&=\frac{\nu(\nu-1)+2(|m|+1)\nu+|m|+m^2-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}a_\nu\\&=\frac{(\nu+|m|)(\nu+|m|+1)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}a_\nu\end{aligned}$$

级数在 $\nu=l-|m|$ 时截断，即 $a_{l-|m|+2}=0$

线性厄米算符本征态的性质：

设 $\hat{F}$ 是线性厄米算符，则线性厄米算符 $\hat{F}$ 的本征态有如下性质：

（1）正交归一性：

若线性厄米算符 $\hat{F}$ 的本征值是分立的，即本征方程为 $\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\psi_n(\vec{r})$，则有：

$$\int\psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\delta_{n,m}$$

若线性厄米算符 $\hat{F}$ 的本征值是连续的，即本征方程为 $\hat{F}\psi_f(\vec{r})=f\psi_f(\vec{r})$，则有：

$$\int\psi_{f'}^*(\vec{r})\psi_f(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}=\delta(f-f')$$

证明：

分立本征值的情况：

设 $m\neq n$，$\hat{F}$ 的厄米共轭的定义为：

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\hat{F}^\dagger\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int \psi_m(\vec{r})[\hat{F}\psi_n(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}$$

若 $\hat{F}$ 是线性厄米算符，即 $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$，代入上式消去 $\hat{F}^\dagger$ 得：

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\hat{F}\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int \psi_m(\vec{r})[\hat{F}\psi_n(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r} \tag{1}$$

$\hat{F}$ 的本征方程给出：

$$\hat{F}\psi_m(\vec{r}) = f_m\psi(\vec{r}), \hat{F}\psi_n(\vec{r}) = f_n\psi(\vec{r})$$

其中，

$$f_m \in \mathbb{R}, f_n \in \mathbb{R}$$

把上面条件代入 (1)，得：

$$\int \psi_n^*(\vec{r})f_m\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int \psi_m(\vec{r})[f_n\psi_n(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}$$

即：

$$f_m\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = f_n\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

即：

$$(f_m - f_n)\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = 0$$

由假设 $m \neq n$ 得到：

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m\mathrm{d}^3\vec{r} = 0$$

结合波函数的归一性就能得到正交归一性：

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \delta_{n,m}$$

连续本征值的情况：

由 $\hat{F}$ 的厄米共轭的定义得：

$$\int \psi_f^*(\vec{r})\hat{F}^\dagger\psi_{f'}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int \psi_{f'}(\vec{r})[\hat{F}\psi_f(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}$$

若 $\hat{F}$ 是厄米算符，即 $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$，代入上式，消去 $\hat{F}^\dagger$ 得：

$$\int \psi_f^*(\vec{r})\hat{F}\psi_{f'}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int \psi_{f'}(\vec{r})[\hat{F}\psi_f(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r} \tag{1}$$

$\hat{F}$ 的本征方程给出：

$$\hat{F}\psi_f(\vec{r}) = f\psi_f(\vec{r}),\ \ \hat{F}\psi_{f'}(\vec{r}) = f'\psi_{f'}(\vec{r})$$

代入 (1) 式得：

$$f'\int \psi_f^*(\vec{r})\psi_{f'}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = f\int \psi_{f'}(\vec{r})\psi_f^*(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

即：

$$(f - f')\int \psi_f^*(\vec{r})\psi_{f'}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = 0$$

$$

$$

（2）完备性

分立本征值，$\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\psi_n(\vec{r})$

$$
\sum_n \psi_n(\vec{r})\psi_n^*(\vec{r}')=\delta(\vec{r}-\vec{r}')
$$

连续本征值：$\hat{F}\psi_f(\vec{r})=f\psi_f(\vec{r})$

连续本征值，$\hat{F}\psi_f(\vec{r})=f\psi_f(\vec{r})$，

$$
\int \psi_f(\vec{r})\psi_f(\vec{r}')\mathrm{d}f=\delta(\vec{r}-\vec{r}')
$$

证明：

由完备性，所有本征波函数可作为一组基，它们的线性组合可表达任何一个波函数 $\Psi(\vec{r},t)$：

$$
\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_n(t)\psi_n(\vec{r})
$$

左乘 $\psi_m^*(\vec{r})$ 并对全空间积分，注意利用波函数正交归一性：

$$
\begin{aligned}
\int \psi_m^*(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}&=\sum_n c_n(t)\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\\
&=\sum_n c_n(t)\delta_{m,n}\\
&=c_m(t)
\end{aligned}
$$

把 $c_m(t)$ 代回：

$$
\begin{aligned}
\Psi(\vec{r},t)&=\sum_n c_n(t)\psi_n(\vec{r})\\
&=\sum_n\left(\int \psi_n^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r}',t)\mathrm{d}^3\vec{r}'\right)\psi_n(\vec{r})\\
&=\int \Psi(\vec{r}',t)\left(\sum_n \psi_n(\vec{r})\psi_n^*(\vec{r}')\right)\mathrm{d}^3\vec{r}'
\end{aligned}
$$

另一方面，δ 函数的筛选性质：

$$
\int \Psi(\vec{r}',t)\delta(\vec{r}'-\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}'=\Psi(\vec{r},t)
$$

对比可得波函数完备性关系：

$$
\sum_n \psi_n(\vec{r})\psi_n^*(\vec{r}')=\delta(\vec{r}'-\vec{r})=\delta(\vec{r}-\vec{r}')
$$

在状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 下对力学量 F 的各测量值的概率

分立本征值：

$$
\begin{aligned}
\bar{F} &= \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int [\sum_n c_n^*(t)\psi_n^*(\vec{r})]\hat{F}[\sum_m c_m(t)\psi_m(\vec{r})]\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \sum_{n,m} c_n^*(t)c_m(t)\int \psi_n^*(\vec{r})\hat{F}\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \sum_{n,m} c_n^*(t)c_m(t)f_m\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \sum_{n,m} c_n^*(t)c_m(t)f_m\delta_{n,m} \\
&= \sum_{n} c_n^*(t)c_n(t)f_n \\
&= \sum_{n} |c_n(t)|^2 f_n
\end{aligned}
$$

$|c_n(t)|^2$ 就是测量得到 f_n 的概率

连续本征值:

量子力学第三公设

在状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 下测量物理量 F 得到的值是其相应算符 $\hat{F}$ 的本征值 f_n（分立谱）或 f（连续谱），每种值出现的概率是 $\Psi(\vec{r},t)$ 以 $\hat{F}$ 的本征态为基作展开，的展开式中 ψ_n（分立谱）或 ψ_f（连续谱）的系数的模方

若 $\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\psi_n(\vec{r}),\hat{G}\psi_n(\vec{r})=g_n\psi_n(\vec{r})$，则 $\psi(\vec{r})$ 为 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征态。当体系处在 $\psi_n(\vec{r})$ 时，$\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 同时具有确定的测量值 f_n 和 g_n

算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对应的物理量同时具有确定测量值的条件为：$[\hat{F},\hat{G}]=\mathbf{0}$ 和体系处在它们共同的某个本征态上

命题：若线性算符厄米算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有至少一个共同本征态，则 $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=\mathbf{0}$

证明:

设 $\psi_n(\vec{r})$ 是 $\hat{F},\hat{G}$ 的共同本征态， 则有:

$$\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\psi_n(\vec{r}),\ \ \hat{G}\psi_n(\vec{r})=g_n\psi_n(\vec{r})$$

于是:

$$
\begin{aligned}
(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\psi_n(\vec{r}) &= \hat{F}\hat{G}\psi_n(\vec{r})-\hat{G}\hat{F}\psi_n(\vec{r}) \\
&= \hat{F}(g_n\psi_n(\vec{r}))-\hat{G}(f_n\psi_n(\vec{r})) \\
&= g_n\hat{F}\psi_n(\vec{r})-f_n\hat{G}\psi_n(\vec{r}) \\
&= g_nf_n\psi_n(\vec{r})-f_ng_n\psi_n(\vec{r}) \\
&= \mathbf{0}
\end{aligned}
$$

命题：若线性厄米算符 $\hat{F},\hat{G}$ 满足：$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=\mathbf{0}$，则它们有至少一个共同本征态

证明:

算符 $\hat{F}$ 的本征方程为:

$$\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\psi_n(\vec{r}) \tag{1}$$

$\hat{G}$作用于 (1) 式两边得:

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n(\vec{r})=f_n\hat{G}\psi_n(\vec{r}) \tag{2}$$

而:

$$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=\mathbf{0}\Longrightarrow\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}$$

上面结论代入 (2)，得：

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n(\vec{r}) = f_n\hat{G}\psi_n(\vec{r})$$

把 $\hat{G}\psi_n(\vec{r})$ 看作一个整体，其满足 $\hat{F}$ 的本征方程，于是 $\hat{G}\psi_n(\vec{r})$ 必定正比于 $\hat{F}$ 以 f_n 为本征值的本征态，而这个以 f_n 为本征值的本征态恰好就是 $\psi_n(\vec{r})$，记比例系数为 g_n，则有：

$$\hat{G}\psi_n(\vec{r}) = g_n\psi_n(\vec{r})$$

这就是说，$\psi_n(\vec{r})$ 也满足 $\hat{G}$ 的本征方程，于是 $\psi_n(\vec{r})$ 也是 $\hat{G}$ 的一个本征态

$$[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$$

$$[\alpha\hat{A},\beta\hat{B}] = \alpha\beta[\hat{A},\hat{B}]$$

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

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

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

$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]] + [\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]] + [\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]] = \mathbf{0}$$

例：求坐标算符和动量算符的对易关系

$$\begin{aligned}
[\hat{x},\hat{p}_x]\psi(x,y,z) &= -\mathrm{i}\hbar(x\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}x)\psi(x,y,z) \\
&= -\mathrm{i}\hbar(x\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial x} - \psi(x,y,z) - x\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial x}) \\
&= \mathrm{i}\hbar\psi(x,y,z)
\end{aligned}$$

$$[\hat{x},\hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$$

$$\begin{aligned}
[\hat{x},\hat{p}_y] &= -\mathrm{i}\hbar(x\partial_y - \partial_y x) \\
&= -\mathrm{i}\hbar(x\partial_y - x\partial_y) \\
&= \mathbf{0}
\end{aligned}$$

$$[\hat{y},\hat{p}_y] = \mathrm{i}\hbar$$

$$\boxed{[\hat{r}_m,\hat{p}_n] = \mathrm{i}\hbar\delta_{m,n}}$$

$$\boxed{[\hat{r}_i,\hat{r}_j] = \mathbf{0}}$$

$$\boxed{[\hat{p}_i,\hat{p}_j] = \mathbf{0}}$$

j'k'l'k'l'k'l'k'l'k'l'k'l'k'l'k'l'k'l

$$[\hat{x}_1,\hat{L}_1] = \mathbf{0}$$

$$[\hat{x}_1,\hat{L}_2] = \hat{x}_3[\hat{x}_1,\hat{p}_1] + [\hat{x}_1,\hat{x}_3]\hat{p}_1 = \mathrm{i}\hbar\hat{x}_3$$

$$[\hat{x}_1,\hat{L}_3] = -\mathrm{i}\hbar\hat{x}_2$$

$$\boxed{[\hat{x}_l,\hat{L}_m] = \mathrm{i}\hbar\sum_n\varepsilon_{lmn}\hat{x}_n}$$

$$[\hat{p}_1,\hat{L}_1] = 0$$

$$[\hat{p}_1,\hat{L}_2] = \mathrm{i}\hbar\hat{p}_3$$

$$[\hat{p}_1,\hat{L}_3] = -\mathrm{i}\hbar\hat{p}_2$$

$$\boxed{[\hat{p}_l,\hat{L}_m]=\mathrm{i}\hbar\sum_n\varepsilon_{lmn}\hat{p}_n}$$

$$[\hat{L}_1,\hat{L}_2]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_3$$

$$\boxed{[\hat{L}_l,\hat{L}_m]=\mathrm{i}\hbar\sum_n\varepsilon_{lmn}\hat{L}_n}$$

有用的公式：

$$(\hat{F}\hat{G})^\dagger=\hat{G}^\dagger\hat{F}^\dagger$$

证明：

由厄米共轭的定义：

$$\begin{aligned}\int u^*(\vec{r})(\hat{F}\hat{G})^\dagger v(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}&=\int v(\vec{r})[\hat{F}\hat{G}u(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\left[\int v^*(\vec{r})(\hat{F}^\dagger)^\dagger[\hat{G}u(\vec{r})]\mathrm{d}^3\vec{r}\right]^*\\&=\left[\int \hat{G}u(\vec{r})[\hat{F}^\dagger v(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\right]^*\\&=\left[\int [\hat{F}^\dagger v(\vec{r})]^*(\hat{G}^\dagger)^\dagger u(\vec{r})\right]^*\\&=\left[\int u(\vec{r})[\hat{G}^\dagger\hat{F}^\dagger v(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\right]^*\\&=\int u^*(\vec{r})\hat{G}^\dagger\hat{F}^\dagger v^*(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\end{aligned}$$

对比可知：

$$(\hat{F}\hat{G})^\dagger=\hat{G}^\dagger\hat{F}^\dagger$$

物理量完全集

能同时具有确定测量值的额一组独立物理量的值可以完备刻画系统的状态；可以同时测量的物理量所对应的算符是彼此对易的，称能够完全标志系统状态的独立物理量为**物理量完全集**

海森堡不确定关系

设 $\hat{F},\hat{G}$ 均为线性厄米算符，若 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易，设 $[\hat{F},\hat{G}]=\mathrm{i}\hat{d}\neq\mathbf{0}$，定义：

$$\Delta\hat{F}\equiv\hat{F}-\bar{F},\ \ \Delta\hat{G}\equiv\hat{G}-\bar{G}$$

$$\Delta F\equiv\sqrt{\overline{(\hat{F}-\bar{F})^2}},\ \ \Delta G\equiv\sqrt{\overline{(\hat{G}-\bar{G})^2}}$$

由算符的厄米共轭的定义有：

$$\begin{aligned}I&\equiv\int\psi^*(\vec{r})\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\int\hat{a}\psi(\vec{r})[\hat{a}\psi(\vec{r})]^*\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\int|\hat{a}\psi(\vec{r})|^2\mathrm{d}^3\vec{r}\\&\geqslant 0\end{aligned}$$

令 $\hat{a}=\xi\Delta\hat{F}-\mathrm{i}\Delta\hat{G}$，其中 $\xi\in\mathbb{R}$，注意到 I 是 ξ 的函数，即 $I=I(\xi)$，于是：

$$
\begin{aligned}
I(\xi) &\equiv \int \psi^*(\vec{r})\hat{a}^\dagger \hat{a}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \psi^*(\vec{r})\left[\xi(\hat{F}^\dagger - \bar{F}) + \mathrm{i}(\hat{G}^\dagger - \bar{G})\right]\left[\xi(\hat{F} - \bar{F}) - \mathrm{i}(\hat{G} - \bar{G})\right]\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
(\text{厄米算符的性质}) &= \int \psi^*(\vec{r})\left[\xi(\hat{F} - \bar{F}) + \mathrm{i}(\hat{G} - \bar{G})\right]\left[\xi(\hat{F} - \bar{F}) - \mathrm{i}(\hat{G} - \bar{G})\right]\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \psi^*(\vec{r})\Big[\xi^2(\hat{F} - \bar{F})(\hat{F} - \bar{F}) - \mathrm{i}\xi(\hat{F} - \bar{F})(\hat{G} - \bar{G}) + \mathrm{i}\xi(\hat{G} - \bar{G})(\hat{F} - \bar{F}) + (\hat{G} - \bar{G})(\hat{G} - \bar{G})\Big]\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \xi^2 \int \psi^*(\vec{r})(\Delta\hat{F})^2\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} - \mathrm{i}\xi \int \psi^*(\vec{r})[\hat{F}, \hat{G}]\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} + \int \psi^*(\vec{r})(\Delta\hat{G})^2\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \xi^2 \int \psi^*(\vec{r})(\Delta\hat{F})^2\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} + \xi \int \psi^*(\vec{r})\hat{d}\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} + \int \psi^*(\vec{r})(\Delta\hat{G})^2\psi(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{(\Delta\hat{F})^2}\xi^2 + \bar{d}\xi + \overline{(\Delta\hat{G})^2}
\end{aligned}
$$

$I(\xi) \geqslant 0$ 要求：

$$
\bar{d}^2 - 4\overline{(\Delta\hat{F})^2} \cdot \overline{(\Delta\hat{G})^2} \leqslant 0
$$

于是：

$$
\sqrt{\overline{(\Delta\hat{F})^2}} \cdot \sqrt{\overline{(\Delta\hat{G})^2}} \geqslant \frac{\bar{d}}{2}
$$

即：

$$
\Delta F \Delta G \geqslant \frac{\bar{d}}{2}
$$

坐标动量不确定关系：

$$
[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \Longrightarrow \Delta x \Delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}
$$

不确定关系否定了经典轨道概念：经典质点的演化遵循确定的轨道，故任何时刻质点均有明确的坐标和动量（即 $\Delta x = \Delta p_x = 0$）。但微观粒子 $\Delta x \Delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}$，它从本质上体现着波粒二象性

一维自由粒子波函数：

$$
\psi(x) = (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x)}
$$

粒子有确定的动量 p_x，动量的不确定度 $\Delta p_x = 0$，由海森堡不确定关系知坐标的不确定度 $\Delta x = \infty$

一维定域粒子波函数：

$$
\psi(x) = \delta(x - x_0)
$$

其动量分布概率幅为：

$$
c_{p_x} = \int \psi^*_{p_x}(x)\psi(x)\mathrm{d}x = (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x_0}
$$

$|c_{p_x}|^2$ 为常数，说明动量取任何值的概率相等，即 $\Delta p_x = \infty$

第3章 量子力学的动力学

薛定谔方程：

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

其中，$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)$

量子力学第四公设：

描述微观粒子状态的波函数随时间的演化服从薛定谔方程

解薛定谔方程：

设 $\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$

$$\mathrm{i}\hbar\psi(\vec{r})\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=f(t)\hat{H}\psi(\vec{r})$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{H}\psi(\vec{r})=E$$

$$\begin{cases}\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})\\ \dfrac{\mathrm{d}f(t)}{f(t)}=-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}E\mathrm{d}t\end{cases}$$

对于定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$，设其本征值为 E_n，本征解为 $\psi_n(x)$，代入方程 $\frac{\mathrm{d}f(t)}{f(t)}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\mathrm{d}t$，得：

$$\frac{\mathrm{d}f_n(t)}{f_n(t)}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n\mathrm{d}t$$

积分得：

$$f_n(t)=c_n'e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt}$$

于是 $\Psi(\vec{r},t)$ 的特解为：

$$\Psi_n(\vec{r},t)=f_n(t)\psi_n(\vec{r})=c_n'e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt}$$

其通解为特解的线性组合：

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_ne^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt}\psi_n(\vec{r})$$

其中，c_n' 被吸收到 c_n

解薛定谔方程的步骤

（1）求解定态薛定谔方程：

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r})=E_n\psi(\vec{r})$$

（2）将初态按定态作展开：

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_n\psi_n(\vec{r})$$

（3）薛定谔方程的解为：

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_ne^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt}\psi_n(\vec{r})$$

概率密度和概率流密度

概率密度：

$$\rho(\vec{r},t)\equiv|\Psi(\vec{r},t)|^2=\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$$

概率流密度：

$$\vec{J}(\vec{r},t)\equiv\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}[\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)-\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)]$$

可以验证：

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}(\vec{r},t)=0$$

证明：

需要用到结论：

$$\begin{aligned}\nabla\cdot(\varphi\vec{A}) &= \partial_i(\varphi\vec{A})_i\\ &= \partial_i(\varphi A_i)\\ &= A_i\partial_i\varphi+\varphi\partial_i A_i\\ &= A_i(\nabla\varphi)_i+\varphi\partial_i A_i\\ &= \vec{A}\cdot\nabla\varphi+\varphi\nabla\cdot\vec{A}\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t}=\Psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}+\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t),\quad -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t)$$

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\vec{J}(\vec{r},t) &\equiv \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla\cdot[\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)-\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)]\\ &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[(\nabla\Psi^*)\cdot(\nabla\Psi)+\Psi\nabla^2\Psi^*-(\nabla\Psi)\cdot(\nabla\Psi^*)-\Psi^*\nabla^2\Psi\right]\\ &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\Psi\nabla^2\Psi^*-\Psi^*\nabla^2\Psi\right]\\ &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\Psi(\frac{2m\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t})-\Psi^*(-\frac{2m\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t})\right]\\ &= -\left[\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right]\end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}(\vec{r},t) &= \Psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}+\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)-\left[\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right]\\ &= 0\end{aligned}$$

物理量平均值随时间的演化

为啥在积分号外面是 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$，放到积分号里面就变成 $\frac{\partial}{\partial t}$ 了呢?

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\right]\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \frac{\partial \Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\cdot\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{r},t)(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t})\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t}\mathrm{d}^3\vec{r} \\
(\text{薛定谔方程}) &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int [\hat{H}\Psi(\vec{r},t)]^*\cdot\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} + \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \hat{F}\Psi(\vec{r},t)[\hat{H}\Psi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{H}^\dagger\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{H}\hat{F}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H})\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int \Psi^*(\vec{r},t)[\hat{H},\hat{F}]\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\overline{[\hat{H},\hat{F}]} \\
&= \overline{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}
\end{aligned}
$$

体系具有某种对称性是指其在相应变换下具有不变性

量子力学的“不变”要满足：

1.波函数的归一化不变（变换之前波函数归一，变换之后波函数也要归一）：

$$\int [\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]^*[\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]\mathrm{d}^3\vec{r} = 1$$

注意到：

$$
\begin{aligned}
\int [\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]^*[\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]\mathrm{d}^3\vec{r} &= \int [\hat{T}\Psi(\vec{r},t)][\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]^*\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{T}^\dagger[\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{T}^\dagger\hat{T}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}
\end{aligned}
$$

于是：$\hat{T}^\dagger\hat{T} = \mathbf{1}$，$\hat{T}$ 是幺正变换

2.动力学不变：

变换后的波函数 $\hat{T}\Psi(\vec{r},t)$ 仍应满足薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}[\hat{T}\Psi(\vec{r},t)] = \hat{H}[\hat{T}\Psi(\vec{r},t)]$$

不显含时间，可提出 $\hat{T}$，同乘 $\hat{T}^\dagger$：

$\hat{H}\hat{T} = \hat{T}\hat{H}$

若 $\hat{T}^\dagger = \hat{T}$，则 $\hat{T}$ 对应的物理量为守恒量

若 $\hat{T}^\dagger \neq \hat{T}$，由其幺正性可令 $\hat{T} = e^{\mathrm{i}\lambda\hat{G}}$，其中 $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$，可证 $[\hat{T},\hat{H}] = \mathbf{0} \Longrightarrow [\hat{G},\hat{H}] = \mathbf{0}$，于是 $\hat{G}$ 为守恒量

1.空间平移不变 $\rightarrow$ 动量守恒

定义：

$$\hat{D}_{\vec{a}}\Psi(\vec{r},t)\equiv\Psi(\vec{r}+\vec{a},t)$$

平移算符的无穷小生成元：

$$\begin{aligned}\hat{D}_{\delta\vec{a}}\Psi(\vec{r},t)&\equiv\Psi(\vec{r}+\delta\vec{a},t)\\ (\text{泰勒展开})&=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}\frac{\partial^i\Psi(\vec{r},t)}{\partial\vec{r}^i}\cdot(\delta\vec{a})^i\\ &=\left(\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}(\delta\vec{a})^i\cdot\frac{\partial^i}{\partial\vec{r}^i}\right)\Psi(\vec{r},t)\\ &=\left(\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}(\delta\vec{a})^i\cdot\nabla^i\right)\Psi(\vec{r},t)\\ &=\left(\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!}(\delta\vec{a}\cdot\nabla)^i\right)\Psi(\vec{r},t)\\ (\text{形式上})&=e^{\delta\vec{a}\cdot\nabla}\Psi(\vec{r},t)\end{aligned}$$

注意到：

$$\begin{aligned}\delta\vec{a}\cdot\nabla&=\frac{\delta\vec{a}}{-\mathrm{i}\hbar}\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\\ &=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\end{aligned}$$

于是：

$$\hat{D}_{\delta\vec{a}}\Psi(\vec{r},t)=e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}}\Psi(\vec{r},t)$$

于是：

$$\hat{D}_{\delta\vec{a}}=e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}}$$

空间平移不变性要求：

$$\hat{D}_{\delta\vec{a}}\Psi(\vec{r},t)$$

2.空间旋转不变 $\rightarrow$ 角动量守恒

定义：$\hat{R}_{\delta\vec{\varphi}}\Psi(\vec{r},t)\equiv\Psi(\vec{r}+\delta\vec{\varphi}\times\vec{r},t)$

$$\hat{R}_{\delta\vec{\varphi}}\Psi(\vec{r}-\delta\vec{\varphi}\times\vec{r},t)=\Psi(\vec{r},t)$$

对 $\Psi(\vec{r}+\delta\vec{\varphi}\times\vec{r},t)$ 以 在 $(\vec{r},t)$ 点作泰勒展开得：

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}+\delta\vec{\varphi}\times\vec{r},t)&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\partial^k\Psi(\vec{r},t)}{\partial\vec{r}^k}\cdot(\delta\vec{\varphi}\times\vec{r})^k\\ &=\left(\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\cdot(\delta\vec{\varphi}\times\vec{r})^k\cdot\frac{\partial^k}{\partial\vec{r}^k}\right)\Psi(\vec{r},t)\\ (\text{形式上})&=e^{(\delta\vec{\varphi}\times\vec{r})\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{r}}}\Psi(\vec{r},t)\\ &=e^{(\delta\vec{\varphi}\times\vec{r})\cdot\nabla}\Psi(\vec{r},t)\\ &=e^{(\vec{r}\times\nabla)\cdot\delta\vec{\varphi}}\Psi(\vec{r},t)\\ &=e^{[\vec{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla)]\cdot\delta\vec{\varphi}/(-\mathrm{i}\hbar)}\Psi(\vec{r},t)\\ &=e^{(\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}})\cdot\delta\vec{\varphi}/(-\mathrm{i}\hbar)}\Psi(\vec{r},t)\\ &=e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\vec{L}}\cdot\delta\vec{\varphi}}\Psi(\vec{r},t)\end{aligned}$$

3.时间平移不变 $\rightarrow$ 能量守恒

定义：$\hat{D}_{\delta t}\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r},t+\delta t)$

泰勒展开：

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r},t+\delta t)&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\partial^k\Psi(\vec{r},t)}{\partial t^k}(\delta t)^k\\&=\left(\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}(\delta t)^k\frac{\partial^k}{\partial t^k}\right)\Psi(\vec{r},t)\\&=e^{\delta t\frac{\partial}{\partial t}}\Psi(\vec{r},t)\\&=e^{\frac{\delta t}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}}\Psi(\vec{r},t)\\&=e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta t\hat{H}}\Psi(\vec{r},t)\end{aligned}$$

4.空间反演不变 $\rightarrow$ 宇称守恒

宇称算符：$\hat{P}$，$\hat{P}=\hat{P}^{\dagger}$

$$P\psi(\vec{r})=P\psi(-\vec{r})$$

本征方程：

$$\hat{P}\psi(\vec{r})=P\psi(\vec{r})$$

$$P^2\psi(\vec{r})=\psi(\vec{r})$$

$$P=\pm 1$$

$$\hat{P}\psi_E(\vec{r})=\psi_E(\vec{r})=\psi_E(-\vec{r})$$

偶宇称

$$\hat{P}\psi_O(\vec{r})=-\psi_O(\vec{r})=-\psi_O(-\vec{r})$$

奇宇称

一维定态解

一维无限深势阱

> 比如细金属杆中电子所处势场

粒子在一维无限深势阱中运动，其势能为：

$$U(x)=\begin{cases}0 & ,|x|<a\\ \infty & ,|x|\geqslant a\end{cases}$$

求定态解

当 $|x|\geqslant a$，$U_0\rightarrow\infty$，定态方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+U_0\psi(x)=E\psi(x)$$

由波函数的有限性得：

$$\psi(x)=0,\ \ |x|\geqslant a$$

当 $|x|<a,U(x)=0$，定态方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}=E\psi(x)$$

等价于：

$$\psi''(x)+\alpha^2\psi(x)=0,\ \boxed{\alpha^2=\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

解得：

$$\psi(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x,\ \ |x|<a$$

连续性条件要求（势能可以突变，但波函数要连续）：

$$\begin{aligned}\lim_{x\to -a^+}\psi(x)&=\psi(-a)\\&=0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lim_{x\to a^-}\psi(x)&=\psi(a)\\&=0\end{aligned}$$

得：

$$A\sin\alpha a=0,\ \ B\cos\alpha a=0$$

若 $A=B=0$，$\psi(x)$ 在 $x\in\mathbb{R}$ 上恒为零，没有意义

若 $B=0,A\neq 0$，则 $\sin\alpha a=0\Longrightarrow\alpha=\frac{k\pi}{a}=\frac{2k\pi}{2a}$

若 $A=0,B\neq 0$，则 $\cos\alpha a=0\Longrightarrow\alpha=\frac{(k+1/2)\pi}{a}=\frac{(2k+1)\pi}{2a}$

综上，定态解可表示为：

$$\psi_n(x)=\begin{cases}A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & ,\ n=2,4,\cdots;|x|<a\\ B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & ,\ n=1,3,\cdots;|x|<a\\ 0 & ;|x|\geqslant a\end{cases}$$

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

归一化得：

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & ,\ n=2,4,\cdots;|x|<a\\ \dfrac{1}{\sqrt{a}}\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & ,\ n=1,3,\cdots;|x|<a\\ 0 & ;|x|\geqslant a\end{cases}$$

一维有限深势阱

粒子在一维有限深方势阱：

$$U(x)=\begin{cases}0 & ,|x|<a\\ U_0 & ,|x|\geqslant a\end{cases}$$

中运动，求其定态（$0<E<U_0$）

定态方程：

$$\begin{cases}\psi_1''(x)-\lambda^2\psi_1(x)=0,x<-a\\ \psi_2''(x)+k^2\psi_2(x)=0,|x|<a\\ \psi_3''(x)-\lambda^2\psi_3(x)=0,x>a\end{cases}$$

由波函数的有限性得：

$$
\begin{cases}
\psi_1(x) = Ae^{\lambda x} & , x < -a \\
\psi_2(x) = C\cos kx + D\sin kx & , |x| < a \\
\psi_3(x) = Be^{-\lambda x} & , x > a
\end{cases}
$$

其中，

$$
\lambda = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}
$$

由波函数的连续性有 $\psi_1(-a) = \psi_2(-a), \psi_1'(-a) = \psi_2'(-a), \psi_2(a) = \psi_3(a), \psi_2'(a) = \psi_3'(a)$，得:

$$
\begin{bmatrix}
\lambda e^{-\lambda a} & 0 & -k\sin ka & -k\cos ka \\
e^{-\lambda a} & 0 & -\cos ka & \sin ka \\
0 & -\lambda e^{-\lambda a} & k\sin ka & -k\cos ka \\
0 & e^{-\lambda a} & -\cos ka & -\sin ka
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}
$$

方程有非平凡解要求系数行列式为零，得到:

$$
(\lambda\cos ka - k\sin ka)(\lambda\sin ka + k\cos ka) = 0
$$

若 $\lambda = k\tan ka$，则 $B = A, C = Ae^{-\lambda a}\sec ka, D = 0$

$$
\psi(x) = \begin{cases}
Ae^{\lambda x} & , x \leqslant -a \\
A^{-\lambda a}\sec ka\cos kx & , |x| < a \\
Ae^{-\lambda x} & , x \geqslant a
\end{cases}
$$

若 $\lambda = -k\cot ka$，则 $B = -A, C = 0, D = -Ae^{-\lambda a}\csc ka$

$$
\psi(x) = \begin{cases}
Ae^{\lambda x} & , x \leqslant -a \\
-A^{-\lambda a}\csc ka\sin kx & , |x| < a \\
-Ae^{-\lambda x} & , x \geqslant a
\end{cases}
$$

一维简谐势场

$$
U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2
$$

定态方程 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ 的具体形式为:

$$
(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2)\psi(x) = E\psi(x)
$$

无量纲化:

$$
[m][\omega]^2[x]^2 = [\hbar][\omega] \Longrightarrow [x]^2 = \frac{[\hbar]}{[m][\omega]}
$$

定义:

$$
x_0 \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}
$$

$$
x = x_0\xi
$$

ξ 是无量纲变量

$$
E = \frac{\hbar\omega}{2}\lambda
$$

λ 是无量纲变量

定态方程化为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{m\omega}{\hbar}\frac{\mathrm{d}^2\psi(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2}+\frac{m\omega^2}{2}\frac{\hbar}{m\omega}\xi^2\psi(\xi)-\frac{\hbar\omega}{2}\lambda\psi(\xi)=0$$

令，即：

$$\psi''(\xi)+(\lambda-\xi^2)\psi(\xi)=0$$

当 $\xi=\pm\infty$，方程发散，要用渐进法消除发散

当 $\xi\to\pm\infty$，由波函数的有限性，得到渐进方程：

$$\psi''(\xi)-\xi^2\psi(\xi)=0$$

得：

$$

\psi(\xi)
=e{-\frac{\xi2}{2}},\xi\to \pm \infty
$$

设解为：

$$\begin{gathered}\psi(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi),\\ \psi'(\xi)=-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi)+e^{-\frac{\xi^2}{2}}u'(\xi),\\ \psi''(\xi)=-e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi)+\xi^2e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi)-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}u'(\xi)-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}u'(\xi)+e^{-\frac{\xi^2}{2}}u''(\xi)\end{gathered}$$

定态方程变为：

$$u''(\xi)-2\xi u'(\xi)+(\lambda-1)u(\xi)=0$$

方程不发散，可用级数法求解

$$u(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\xi^\nu$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu[\nu(\nu-1)\xi^{\nu-2}-(2\nu-\lambda+1)\xi^\nu]=0$$

考察 ξ^μ 的系数：

$$a_{\mu+2}(\mu+2)(\mu+1)-(2\mu-\lambda+1)a_\mu=0$$

得到递推关系：

$$a_{\mu+2}=\frac{2\mu-\lambda+1}{(\mu+1)(\mu+2)}a_\mu$$

$$\lim_{\mu\to\infty}\frac{a_{\mu+2}}{a_\mu}=\frac{2}{\mu}$$

泰勒展开：

$$e^{\xi^2}=\sum_n\frac{\xi^{2n}}{n!}=\sum_\mu\frac{\xi^\mu}{(\frac{\mu}{2})!}$$

若级数不自然截断，则 $u(\xi)\sim e^{\xi^2}$，代入

$$\psi(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi)\sim e^{\frac{\xi^2}{2}}$$

其在 $\xi\to\pm\infty$ 时发散

故 $u(\xi)$ 必在某阶截断

设在 $\mu = n$ 阶截断

$$a_{n+2} = \frac{2n-\lambda+1}{(n+1)(n+2)}a_n = 0 \Longrightarrow \lambda = 2n+1$$

$$\frac{E}{\hbar\omega/2} = 2n+1 \Longrightarrow E = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}),\ \ n = 0,1,2,\cdots$$

代入 λ:

$$a_{\mu+2} = \frac{2\mu-(2n+1)+1}{(\mu+1)(\mu+2)}a_\mu = \frac{2(\mu-n)}{(\mu+1)(\mu+2)}a_\mu$$

求 $\psi_n(x)$:

当 $n=0$，得到 $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$

$$a_{\mu+2} = \frac{2\mu}{(\mu+1)(\mu+2)}a_\mu$$

$$a_2 = 0$$

舍弃奇数阶

$$u(\xi) = a_0$$

$$\psi_0(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}u(\xi) = a_0 e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$\psi_0(x) = a_0 e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

波函数的归一性:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_0(x)|^2\mathrm{d}x = 1 \Longrightarrow a_0 = (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}}$$

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}}e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}\\ &= (\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}})^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\end{aligned}$$

当 $n=1$，

级数展开系数递推关系为:

$$a_{\mu+2} = \frac{2(\mu-1)}{(\mu+1)(\mu+2)}a_\mu$$

奇数阶:

$$a_3 = 0,\ \ a_5 = 0,\cdots$$

偶数阶舍弃

$$u(\xi) = a_1\xi$$

$$\psi_1(\xi) = a_1\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= a_1\frac{x}{x_0}e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}\\ &= a_1\frac{x}{x_0}xe^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}\end{aligned}$$

归一性:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_1(x)|^2\mathrm{d}x=1\Longrightarrow a_1=(\frac{x_0\sqrt{\pi}}{2})^{-\frac{1}{2}}$$

$$\psi_1(x)=(x_0\frac{\sqrt{\pi}}{2})^{-\frac{1}{2}}\frac{x}{x_0}e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

一般地，有限截断后的厄米方程变为：

$$u_n''(\xi)-2\xi u_n'(\xi)+2nu_n(\xi)=0$$

其解为厄米多项式：

$$u_n(\xi)=H_n(\xi)=(-1)^ne^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^n}e^{-\xi^2}$$

对应的本征波函数为：

$$\psi_n(x)=N_nH_n(\frac{x}{x_0})e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

$$N_n=(x_0\sqrt{\pi}2^nn!)^{-\frac{1}{2}}$$

厄米多项式的性质

$$\frac{\mathrm{d}H_n(\xi)}{\mathrm{d}\xi}=2\xi H_n(\xi)-H_{n+1}(\xi)=2nH_{n-1}(\xi)$$

谐振子本征态满足：

$$\hat{x}\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}(x)+\sqrt{n}\psi_{n-1}(x)\right]$$

$$\hat{p}\psi_n(x)=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}(x)-\sqrt{n}\psi_{n-1}(x)\right]$$

一维薛定谔方程的普遍性质

1.分立能量本征值

2. $\lim\limits_{x\to\pm\infty}\psi_n(x)=0$；$\psi_n(x)$ 是实函数；束缚态

3.体系无简并

4.势能都是偶函数 $V(x)=V(-x)\Longrightarrow\psi_n(x)$ 有确定的宇称

势垒贯穿

粒子以给定能量 $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ 自左方入射至势场 $V(x)=\begin{cases}0 & ,x<0,x>a\\ U_0 & ,0\leqslant x\leqslant a\end{cases}$，设 $E<U_0$，求粒子的运动状态

定态方程 $\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)$ 的具体形式为：

$$\begin{cases}\psi''(x)+k^2\psi(x)=0,k=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}},x<0,x>a\\ \psi''(x)-\beta^2\psi(x)=0,\beta=\sqrt{\dfrac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}},0\leqslant x\leqslant a\end{cases}$$

其中，A 项为入射波，R 项为反射波，$$D 项为透射波

$$\begin{cases}\psi_1(x)=Ae^{\mathrm{i}kx}+Re^{\mathrm{i}kx} & ,x<0\\ \psi_2(x)=Be^{\beta x}+Ce^{-\beta x} & ,0\leqslant x\leqslant a\\ \psi_3(x)=De^{\mathrm{i}kx} & ,x>a\end{cases}$$

连续性条件：

$$\begin{cases}\psi_1(0)=\psi_2(0)\\ \psi_1'(0)=\psi_2'(0)\\ \psi_2(a)=\psi_3(a)\\ \psi_2'(a)=\psi_3'(a)\end{cases}\Longrightarrow$$

第4章 类氢原子的能级

国际单位制(MKS)与高斯单位制(CGS)

拉普拉斯算符的球坐标表示：

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

中心力场问题的一般分析

$$\hat{H}=\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2M}+U(r)$$

$\{\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z\}$ 组成力学量完全集，其共同本征态 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 是系统的定态

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

归一化：$\int|Y_{lm}(\theta\,\varphi)|\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=1$

分离变量 $\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$，代入定态本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r})+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}+U(r)\right]R_l(r)=ER_l(r)$$

令 $R_l(r)=\frac{u_l(r)}{r}$，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}+U(r)\right]u_l(r)=Eu_l(r)$$

$R_l(r)$ 的归一化：

$$\int_0^{+\infty}|R_l(r)|^2r^2\mathrm{d}r=\int_0^{+\infty}|u_l(r)|^2\mathrm{d}r=1$$

$u_l(r)$ 表示波函数径向分量的概率分布

径向方程

电子在核的库仑场中运动，假定核不动，

$$U(r)=-\frac{Ze^2}{r}$$

$$u_l''(r)+\left[\frac{2ME}{\hbar^2}+\frac{2MZe^2}{\hbar^2r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l(r)=0$$

无量纲化：$\rho=\frac{r}{a_0}$

$$u_l(\rho)+\left[\frac{2Z}{\rho}-\alpha^2-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u_l(\rho)=0$$

$$E_n = -\frac{ZM(c\alpha)^2}{2n^2}$$

第 n 能级的简并度为 n^2

总定态波函数

电子在库仑场运动的定态波函数为：

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$n = 1, 2, \cdots; l = 0, 1, 2, \cdots, n-1; m = -l, -l+1, \cdots, l$

$$\begin{bmatrix} \hat{H} \\ \hat{L}^2 \\ \hat{L}_z \end{bmatrix} \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = \begin{bmatrix} E_n \\ l(l+1)\hbar^2 \\ m\hbar \end{bmatrix} \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$$

$E_n = -\frac{Z^2M(c\alpha)^2}{2n^2}$

空间概率分布：

$$|\psi_{nlm}|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

径向概率分布：

$$P_{nl}\mathrm{d}r = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r$$

角度概率分布：

$$P_{lm}\mathrm{d}\Omega = |Y_{lm}|^2 \mathrm{d}\Omega$$

磁矩

$$\vec{J} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\nabla\psi^*_{nlm}(r,\theta,\varphi) - \psi^*_{nlm}(r,\theta,\varphi)\nabla\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right]$$

$$J_r = 0$$

$$J_\theta = 0$$

$$J_\varphi = \frac{m\hbar}{Mr\sin\theta}|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2$$

屏蔽效应

$$\lim_{r\to+\infty} V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{r}$$

$$\lim_{r\to0^+} V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

引入等效势：

$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} - \lambda a_0 \frac{e^2}{r^2}$$

量子数亏损

$$\delta_l = \frac{\lambda}{l+\frac{1}{2}}$$

$$E_{n,l} = -\frac{Me^4}{2\hbar^2(n-\delta_l)^2}$$

第5章 定态微扰方法

为求解方程：

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$$

可将 $\psi_n(\vec{r})$ 和 E_n 展开为：

$$E_n = E_n^{(0)}\lambda^0 + E_n^{(1)}\lambda^1 + E_n^{(2)}\lambda^2 + \cdots$$

$$\psi_n(\vec{r}) = \psi_n^{(0)}(\vec{r})\lambda^0 + \psi_n^{(1)}(\vec{r})\lambda^1 + \psi_n^{(2)}(\vec{r})\lambda^2 + \cdots$$

其中，λ 是个小量

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_n(\vec{r}) = \psi_n^{(0)}(\vec{r}) + \lambda\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(\vec{r}) + \cdots$$

$$[\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}][\psi_n^{(0)}(\vec{r}) + \lambda\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(\vec{r}) + \cdots] = [E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots][\psi_n^{(0)}(\vec{r}) + \lambda\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(\vec{r}) + \cdots]$$

λ^0

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

λ^1

$$\hat{H}_0\psi^{(1)}(\vec{r}) + \hat{V}\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

λ^2

$$\hat{H}_0\psi_n^{(2)}(\vec{r}) + \hat{V}\psi_n^{(1)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}(\vec{r}) + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

整理得：

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}(\vec{r}) = (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)}(\vec{r}) \tag{1}$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}(\vec{r}) = (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(1)}(\vec{r}) + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}(\vec{r}) \tag{2}$$

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{k\neq n}\frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

$$\boxed{\psi_n = \psi_n^{(0)} +}$$

无简并微扰方法

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

一个本征能量 $E_n^{(0)}$ 对应一个本征波函数 $\psi_n^{(0)}(\vec{r})$

对方程 (1) 左乘 $\psi_n^{(0)*}(\vec{r})$，并对全空间积分得：

$$\int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\hat{H}_0\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^2\vec{r} - E_n^{(0)}\int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = E_n^{(1)}\int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\psi_n^{(0)}(\vec{r}) - \int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\hat{V}\psi_n^{(0)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

注意到 $\hat{H}_0$ 是厄米算符，于是：

$$\int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\hat{H}_0\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\hat{H}_0^{\dagger}\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r} = \int\psi_n^{(1)}(\vec{r})[\hat{H}_0\psi_n^{(0)}]^*\mathrm{d}^3\vec{r} = E_n^{(0)}\int\psi_n^{(1)}(\vec{r})\psi_n^{(0)*}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

得到：

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \equiv \int \psi_n^{(0)*}(\vec{r})\hat{V}\psi_n^{(0)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

例：$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x} + \alpha\hat{x}$

例：$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x} + \alpha\hat{p}$

例：$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x} + \alpha\hat{p}$

有简并微扰方法

$\hat{H}_0$ 有 s 重简并：

$$\hat{H}_0\psi_{n_i}^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_{n_i}^{(0)}(\vec{r})$$

$$\psi_{n\alpha}^{(0)}(\vec{r}) \equiv \sum_{j=1}^{s} c_{\alpha j}\psi_{n_j}^{(0)}(\vec{r})$$

$$\hat{H}_0\psi_{n\alpha}^{(0)}(\vec{r}) + \hat{V}\psi_{n\alpha}^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\psi_{n\alpha}^{(1)}(\vec{r}) + E_n^{(1)}\psi_{n\alpha}^{(0)}(\vec{r})$$

$$\begin{bmatrix} V_{n_1,n_1} & V_{n_1,n_2} & \cdots & V_{n_1,n_s} \\ V_{n_2,n_1} & V_{n_2,n_2} & \cdots & V_{n_2,n_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n_s,n_1} & V_{n_s,n_2} & \cdots & V_{n_s,n_s} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\alpha 1} \\ C_{\alpha 2} \\ \vdots \\ C_{\alpha s} \end{bmatrix} = E_{n\alpha}^{(1)} \begin{bmatrix} C_{\alpha 1} \\ C_{\alpha 2} \\ \vdots \\ C_{\alpha s} \end{bmatrix}$$

例：粒子在二维无限深方势阱 $(0 < x < a, 0 < y < a)$ 中运动

（1）求能级与能量本征态

（2）若其受微扰 $H' = \lambda xy$，求最低两能级的一阶修正

（1）

能量本征值为：

$$E_{n_x,n_y}^{(0)} = \frac{\pi^2\hbar^2(n_x^2 + n_y^2)}{2ma^2}$$

本征态为：

$$\psi_{n_x,n_y}^{(0)}(x,y) = \begin{cases} \dfrac{2}{a}\sin\dfrac{n_x\pi x}{a}\sin\dfrac{n_y\pi y}{a}, 0 < x, y < a \\ 0, \text{其他} \end{cases}$$

第6章 自旋

Stern-Gerlach 实验发现银原子束经过沿 z 方向的非均匀磁场时会劈裂成两条，该结果无法用轨道角动量解释

轨道磁矩：

$$\mu_L = IS = \frac{-e}{T}\pi r^2 = \frac{-e\omega r^2}{2} = \frac{-eL}{2M} = \frac{-e\hbar}{2M}\cdot\frac{L}{\hbar} = \frac{-\mu_B}{\hbar}\cdot L$$

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

$$ V =-\vec{\mu}_L\cdot\vec

$$

电子自旋假说

电子具有一种称作自旋的内禀角动量，它在任何方向的投影均为 $\pm\frac{\hbar}{2}$

电子自旋贡献磁矩

$$\vec{\mu}_s=\frac{-2\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{S}}$$

满足：

$$\hat{\vec{A}}\times\hat{\vec{A}}=\mathrm{i}\hbar\hat{\vec{A}}\Longleftrightarrow[\hat{A}_\alpha,\hat{A}_\beta]=\mathrm{i}\hbar\sum_\gamma\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{A}_\gamma$$

的算符称为角动量算符

电子的角动量由轨道角动量和自旋角动量叠加而成

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

轨道角动量

$$\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$$

$$[\hat{L}^2,\hat{L}_\alpha]=0$$

于是 $\hat{L}^2,\hat{L}_\alpha$ 具有共同本征态

$$\hat{\vec{L}}^2Y_{lm_l}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_zY_{lm_l}(\theta,\varphi)=m_l\hbar Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$m_l=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$

$$\hat{L}_\pm\equiv\hat{L}_x\pm\mathrm{i}\hat{L}_y$$

$$[\hat{L}_+,\hat{L}_-]=2\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_z,\hat{L}_\pm]=\pm\hbar\hat{L}_\pm$$

$$\hat{\vec{L}}^2=\hat{L}_-\hat{L}_++\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z=\hat{L}_+\hat{L}_-+\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z$$

$$\hat{L}_\pm Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)=\hbar\sqrt{l(l+1)-m_l(m_l\pm1)}Y_{l,m_l\pm1}(\theta,\varphi)$$

自旋角动量

$\hat{S}^2,\hat{S}_z$ 具有共同本征态：

$$\hat{S}^2\chi_{s,m_s}(s_z)=s(s+1)\hbar^2\chi_{s,m_s}(s_z)$$

$$\hat{S}_z\chi_{s,m_s}(s_z)=m_s\hbar\chi_{s,m_s}(s_z)$$

$s=\frac{1}{2},m_s=\pm\frac{1}{2}$

令 $\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{bmatrix}1&0\end{bmatrix}^\mathrm{T},\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{bmatrix}0&1\end{bmatrix}^\mathrm{T}$，它们形成电子自旋角动量二维空间的完备基矢使得 $\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}$，

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},\ \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0&-\mathrm{i}\\ \mathrm{i}&0\end{bmatrix},\ \hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix},$$

定义泡利矩阵：

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

$$\vec{\sigma}\equiv(\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$$

$$\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

$$\hat{\sigma}_\alpha\hat{\sigma}_\beta=\delta_{\alpha\beta}+\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma$$

$$(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{A}})(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{B}})=\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{B}}+\mathrm{i}\hat{\vec{\sigma}}\cdot(\hat{\vec{A}}\times\hat{\vec{B}})$$

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

总角动量算符本征态

总角动量算符 $\hat{\vec{J}}$，$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 具有共同本征态，记为

$$\hat{J}^2\psi_{jm_j}(\theta,\varphi,s_z)=j(j+1)\hbar^2\psi_{jm_j}(\theta,\varphi,s_z)$$

$$\hat{J}_z\psi_{jm_j}(\theta,\varphi,s_z)=m_j\hbar\psi_{jm_j}(\theta,\varphi,s_z)$$

其中，$m_j=-j,-j+1,\cdots,j$

总角动量空间的基矢可由 $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z)$ 的线性组合构成

$$\psi_{jm_j}(\theta,\varphi,s_z)=C_1Y_{lm_1}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z)+C_2Y_{lm_2}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$m_1=m_j-\frac{1}{2},\ \ m_2=m_j+\frac{1}{2}$$

$$\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)=C_1Y_{l,m_j-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z)+C_2Y_{l,m_j+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$\hat{L}^2\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)=l(l+1)\hbar^2\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)$$

$[\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}},\hat{J}^2]=[\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}},\hat{J}_z]=\mathbf{0}$，于是 $\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}}$ 也是 $\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)$ 的本征态，设本征方程为：

$$\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}}\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)=x\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)$$

结合 $(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}})^2=\hat{L}^2-\hbar\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}}$ 得：

$$[x^2+\hbar x-l(l+1)\hbar^2]\psi_{jm_jl}(\theta,\varphi,s_z)=0$$

解得：

$$x=l\hbar,-(l+1)\hbar$$

$j=l+\frac{1}{2},m_j=m_l+m_s=m_l+\frac{1}{2}$：

$$\psi_{l+\frac{1}{2},m_l+\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{l+m_l+1}{2l+1}}Y_{l,m_l}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}Y_{l,m_l+1}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

$j=l-\frac{1}{2},m_j=m_l+m_s=m_l+\frac{1}{2}$

$$\psi_{l-\frac{1}{2},m_l+\frac{1}{2}}=-\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}Y_{l,m_l}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l+m_l+1}{2l+1}}Y_{l,m_l+1}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

$\hat{J}_z$ 的本征值与本征态

设 $\hat{J}_z$ 本征方程为：

$$\hat{J}_z\psi(\theta,\varphi,s_z)=\lambda\psi(\theta,\varphi,s_z)$$

$$\hat{\vec{J}}\equiv\hat{\vec{L}}+\hat{\vec{S}}\Longrightarrow\hat{J}_z=\hat{L}_z+\hat{S}_z$$

代入本征方程得：

$$(\hat{L}_z+\hat{S}_z)\psi(\theta,\varphi,s_z)=\lambda\psi(\theta,\varphi,s_z)$$

设 $\psi(\theta,\varphi,s_z)=Y(\theta,\varphi)\chi(s_z)$，代入方程得：

$$\chi\hat{L}_zY+Y\hat{S}_z\chi=\lambda Y\chi$$

分离变量得：

$$\hat{L}_zY=\nu Y$$

$$\hat{S}_z\chi=(\lambda-\nu)\chi$$

很眼熟

$$Y=Y_{lm}(\theta,\varphi),\ \ \nu=m\hbar$$

$$\chi=\chi_{s,m_s}(x_z),\ \ \lambda-\nu=m_s\hbar$$

于是解出 $\hat{J}_z$ 的本征值和本征态，表现在本征方程中为：

$$\hat{J}_zY_{lm}\chi_{s,m_s}=(m+m_s)\hbar Y_{lm}\chi_{s,m_s}$$

$\hat{J}^2$ 的本征值与本征态

$$\hat{J}^2\psi(\theta,\varphi,s_z)=\lambda\psi(\theta,\varphi,s_z)$$

$$\hat{J}^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+2\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{L}}$$

自旋轨道耦合

$\{\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{L}_z,\hat{S}^2,\hat{S}_z\}$：$R_{nl}Y_{lm}\chi_{s,m_s}$

$\{\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{S}^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z\}$： $R_{nl}\psi_{jm_j}$

精细结构

$$

$$

塞曼效应

$$\hat{H}=(\hat{\vec{p}}+\frac{e}{c}\vec{A})^2+e\phi+\frac{2\mu_B}{m}\vec{S}\cdot\vec{B}+V(r)+\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

库仑规范：$\nabla\cdot\vec{A}=0,\phi=0$

$$\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+\frac{e}{m_c}\vec{A}\cdot\hat{\vec{p}}+\frac{e^2A^2}{2mc^2}+V(r)+\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}+\frac{2\mu_B}{\hbar}\vec{S}\cdot\vec{B}$$

$\vec{A}=-\frac{B}{2}y\vec{e}_x+\frac{B}{2}\vec{e}_y$

$$\hat{H} \approx \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(r) + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} + \frac{\mu_B}{\hbar}B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

将光源放入均匀磁场中，每条光谱线均分裂成一组相邻的线，这种现象称为塞曼效应

简单（正常）塞曼效应

磁场很强，以致自旋轨道耦合能可以忽略不计

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(r) + \frac{\mu_B}{\hbar}B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

$$E_{nlm_lm_s} = E_n^{(0)} + \mu_B B(m_l \pm 1)$$

跃迁选择定则：$\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m_j = 0, \pm 1$

复杂（反常）塞曼效应

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(r) + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} + \frac{\mu_B}{\hbar}B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

简并微扰：

$\hat{H}_0$：$R_{nl}\psi_{jm_j}$

$$\begin{aligned}\int R_{nl'}^*\psi_{j'm_j'}^*\frac{B\mu_B}{\hbar}(\hat{J}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z)R_{nl}\psi_{jm_j}\mathrm{d}^3\vec{r} &= \int R_{nl'}R_{nl}r^2\mathrm{d}r\int\psi_{j'm_j'}^*\frac{B\mu_B}{\hbar}(\hat{J}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z)\psi_{jm_j}\mathrm{d}\Omega \\ &= \delta_{ll'}\int\psi_{j'm_j'}^*\frac{B\mu_B}{\hbar}(\hat{J}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z)\psi_{jm_j}\mathrm{d}\Omega \\ &= B\mu_B(m + \langle\hat{\sigma}_z\rangle) \\ &= \end{aligned}$$

$$g \equiv 1 + \frac{\langle\hat{\sigma}_z\rangle}{2m_j} = \begin{cases} 1 + \dfrac{1}{2j}, & j = l + \dfrac{1}{2} \\ 1 - \dfrac{1}{2j+2}, & j = l - \dfrac{1}{2} \end{cases}$$

第7章 多粒子体系的全同性原理

全同性原理

全同粒子：称质量、电荷、自旋等属性都相同的微观粒子为全同粒子。微观全同粒子完全无法区分

全同性原理：不可区分性使全同粒子体系中，任意粒子相互代换不引起物理状态的变化

量子力学第五公设（全同性公设）

全同性微观粒子按其自旋分为玻色子和费米子；玻色子波函数服从交换对称性，费米子波函数服从交换反对称性。