光的波粒二象性

黑体辐射与普朗克能量量子假说

黑体辐射实验

处在热平衡的黑体发出黑体辐射，测量不同温度下黑体辐射能量密度随频率的变化

实验结果:

腔体能量密度 ρ_ν 只与温度 T 和频率 ν 有关

单位体积黑体腔的总能量 $\mathcal{E}$ 正比于温度 T 的四次方:

$$\mathcal{E} = aT^4$$

单位表面积黑体辐射的总功率:

$$P = \sigma T^4$$

辐射能量密度按波长分布的极大值点与温度成反比:

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

维恩公式仅在高频区与实验相符；瑞利-金斯公式仅在低频区与实验相符，且在高频区发散，出现"紫外灾难"

普朗克能量量子假说

1）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 的整数倍

2）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

3）能量量子 $\varepsilon = h\nu$, 其中 $h = 6.62559 \times 10^{-34} \mathrm{J \cdot s}$ 称作普朗克常数Planck constant

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

光电效应与爱因斯坦光量子假说

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

实验结果

1）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

2）光电子的能量只与光频有关, 与光强无关

3）光电子的数目与光强相关

经典理论无法解释的地方

经典理论认为光电子的能量取决于光强，而与光频无关。

爱因斯坦光量子假说

1）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）

2）当光照射到金属时，其能量 $h\nu$ 被电子吸收

3）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

微观物质的波粒二象性

原子的线状光谱

里德伯发现氢原子的谱线服从 $\nu = cR_H(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2})$

按经典行星模型，电子圆周运动是加速运动，而加速电子会辐射电磁波使得电子能量降低，圆周运动半径减小，最终电子将落在原子核上；不断减小的半径上做圆周运动的电子辐射的电磁波的频率是连续的，而非分立的。

波尔氢原子模型假说

定态说：电子仅沿特殊轨道做圆周运动，且不向外辐射电磁波。此时电子处于具有确定能量 E_n 的稳定状态，称为定态。

跃迁说：当电子在两个定态 E_m 和 E_n 跃迁时，才伴有频率为 $\nu = |E_m - E_n|/h$ 的电磁波的吸收或发射。

量子化：电子运动轨道由量子化条件 $J = \oint p\mathrm{d}q = nh$ 确定，其中 J 为电子角动量，p, q 分别为其动量和坐标。

德布罗意物质波假说

任何微观粒子都具有波粒二象性，微观粒子的粒子性表征量 $E, \vec{p}$ 与波动性表征量 $\omega, \vec{k}$ 的关系为：

$$E = h\nu = \hbar\omega,\ \ \vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{e}_n = \hbar\vec{k}$$

戴维逊-革末实验

实验结果

让电子经加速电场后并被晶面反射后打在屏上，结果出现明显的干涉条纹

经典理论无法解释的地方

经典理论认为电子是实物粒子，不是波，不因该表现出波动性

量子理论的解释

量子理论认为电子物质波波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

通过调节加速电场让电子的物质波波长与晶格间距相当，当相邻晶面反射波光程差为电子物质波波长的整数倍时，即：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

干涉得到最强衍射波

玻尔互补原理

对微观系统的完备描述必须引入波动性与粒子性两种互相依赖又排斥的属性，二者缺一不可，却又无法在同时同一个实验中展现。

单电子双缝干涉实验

实验结果

一次仅让一个电子通过缝，随着电子的数目增多，在屏上逐渐形成了具有波动性的干涉图样。若在双缝后用仪器探测电子的轨迹，干涉图样消失。

量子理论的解释

电子是以波的形式同时通过双缝的。电子具有波粒二象性，若用仪器探测到了电子轨迹，说明实验选择了其粒子性，波动性被排斥，此时干涉条纹消失；若无法判断电子轨迹，说明实验选择了波动性，粒子性被排斥，得到干涉条纹。

五大公设

第一公设（波函数）

微观粒子的状态由归一化波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述，其模方 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 表示 t 时刻该粒子在空间的概率密度分布。

第二公设（算符）

微观粒子的物理量由线性厄米算符描述。坐标算符 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$，动量算符 $\hat{\vec{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$

第三公设（测量）

对于处于状态 $\Psi(\vec{r}, t)$ 的微观粒子的力学量 $\hat{A}$ 进行测量，测量值为其本征值 a_n，其中 $\hat{A}\psi_n(\vec{r}) = a_n\psi_n(\vec{r}), n = 1, 2, \cdots$，每个本征值 a_n 出现的概率为 $|c_n|^2$，其中 $\Psi(\vec{r}, t) = \sum\limits_n c_n\psi_n(t), c_n = \int \psi_n^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t)\mathrm{d}^3\vec{r}$

第四公式（薛定谔）

微观粒子状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 随时间的演化服从薛定谔方程：

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

求解薛定谔方程的步骤：

先求定态解：

$$\hat{H}\psi_m(\vec{r},t)=E_m\psi_m(\vec{r}),\ \ m=1,2,\cdots$$

再对初态按本征态展开：

$$\Psi(\vec{r},0)=\sum_m c_m\psi_m(\vec{r}),\ \ c_m=\int\psi_m^*(\vec{r})\Psi(\vec{r},0)$$

最后得到含时解：

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_m c_m e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t}\psi_m(\vec{r})$$

第五公设（全同性）

微观全同粒子根据其自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的奇数倍和偶数倍分为费米子和玻色子。费米子服从交换反对称性，玻色子波函数服从交换对称性。

正统解释

玻尔互补原理

对微观系统的完备描述必须引入波动性与粒子性两种互相依赖又排斥的属性，二者缺一不可，却又无法同时在同一个实验中展现。

海森堡不确定关系

若算符 $\hat{A},\hat{B}$ 满足 $[\hat{A},\hat{B}]=\mathrm{i}\hat{C}$，则反映在任一状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 时，描述 $\hat{A},\hat{B}$ 不确定度的量 $\Delta A\equiv\sqrt{\overline{\hat{A}^2}-\overline{\hat{A}}^2},\Delta B\equiv\sqrt{\overline{\hat{B}^2}-\overline{\hat{B}}^2}$ 满足：

$$\Delta A\Delta B\geqslant\frac{|\overline{\hat{C}}|}{2}$$

其中，$\overline{\hat{O}}\equiv\int\Psi^*(\vec{r},t)\hat{O}\Psi(\vec{r},t)\mathrm{d}^3\vec{r}$

玻恩概率解释

若微观粒子处于归一化波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 描述的状态，则 t 时刻在 $\vec{r}$ 处体积元 $\mathrm{d}^3\vec{r}$ 内发现该粒子的概率为：

$$\mathrm{d}P(\vec{r})=|\Psi(\vec{r},t)|^2\mathrm{d}^3\vec{r}$$

测量导致的状态塌缩

在状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 对力学量 A 进行测量，测量值一定为 $\hat{A}$ 的某一本征值。若得到本征值 a_n，则微观粒子的状态将由 $\Psi(\vec{r},t)$ 瞬时地塌缩到 a_n 的本征态 $\psi_n(\vec{r})$

算符本征解

动量算符本征解

本征值：$\vec{p}$

与本征值 $\vec{p}$ 对应的归一化本征态：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=(2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}}e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

轨道角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征解

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

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

其中，l 为非负整数，$m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$

升降算符：$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm \mathrm{i}\hat{L}_y$

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

算符对易关系

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

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

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

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

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

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

$$\text{算符}\hat{A}\text{和}\hat{B}\text{具有共同本征态} \iff [\hat{A},\hat{B}] = \mathbf{0}$$

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

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

$$[\hat{x}_i,\hat{p}_j] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$$

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

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

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

力学量完全集：能无简并地完备刻画系统能量本征解的彼此对易又相互独立的算符集合。

$$[\hat{A},\hat{B}] = \mathrm{i}\hat{C} \Longrightarrow \Delta A\Delta B \geqslant \frac{|\overline{\hat{C}}|}{2}$$

力学量平均值随时间的变化方程

$$\frac{\mathrm{d}\bar{A}}{\mathrm{d}t} = \overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{A},\hat{H}]}$$

若 $[\hat{A},\hat{H}] = \mathbf{0}, \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = \mathbf{0}$，则 $\hat{A}$ 为守恒量

一维无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, 0<x<a \\ \infty, x\leqslant 0 \text{ or } x\geqslant a \end{cases}$$

一维无限深方势阱本征能量：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\ \ n=1,2,\cdots$$

一维无限深方势阱本征态：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x),\ \ n=1,2,\cdots$$

一维谐振子

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

一维谐振子本征能量：

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

$\hat{x},\hat{p},\hat{x}^2,\hat{p}^2$ 算符作用在一维谐振子本征态：

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

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

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

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

氢原子

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

力学量完全集：$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$

氢原子本征能量：

$$E_n = \frac{E_1}{n^2},\ \ n = 1, 2, \cdots$$

其中，$E_1 = -13.6\ \mathrm{eV}$

氢原子本征态：

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

氢原子本征方程：

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

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

$$E_1 = -\frac{0.511\alpha^2}{2}\ \mathrm{MeV}$$

精细结构常数：

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

定态微扰法

无简并微扰

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

其中，$\hat{V}$ 是微扰

本征能量（精确到二阶修正）：

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

零阶修正的本征方程和本征解：

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

量子数为 n 的能级的能量一阶修正：

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

量子数为 n 的能级的能量二阶修正：

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n}\frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \equiv \sum_{k\neq n}\frac{|\int \psi_k^{(0)*}\hat{V}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}^3\vec{r}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

量子数为 n 的能级的本征态一阶修正：

$$\psi_n^{(1)}(\vec{r})=\sum_{k\neq n}a_k^{(1)}\psi_k^{(0)}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}a_k^{(1)}&=\int\psi_k^{(0)*}(\vec{r})\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}\\&=\frac{V_{kn}}{|E_n^{(0)}-E_k^{(0)}|}\end{aligned}$$

$$V_{kn}\equiv\int\psi_k^{(0)*}(\vec{r})\hat{V}\psi_n^{(0)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

微扰论成立的条件：

$$|V_{kn}|\ll|E_n^{(0)}-E_k^{(0)}|$$

即微扰矩阵元远远小于未微扰能级的间隔

电子自旋

实验基础

斯特恩-盖拉赫实验

实验结果

银原子束经过沿 z 方向的非均匀磁场时会劈裂成两条。

经典理论无法解释的地方

该结果无法用轨道角动量解释。$\hat{L}_z$ 的本征值有 $2l+1$ 个，若只存在轨道角动量，应看到 $2l+1$ 条，而非 2 条

量子理论的解释

乌伦贝克和古兹密特提出电子自旋假说，认为电子具有一种称作“自旋”的内禀角动量，它在任何方向的投影均为 $\pm\frac{\hbar}{2}$，电子自旋角动量贡献的磁矩为 $\vec{\mu}_S=\frac{-2\mu_B}{\hbar}\vec{S}$

自旋假说

乌伦贝克和古兹密特

1）电子具有内禀角动量，称作自旋

2）电子自旋在任何方向的投影均为 $\pm\frac{\hbar}{2}$

3）电子自旋磁矩 $\vec{\mu}_S=-\frac{2\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{S}},\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}(\mathbf{SI}),\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_ec}(\mathbf{GI})$

自旋角动量：

$$\hat{\vec{S}}=\hat{S}_x\vec{e}_x+\hat{S}_y\vec{e}_y+\hat{S}_z\vec{e}_z$$

$$\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=\mathrm{i}\hbar\hat{\vec{S}}$$

$\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征解：

$$\hat{S}^2\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z)=\frac{3}{4}\hbar^2\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z),\ \ m_s=\pm\frac{1}{2}$$

$$\hat{S}_z\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z)=m_s\hbar\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z),\ \ m_s=\pm\frac{1}{2}$$

升降算符：

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

$$\hat{S}_\pm\chi_{\frac{1}{2},m_s}(s_z)=\hbar\sqrt{\frac{3}{4}-m_s(m_s\pm1)}\chi_{\frac{1}{2},m_s\pm1}$$

泡利矩阵

以 $\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z),\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z)$ 为自旋态矢空间的基矢，建立 S_z 表象，两个本征态可表示为：

$$\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix},\ \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

泡利矩阵：

$$\hat{\vec{\sigma}} \equiv \hat{\sigma}_x \vec{e}_x + \hat{\sigma}_y \vec{e}_y + \hat{\sigma}_z \vec{e}_z$$

$$\hat{\sigma}_x \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},\ \hat{\sigma}_y \equiv \begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix},\ \hat{\sigma}_z \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

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

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

$$[\hat{\sigma}_\alpha, \hat{\sigma}_\beta] = 2\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma$$

$$\begin{cases} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_x \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y \end{cases}$$

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

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

例：对处于 $\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z) + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(s_z)$ 状态的电子的 $\hat{S}_x$ 进行测量，求可能的测量值及其概率

电子总角动量本征解

总角动量：

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

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

$\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征解：

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

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

其中，$m_j = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$

$j = l + \frac{1}{2}$：

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

$j = l - \frac{1}{2}$：

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

角动量耦合规则

量子数为 j_1 的角动量 $\hat{\vec{J}}_1$ 与量子数为 j_2 的角动量 $\hat{\vec{J}}_2$ 耦合的总角动量 $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$ 的量子数为：

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \cdots, j_1 + j_2$$

两个电子自旋组成的总自旋量子数：

$$s = 0, 1$$

其本征态为：

$$\chi_{1,1}(s_1,s_2) = \chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_2)$$

$$\chi_{1,0}(s_1,s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_2) + \chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_2)]$$

$$\chi_{1,-1}(s_1,s_2)=\chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_2)$$

$$\chi_{0,0}(s_1,s_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_2)-\chi^{(1)}_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}(s_1)\chi^{(2)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_2)]$$

精细结构

因自旋轨道耦合而产生的原子谱线分裂称为精细结构

$$E_{nj}=\begin{cases}E^{(0)}_{nl}+\dfrac{A(r)\hbar^2}{2},\ \ j=l+\dfrac{1}{2}\\ E^{(0)}_{nl}-\dfrac{A(r)(l-1)\hbar^2}{2},\ \ j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

$$A(r)=\frac{m_ec^2(Z\alpha)^4}{2\hbar^2n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

塞曼效应

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。

若为强磁场，则可以忽略自旋轨道耦合，可得正常塞曼效应

$$E_{nlm_lm_s}=E^{(0)}_{nl}+(m_l\pm1)B\mu_B$$

一条谱线在强外磁场中分裂为三条谱线，频率间隔为 $\frac{B\mu_B}{h}$

若为弱磁场，则不可忽略自旋轨道耦合，可得反常塞曼效应

$$E_{njm_j}=E^{(0)}_{nj}+m_jgB\mu_B$$

其中，g 为朗德因子：

$$g\equiv\begin{cases}1+\dfrac{1}{2j},\ \ j=l+\dfrac{1}{2}\\ 1-\dfrac{1}{2j+2},\ \ j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

谱线分裂条数不一定是三条，频率间隔也不一定是 $\frac{B\mu_B}{h}$

重要实验

黑体辐射

黑体辐射实验

处在热平衡的黑体发出黑体辐射，测量不同温度下黑体辐射能量密度随频率的变化

实验结果：

腔体能量密度 ρ_ν 只与温度 T 和频率 ν 有关

单位体积黑体腔的总能量 $\mathcal{E}$ 正比于温度 T 的四次方：

$$\mathcal{E}=aT^4$$

辐射能量密度按波长分布的极大值点与温度成反比：

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

维恩公式仅在高频区与实验相符；瑞利-金斯公式仅在低频区与实验相符，且在高频区发散，出现“紫外灾难”

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

实验结果

1）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

2）光电子的能量只与光频有关, 与光强无关

3）光电子的数目与光强相关

经典理论无法解释的地方

经典理论认为光电子的能量取决于光强，而与光频无关。

康普顿散射

X 射线被石墨靶中的电子散射后的波长随散射角的增大而增大

而经典理论认为，电磁波被散射后波长不会改变

$$\Delta\lambda = 2\lambda_c \sin^2\frac{\theta}{2}$$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$$

光和石墨中的电子作用时呈现粒子性

弗兰克-赫兹实验

实验结果

装有低压水银气体的水银管内有阴极、栅极和阳极，阴极电势低于栅极和阳极电势，阳极电势低于栅极电势。加热阴极上的钨丝，钨丝会发射电子。通过调整阴极和栅极之间的加速电压，可以测得阳极电流随加速电压的变化。实验发现，当加速电压小于 $4.9\ \mathrm{V}$ 时，随着电压的增加，阳极电流也单调递增。当电压达到 $4.9\ \mathrm{V}$ 时，阳极电流突然猛烈降低，几乎降至 $0\mathrm{A}$。继续增加电压，电流又单调递增，直到电压为 $9.8\ \mathrm{V}$ 时电流又突然猛烈降低，如此往复。

量子理论解释

水银原子的电子的最低激发能量为 $4.9\ \mathrm{eV}$，当加速电压恰为 $4.9\ \mathrm{V}$ 时，每个到达栅极的电子至少拥有 $4.9\ \mathrm{eV}$ 动能。这时，若电子与水银原子发生非弹性碰撞，电子的动能会传递给水银原子，使水银原子的束缚电子从一个能级跃迁到另一个能级。在失去这部分动能后，电子无法克服栅极和阳极之间的电场力，于是无法抵达阳极，于是阳极电流猛烈降低。

单电子双缝干涉

实验结果

一次仅让一个电子通过缝，随着电子的数目增多，在屏上逐渐形成了具有波动性的干涉图样。若在双缝后用仪器探测电子的轨迹，干涉图样消失。

量子理论的解释

电子是以波的形式同时通过双缝的。电子具有波粒二象性，若用仪器探测到了电子轨迹，说明实验选择了其粒子性，波动性被排斥，此时干涉条纹消失；若无法判断电子轨迹，说明实验选择了波动性，粒子性被排斥，得到干涉条纹。

戴维逊-革末实验

实验结果

让电子经加速电场，被晶面反射后打在屏上，结果出现明显的干涉条纹

经典理论无法解释的地方

经典理论认为电子是实物粒子，不是波，不因该表现出波动性

量子理论的解释

量子理论认为电子物质波波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

通过调节加速电场让电子的物质波波长与晶格间距相当，当相邻晶面反射波光程差为电子物质波波长的整数倍时，即：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

干涉得到最强衍射波

斯特恩-盖拉赫实验

实验结果

银原子束经过沿 z 方向的非均匀磁场时会劈裂成两条。

经典理论无法解释的地方

该结果无法用轨道角动量解释。$\hat{L}_z$ 的本征值有 $2l+1$ 各，若只存在轨道角动量，应看到 $2l+1$ 条，而非 2 条

量子理论的解释

乌伦贝克和古兹密特提出电子自旋假说，认为电子具有一种称作“自旋”的内禀角动量，它在任何方向的投影均为 $\pm\frac{\hbar}{2}$，电子自旋角动量贡献的磁矩为 $\vec{\mu}_S=\frac{-2\mu_B}{\hbar}\vec{S}$

塞曼效应实验

实验结果

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

简单（正常）塞曼效应

强磁场中的塞曼效应称为简单塞曼效应

将光源放入强磁场中，每条谱线分裂成三条频率间隔相等的谱线，频率间隔为 $\frac{B\mu_B}{h}$

磁场很强，以致自旋轨道耦合能可以忽略不计

复杂（反常）塞曼效应

弱磁场中的塞曼效应称为复杂塞曼效应

将光源放入弱磁场中，每条谱线分裂成多条谱线，不一定是三条，频率间隔也不一定相等。

磁场较弱，自旋轨道耦合能不可忽略

精细结构实验

实验结果

经典理论无法解释的地方

量子理论的解释

自旋轨道耦合导致原子能级分裂

主要结果和非经典属性

期末例题

非简并微扰

例：一维势阱具有势能：$V(x)=\begin{cases}\dfrac{V_0}{a}x, 0<x<a\\ \infty, 其他\end{cases}$，利用微扰论求本征能量 E_n（精确到一阶修正）

设 $V_0(x)=\begin{cases}0, 0<x<a\\ \infty, 其他\end{cases}$，$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V_0(x)$，$V'(x)=\begin{cases}\dfrac{V_0}{a}x, 0<x<a\\ 0, 其他\end{cases}$

则 $\hat{H}=\hat{H}_0+V'(x)$，其中，$\hat{H}_0$ 是一维无限深势阱的哈密顿算符，$V'(x)$ 是微扰项

$\hat{H}_0$ 的本征能量：

$$E_n^{(0)}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\ \ n=1,2,\cdots$$

一维无限深势阱的本征态：

$$
\psi_n^{(0)}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x),\ \ n=1,2,\cdots
$$

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)}&=V'_{nn}\\
&=\int\psi_n^{(0)*}\hat{V}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x\\
&=\frac{2V_0}{a^2}\int_0^a x\sin^2(\frac{n\pi}{a}x)\mathrm{d}x\\
&=\frac{V_0}{2}
\end{aligned}
$$

于是精确到一阶修正的本征能量为：

$$
E_n=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{V_0}{2}
$$

ps：

若要求二阶能量修正，要用公式：

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)}&=\sum_{k\neq n}\frac{|V'_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\\
&=\sum_{k\neq n}\frac{|\int\psi_k^{(0)*}\hat{V}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}
\end{aligned}
$$

其中，$\hat{V}'$ 是微扰项

例：质量为 m 的粒子受微扰后，在一维势场

$$
V(x)=\begin{cases}A\cos\dfrac{\pi x}{a},\ \ 0<x<a\\ \infty,\ \ x\leqslant 0,x\geqslant a\end{cases}
$$

中运动

（1）题中应当把什么看作微扰势？

（2）写出未受微扰时的能级和波函数

（3）用微扰论计算**基态**能量到二级近似，其中，$A=\frac{\pi^2\hbar^2}{10ma^2}$

解：

（1）

设 $V_0(x)=\begin{cases}0,\ \ 0<x<a\\ \infty,x\leqslant 0,x\geqslant a\end{cases},H_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V_0(x)$，则微扰势为：

$$
V'(x)=\begin{cases}A\cos\dfrac{\pi x}{a},\ \ 0<x<a\\ 0,\ \ x\leqslant 0,x\geqslant a\end{cases}
$$

（2）

一维无限深势阱的能级为：

$$
E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\ \ n=1,2,\cdots
$$

本征态为：

$$
\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\ \ n=1,2,\cdots
$$

（3）

基态波函数：

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x,\ \ 0<x<a$$

基态能量一阶近似：

$$\begin{aligned}
E_1^{(1)}&=V'_{11}\\
&=\int\psi_1^{(0)*}(x)V'(x)\psi_1^{(0)}(x)\\
&=\frac{2A}{a}\int_0^a\sin^2\frac{\pi x}{a}\cos\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x\\
(\frac{\pi x}{a}=t\text{ 换元})&=\frac{2A}{\pi}\int_0^\pi\sin^2 t\cos t\mathrm{d}t\\
&=\frac{2A}{\pi}\int_0^\pi(1-\cos^2 t)\cos t\mathrm{d}t\\
&=\frac{2A}{\pi}\int_0^\pi\cos t\mathrm{d}t-\frac{2A}{\pi}\int_0^\pi\cos^3 t\mathrm{d}t\\
(\text{被积函数关于 }(\frac{\pi}{2},0)\text{中心对称})&=0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_1^{(2)}&=\sum_{k\neq1}\frac{|V'_{k1}|^2}{E_1^{(0)}-E_k^{(0)}}\\
&=\sum_{k\neq1}\frac{|\frac{2A}{a}\int_0^a\sin\frac{k\pi x}{a}\cos\frac{\pi x}{a}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x|^2}{\frac{1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}-\frac{k^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}}\\
&=\frac{8mA^2}{\pi^2\hbar^2}\sum_{k\neq1}\frac{1}{1-k^2}\cdot\left|\frac{1}{2}\int_0^a\sin\frac{k\pi x}{a}\cdot2\sin\frac{\pi x}{a}\cos\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x\right|^2\\
&=\frac{2mA^2}{\pi^2\hbar^2}\sum_{k\neq1}\frac{1}{1-k^2}\cdot\left|\int_0^a\sin\frac{k\pi x}{a}\cdot\sin\frac{2\pi x}{a}\mathrm{d}x\right|^2\\
&=\frac{2mA^2}{\pi^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{1-2^2}\cdot\left|\int_0^a\sin\frac{2\pi x}{a}\cdot\sin\frac{2\pi x}{a}\mathrm{d}x\right|^2\\
&=\frac{2mA^2}{\pi^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{-3}\cdot\left|\frac{a}{2}\right|^2\\
&=-\frac{ma^2A^2}{6\pi^2\hbar^2}\\
&=-\frac{\pi^2\hbar^2}{600ma^2}
\end{aligned}$$

于是精确到二阶的基态能量修正为：

$$E_1=E_1^{(0)}+E_1^{(1)}+E_1^{(2)}=\frac{1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}-\frac{\pi^2\hbar^2}{600ma^2}=\frac{299\pi^2\hbar^2}{600ma^2}$$

例：一带电量为 e 的线性谐振子受恒定弱电场作用，电场沿 $+x$ 方向，求体系定态能量（准确到二阶修正）

解：

$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2-e\mathscr{E}\hat{x}$，令 $\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2,\hat{V}=-e\mathscr{E}\hat{x}$，$\hat{V}$ 是微扰项

零阶能量修正：

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

能量一阶修正：

$$\begin{aligned}
E_n^{(1)}&=V_{nn}\\
&=\int\psi_n^{(0)*}(x)\hat{V}\psi_n^{(0)}(x)\mathrm{d}x\\
&=-e\mathscr{E}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^{(0)*}\hat{x}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x\\
&=-e\mathscr{E}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^{(0)*}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}(x)+\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}(x)\right]\mathrm{d}x\\
&=0
\end{aligned}$$

能量二阶修正：

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \sum_{k\neq n}\frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\\
&= \sum_{k\neq n}\frac{|\int\psi_k^{(0)*}\hat{V}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x|^2}{\hbar\omega(n+\frac{1}{2})-\hbar\omega(k+\frac{1}{2})}\\
&= \frac{1}{\hbar\omega}\sum_{k\neq n}\frac{|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_k^{(0)*}(-e\mathscr{E}\hat{x})\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x|^2}{n-k}\\
&= \frac{e^2\mathscr{E}^2}{\hbar\omega}\sum_{k\neq n}\frac{|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_k^{(0)*}\hat{x}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x|^2}{n-k}\\
&= \frac{e^2\mathscr{E}^2}{\hbar\omega}\sum_{k\neq n}\frac{|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_k^{(0)*}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}+\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}\right]\mathrm{d}x|^2}{n-k}\\
&= \frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}\sum_{k\neq n}\frac{|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_k^{(0)*}\left[\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^{(0)}+\sqrt{n}\psi_{n-1}^{(0)}\right]\mathrm{d}x|^2}{n-k}\\
&= \frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}\left[\frac{|\sqrt{n+1}|^2}{n-(n+1)}+\frac{|\sqrt{n}|^2}{n-(n-1)}\right]\\
&= -\frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\begin{aligned}
E_n &= E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)}\\
&= \hbar\omega(n+\frac{1}{2})-\frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}
\end{aligned}
$$

自旋角动量

例：求 J^2 和 J_z 在状态 $Y_{2,1}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z)$ 下的测量值及概率

解：

$j=l+\frac{1}{2}$：

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

$j=l-\frac{1}{2}$：

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

令 $l=2,m_l=1$，代入得：

$$
\psi_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}}=\sqrt{\frac{4}{5}}Y_{2,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{1}{5}}Y_{2,2}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}
$$

$$
\psi_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}=-\sqrt{\frac{1}{5}}Y_{2,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{4}{5}}Y_{2,2}\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}
$$

用 $\psi_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}},\psi_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}$ 表示 $Y_{2,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$ 得：

$$
Y_{2,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{4}{5}}\psi_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}}-\sqrt{\frac{1}{5}}\psi_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}
$$

$\hat{J}^2$ 的本征值为 $j(j+1)\hbar^2$，$\hat{J}_z$ 的本征值为 $m_j\hbar$

$\hat{J}^2$ 可能的测量值：$\frac{35}{4}\hbar^2$，概率为 $\frac{4}{5}$；$\frac{15}{4}\hbar^2$，概率为 $\frac{1}{5}$

$\hat{J}_z$ 可能的测量值：$\frac{3}{2}\hbar$，概率为 1

例：某电子波函数为 $\Psi(r,\theta,\varphi,S_z)=R(r)Y_{l,0}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(s_z)$，试计算 $\langle J^2\rangle$，求出 J^2 可能的测量值及相应概率

解:

根据公式:

$j=l+\frac{1}{2}$:

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

$j=l-\frac{1}{2}$:

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

这里令 $m_l=0$，得到:

$j=l+\frac{1}{2}$:

$$\psi_{l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}Y_{l,0}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l}{2l+1}}Y_{l,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}$$

$j=l-\frac{1}{2}$:

$$\psi_{l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=-\sqrt{\frac{l}{2l+1}}Y_{l,0}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}Y_{l,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}$$

消去 $Y_{l,1}\chi_{\frac{1}{2},\frac{-1}{2}}$，得:

$$Y_{l,0}\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}\psi_{l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}}-\sqrt{\frac{l}{2l+1}}\psi_{l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$$

$\hat{J}_z$ 的本征值为 $m_j\hbar$，这里 m_j 可能的取值只有 $m_j=\frac{1}{2}$，于是 J_z 可能的测量值为 $\frac{\hbar}{2}$，概率为 1

$\hat{J}^2$ 的本征值为 $j(j+1)\hbar^2$，这里 j 可能的取值有两个，分别是 $l+\frac{1}{2},l-\frac{1}{2}$，于是 J^2 可能的测量值有 $(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2,(l-\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2})\hbar^2$，概率分别为 $\frac{l+1}{2l+1},\frac{l}{2l+1}$

$$\begin{aligned}\langle J^2\rangle&=(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2\cdot\frac{l+1}{2l+1}+(l-\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2})\hbar^2\cdot\frac{l}{2l+1}\\&=\frac{\hbar^2}{4}(4l^2+4l+3)\end{aligned}$$

一维谐振子动力学

例：对于频率为 ω 的一维谐振子，已知初态:

$$\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{5}}[2\psi_2(x)+\psi_4(x)]$$

(1) 求 $\Psi(x,t)$

(2) 求 t 时刻动能平均值

解:

(1)

一维谐振子的本征能量为:

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

则:

$$\Psi(x,t)=\frac{2}{\sqrt{5}}e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2t}\psi_2(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_4t}\psi_4(x)$$

(2)

$$\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}$$

且一维谐振子本征态 $\psi_n(x)$ 满足:

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

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

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

于是:

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

于是 t 时刻动能平均值 $\bar{T}$：

$$\begin{aligned}\bar{T}&=\int\Psi^*(x,t)\hat{T}\Psi(x,t)\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{2m}\int_0^a\Psi^*(x,t)\hat{p}^2\left[\frac{2}{\sqrt{5}}e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2t}\psi_2(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_4t}\psi_4(x)\right]\mathrm{d}x\\&=\hbar\omega(\frac{29}{20}-\frac{2\sqrt{3}}{5}\cos 2\omega t)\end{aligned}$$

第1章 波粒二象性

第2章 量子力学运动学

量子力学第一公设（波函数）：

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:

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

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

平均值

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：

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

量子力学第二公设（算符）：

微观物体的物理量用线性厄米算符描述

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：

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

厄米算符

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

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（可能一个本征值对应一个本征函数，如谐振子；也可能一个本征值对应多个本征函数）

物理量所有可能的测量值是其所对应算符的本征值

轨道角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征方程的解

本征值：$l(l+1)\hbar^2$

本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 的本征函数：$Y_{lm}(\theta,\varphi), m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$；一个确定的 l，唯一对应着一个确定的本征值，对应着 $2l+1$ 个本征函数 $Y_{l,0},Y_{l,-1},Y_{l,1},\cdots,Y_{l,-l},Y_{l,l}$，称 $\hat{L}^2$ 算符本征值 $2l+1$ 重简并（一个本征值对应着 $2l+1$ 个本征函数）

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \equiv \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+!)}{4\pi(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{\mathrm{i}m\varphi}$$

本征方程：

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

$\hat{L}_z$ 算符本征方程的解

本征值：$m\hbar$

本征值 $m\hbar$ 的本征函数：$Y_{lm}(\theta,\varphi)$

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：

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

（2）完备性

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

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

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

量子力学第三公设（测量）：

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，展开式中 ψ_n（分立谱）或 ψ_f（连续谱）的系数的模方

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

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

物理量完全集

能同时具有确定测量值的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**

算符的对易关系

$$[\hat{F},\hat{G}]\equiv\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$$

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

对易关系的性质

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

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

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

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

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

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

常用对易关系

$$\boxed{[\hat{r}_m,\hat{r}_n]=\mathbf{0}}$$

$$\boxed{[\hat{p}_m, \hat{p}_n] = \mathbf{0}}$$

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

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

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

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

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：

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

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

则有：

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

题目

求归一化系数方法：

1 波函数的归一性

2 展开成一系列已经归一波函数的线性组合，系数模方之和归一

一维自由粒子哈密顿算符得本征态是平面波？

一维自由粒子哈密顿算符：：

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

求平均值方法：

平均值就是数学期望

1 经典方法

2 概率幅方法

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：

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

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：

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

分离变量法解薛定谔方程

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：

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

于是 $\Psi(\vec{r},t)$ 的特解为：

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

其通解为特解的线性组合：

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

其中，c_n' 被吸收到 c_n

概率密度和概率流密度

概率密度：

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

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

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

$$
\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}
$$

$$
\boxed{\frac{\mathrm{d}\bar{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}}+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}}
$$

对称性与守恒律

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

一维定态解

一维无限深势阱之 $|x|<a$

问题描述:

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

答案:

定态解为:

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

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

解:

当 $|x|\geqslant a$，$U_0\to\infty$，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:

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

一维无限深势阱之 $0<x<a$

问题描述:

粒子在一维无限深势阱中运动，其势能为:

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

求定态解

答案:

定态解为:

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

$$
\psi_n(x)

$$

解:

当 $x \geqslant a \text{ or } x \leqslant 0$ 时，由波函数的有限性，得:

$$\psi(x) = 0,\ \ x \geqslant a \text{ or } x \leqslant 0$$

当 $0 < x < a$ 时，

定态方程为:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

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

其特解为:

$$\psi(x) = A\cos\alpha x + B\sin\alpha x$$

由波函数连续性:

$$\psi(0) = 0,\ \ \psi(a) = 0$$

得:

$$A = 0,\ \ \alpha_n = \frac{n\pi}{a},\ \ n = 1, 2, \cdots$$

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

$$\psi_n(x) = B\sin\frac{n\pi}{a}x,\ \ n = 1, 2, \cdots$$

归一化，得:

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\ \ n = 1, 2, \cdots$$

一维有限深势阱

一维简谐势场

求粒子在一维简谐势场:

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

中运动的定态解

定态解为:

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

$$\psi_n(x) = N_nH_n(\frac{x}{x_0})e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}},\ \ n = 0, 1, 2, \cdots$$

$$N_n = (x_0\sqrt{\pi}2^nn!)^{-\frac{1}{2}},\ \ x_0 \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

谐振子本征态满足:

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

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

厄米多项式的性质

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

势垒贯穿

粒子以给定能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 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

题目

求平均值，有算符求法，也可把物理量看作随机变量，平均值就是数学期望

第4章 类氢原子的能级

第5章 定态微扰方法

无简并微扰方法

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

$$\psi_n^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{k\neq n} a_k^{(1)}\psi_k^{(0)}(\vec{r}),\ \ a_k^{(1)}(\vec{r}) = \int \psi_k^{(0)*}\psi_n^{(1)}(\vec{r})\mathrm{d}^3\vec{r}$$

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

准确到二级修正的本征能量为:

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

有简并微扰方法

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

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 $\pm\frac{\hbar}{2}$

角动量算符的定义

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

轨道角动量

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

于是 $\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha$ 具有共同本征态

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

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

自旋角动量

$\hat{S}^2,\hat{S}_z$ 具有共同本征态:

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

由实验观测结果可得: $s=\frac{1}{2},m_s=\pm\frac{1}{2}$

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

定义泡利矩阵:

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

自旋角动量算符可表示为:

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

泡利矩阵的性质

$$\hat{\sigma}_\alpha\hat{\sigma}_\beta=\delta_{\alpha\beta}+\mathrm{i}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma$$
$$(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{A}})(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{B}})=\hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{B}}+\mathrm{i}\hat{\vec{\sigma}}\cdot(\hat{\vec{A}}\times\hat{\vec{B}})$$
$$(\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}})^2=\hat{L}^2-\hbar\hat{\vec{\sigma}}\cdot\hat{\vec{L}}$$

总角动量

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

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

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

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

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

自旋轨道耦合

精细结构

塞曼效应

第7章 多粒子体系的全同性原理