各种形式的哈密顿量

平面转子哈密顿量：

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

记忆

$$L_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$L_z^2=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\vec{n}(\theta,\varphi)=\sin\theta\cos\varphi\vec{e}_x+\sin\theta\sin\varphi\vec{e}_y+\cos\theta\vec{e}_z$$

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

本征解：

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

解得本征值：

$$\lambda=\pm1$$

将本征值依次代回：

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

解得归一化的本征向量：

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

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

解得归一化的本征向量：

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

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

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

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

自旋轨道耦合

设原子核原子序数为 Z

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

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

力学量完全集：

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

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

能量一阶修正：

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

塞曼效应

正常塞曼效应

考虑氢原子放置在均匀外磁场中，磁场很强，可以忽略自旋轨道耦合能。

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

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

力学量完全集：

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

r 老师讲义：

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

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

或者：

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

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

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

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

即能级在原来的基础上上升了 $\mu_B B$

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

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

即能级在原来的基础上下降了 $\mu_B B$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

考虑到跃迁选择定则，可能的跃迁要满足：

$$\Delta l=\pm1,\ \ \Delta m=0,\pm1,\ \ \Delta S_z=0$$

也就是说，则可画出谱线。

j 老师ppt：

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

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

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

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

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

反常塞曼效应

弱磁场，不可以忽略自旋轨道耦合能。

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

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

$$E_{nlj}^{(1)}=gm_jB\mu_B$$

其中，朗德因子：

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

Stark 效应

角动量理论

分离表象力学量完全集：

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

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

$m_j=m_l+m_s$

耦合表象力学量完全集：

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

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

对于氢原子，核外电子 $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$

分离表象本征波函数：

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

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

$$

$$

基本概念

右矢、左矢和算符

右矢

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

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

算符

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

本征右矢

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

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

由本征右矢表示的物理态称为本征态

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

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

左矢

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

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

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

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

内积

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

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

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

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

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

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

它具有如下性质：

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

算符从左边作用于一个右矢，结果得到一个右矢

算符从右边作用于一个左矢，结果得到一个左矢

算符的厄米共轭

算符 X 的厄米共轭，记为 $X^\dagger$，定义为：

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

称一个算符 X 为厄米算符，若 $X = X^\dagger$

注意，

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

这是因为，一方面：

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

另一方面：

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

r

由“从右到左矢的对应的唯一性”可知：

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

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

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

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

利用上面的记号，$X^\dagger$ 的定义可以写为：

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

或者更一般地写为：

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

这种“输入右矢，输出与其对偶的左矢”的操作是一一对应的。

一方面，

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

另一方面，

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

由“一一对应”，得：

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

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

结合公理：算符之间的乘法运算是可结合的

比如：

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

若：

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

则：

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

证明：

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

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

另一方面，由算符的厄米共轭的定义：

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

对比可得：

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

由结合公理，有：

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

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

注意到：

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

特别地，若 X 是厄米的，即 $X^\dagger = X$，则有：

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

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

证明：

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

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

(2) 两边同时取厄米共轭：

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

A 是厄米的，于是：

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

(1) 左乘 $\left\langle a''\right|$：

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

(4) 右乘 $\left|a'\right\rangle$：

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

$(5)(6)$ 作差得：

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

若 $a' = a''$，则有：

$$a' = a'^*$$

这就是说，厄米算符的本征值为实数

若 $a' \neq a''$，则有：

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

这就是说，厄米算符的属于不同本征值的本征态正交

通常把 $\left|a'\right\rangle$ 正交化，即：

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

这样 $\{\left|a'\right\rangle\}$ 就构成一个标准正交集

本征右矢作为基右矢

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

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

其中，展开系数为：

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

于是：

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

前后对比，可得：

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

上式称为完备性关系或封闭性

比如：

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

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

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

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

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

于是完备性关系可以写为：

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

矩阵表示

在规定了基右矢之后，就可以把一个算符 X 表示为一个方矩阵

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

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

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

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

具体写起来就是：

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

其中，$\doteq$ 的意思是“（算符）的矩阵表示为”

一方面，我们有：

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

若算符 B 是厄米的，则有：

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

若有算符关系式：

$$Z = XY$$

则：

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

考察右矢的关系式:

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

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

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

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

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

左矢的矩阵表示:

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

内积可以写为:

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

$|\beta\rangle\langle\alpha|$ 的矩阵表示为:

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

若将可观测量 A 的本征右矢作为基右矢，首先有：

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

注意到：

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

于是：

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

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

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

在 $|\pm\rangle$ 张成的右矢空间中，单位算符为：

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

S_z 算符可写为：

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

本征右矢-本征值关系为：

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

定义算符：

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

这两个算符都是非厄米算符

在特定的自旋 $\frac{1}{2}$ 系统中，有：

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

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

测量、可观测量和不确定性关系

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

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

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

跳到某个本征态 $\left|a'\right\rangle$ 的概率由下式决定：

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

定义 A 对于态 $\left|\alpha\right\rangle$ 取的期待值为：

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

有时采用 $\left\langle A\right\rangle_\alpha$

期待值与平均测量值 的只管符号是一致的，因为：

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

投影算符

假设 $\left|\psi\right\rangle$ 是归一化的右矢，即：

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

考虑由下式定义的算符 P_ψ:

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

将此算符作用于任一右矢 $|\varphi\rangle$:

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

P_ψ 是在右矢 $|\psi\rangle$ 上进行“投影”的操作

主要到:

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

其中的道理很容易想明白

子空间上的投影算符

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

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

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

假设 P_q 是个线性算符，其定义为:

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

计算 P_q^2:

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

对任意 $|\psi\rangle \in \mathscr{E}$，有:

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

厄米共轭

线性算符对左矢的作用

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

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

注意到：

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

$$=$$

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

线性算符 A 的伴随算符 $A^\dagger$

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

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

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

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

自旋

自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

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

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

对任意一个态右矢，有：

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

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

泡利矩阵

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

泡利矩阵的性质

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

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

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

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

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

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

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

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

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

泡利矩阵性质证明

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

角动量表象

轨道角动量：

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

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

自旋角动量应有类似关系：

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

总角动量：

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

分量对易关系：

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

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

J^2 和 J_z 对易，设：

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

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

引入升降算符：

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

满足：

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

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

$$[J_z, J_\pm]$$

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

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

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

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

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

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

得：

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

全同性粒子

双粒子系统

波函数：

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

满足薛定谔方程：

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

哈密顿量形式：

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

波函数统计诠释：

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

满足归一化条件：

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

分离变量法可得：

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

空间部分满足定态薛定谔方程：

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

无相互作用粒子

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

上式可以理解为粒子 1 在 a 态，粒子 2 在 b 态

中心势函数

玻色子和费米子

粒子不可分辨，

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

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

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

泡利不相容原理：两个全同费米子不能占据相同量子态。

这是因为：

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

波函数消失

对称性理论

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

考虑不依赖于时间的变换 Q

动力学方程不变：

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

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

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

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

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

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

概率不变：

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

> ps：Q 不一定是厄米算符，不能看作某一物理量的算符

设 Q 为连续无穷小变换：

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

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

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

H 称为连续变换 Q 的无穷小算子或产生子。

F 是厄米算符，可以用它来定义一个力学量

F 就是变换 Q 对应的守恒量

总的来说：

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

平移对称性

无穷小平移算符：

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

泰勒展开：

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

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

平移算符：

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

推广到三维：

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

平移算符：

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

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

产生子满足 $[\vec{p}, H] = \mathbf{0}$，即动量守恒

旋转对称性

时间反演对称性

二能级系统

$$H_0\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$H_0\psi_2 = E_2\psi_2$$

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

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

本征方程矩阵形式：

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

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

$$
E

$$

定态微扰论

非简并态微扰论

设不含时微扰哈密顿量 H 可被分解为：

$$H = H_0 + \lambda V$$

其中，λV 是微扰项，

已知 H_0 的本征方程为：

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

想要求解完整哈密顿量的本征方程：

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

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

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

设完整哈密顿量的本征能级 E_n 可展开为：

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

代入完整哈密顿量的本征方程：

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

λ 的各幂次：

$$

$$

能量近似：

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

能量一级近似：

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

能量二级近似：

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

波函数近似：

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

简并态微扰论

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

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

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

从中可以解出能级一阶修正。

Stark 效应

取 z 轴正方向为匀强电场 $\mathscr{E}$ 的方向，

$$H=H_0+V,\ \ H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{r},\ \ V=e\mathscr{E}r\cos\theta$$

视 V 为微扰，

H_0 本征解：$E_{nlm}^{(0)}$，$\psi_{nlm}^{(0)}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

注意到：

$$[L_z,V]=\mathbf{0}$$

于是 ψ_{nlm} 也是 $V=e\mathscr{E}r\cos\theta$ 的本征态

若用非简并微扰：

$$\Delta E_{nlm}=e\mathscr{E}\langle n,l,m|z|n,l,m\rangle+e^2\mathscr{E}^2\sum_{n,l,m\neq n',l',m'}\frac{|\langle n,l,m|z|n',l',m'\rangle|^2}{E_{nlm}-E_{n'l'm'}}$$

但二阶修正存在发散项

$$L_z=xp_y-yp_x\implies[L_z,z]=0$$

$$\langle l,m,n|[L_z,z]|l',m',n'\rangle=0\implies m=m'$$

$$[L^2,[L^2,z]]=2\hbar^2(L^2z+zL^2)\implies(l+l'+2)(l+l')(l-l'+1)(l-l'-1)\langle n,l,m|z|n',l',m'\rangle=0$$

$$l'=l+1$$

$$\Delta E_{nlm}=e^2\mathscr{E}^2\sum_{n',l'=l\pm1}\frac{|\langle n,l,m|z|n',l',m'\rangle|^2}{E_{nlm}-E_{n'l'm}}$$

变分法

变分原理

若 $|\psi_n\rangle$ 满足定态薛定谔方程，即

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

则 $|\psi_n\rangle$ 态下体系能量期望值取极值，即

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

其中，δ 是变分算符，

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

由变分原理近似求体系本征能量

设尝试态矢为

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

其中，

可以计算尝试态矢下体系的能量期望值：

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

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

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

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

变分法求氢原子基态能量

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

体系哈密顿算符：

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

计算体系在试探波函数下能量平均值：

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

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

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

基态能量近似：

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

氦原子

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

试探波函数取为：

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

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

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

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

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

全同粒子

全同粒子不可分辨，因此：

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

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

交换算符

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

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

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

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

对比可得：

$$c^2=1$$

两种可能：

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

就是说，全同粒子体系波函数必须满足：

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

所有自旋为 $\hbar$ **整数倍**的粒子为玻色子

所有自旋为 $\hbar$ **半整数倍**的粒子为费米子

设

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

两边用交换算符 P_{12} 作用：

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

H 满足交换对称性：

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

可得：

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

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

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

对于玻色子系统，构造本征态：

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

对于费米子，构造本征态：

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

可以验证：

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

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

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

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

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

解：

设

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

分离变量法：

$$E=\varepsilon_n\varepsilon_m$$

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

若体系为玻色子体系，为使本征态满足交换对称性，构造：

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

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

若体系为费米子体系，为使本征态满足交换反对称性，构造：

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

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

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

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

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

当 $n_1 = n_2$，

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

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

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

粒子全同，哈密顿算符交换不变：

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

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

这说明 P_{12} 与 $H(1,2)$ 有共同本征态

考虑自旋

粒子状态为 $\psi_n(\vec{r})\chi_{m_s}$

一般性讨论

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

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

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

量子跃迁

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

定态

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

函数微扰 H'

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

方程解

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

代入方程，内积 $\langle\psi_{k'}|$

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

即

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

其中，

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

设系统初态为 $|\psi_k\rangle$，考虑 $H'\ll H_0$，或 H' 作用时间不长，导致 $c_k(t)\approx 1, c_{k'\neq k}\approx 0$，保留一阶小量，则

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

其中，k 是初态，k' 是末态

积分得：

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

其中，$H_{k'k}$ 称为跃迁矩阵元

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

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

1）若 $H_{k'k}=0$，称为跃迁禁阻，这是选择定则得来源

2）若初态为 k'，末态为 k，则：

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

粒子从 k 到 k' 得跃迁几率等于其逆过程的几率。

绝热定理与 Berry phase

量子跃迁发生在体统哈密顿量随时间变化的情况。

两种极端情况

突发过程，瞬间外部参数改变

绝热过程，外部条件变化缓慢

绝热定理

假设 $H(0)$ 到 $H(t)$ 的过程无限缓慢

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

薛定谔方程

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

的解可展开为：

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

其中，

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

代入薛定谔方程，

最终得

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

其中，

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

γ 为实数

若初态为 $\psi_n^{(0)}$，则 $c_n(0)=1, c_{m\neq n}(0)=0$，则

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

θ_n 称为动力学相因子

Berry phase

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

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

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

积分

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

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

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

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

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

贝里联络类似矢势，贝里曲率类似磁感应强度，贝里相位类似磁通

二能级系统

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

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

完整哈密顿量：

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

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

本征能量：

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

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

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

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

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

混合角：

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

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

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

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

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

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

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

弱耦合

$|V| \ll |\varDelta|$

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

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

强耦合

$|V| \gg |\Delta|$

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

任意时刻态矢展开式:

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

一维谐振子

一维谐振子哈密顿量:

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

升降算符:

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

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

升降算符对易关系:

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

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

定义:

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

哈密顿算符可写为:

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

哈密顿量与 N 对易关系:

$$[H, N] = 0$$

H, N 有共同本征态,

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

N 与 $a, a^\dagger$ 对易关系:

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

降算符 a:

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

升算符 $a^\dagger$:

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

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

矩阵表示:

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

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

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

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

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

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

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

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

期望值

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

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

n 本征态下平均值:

$$\langle x\rangle_n = 0$$

$$\langle p\rangle_n=0$$

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

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

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

海森堡绘景下一维谐振子

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

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

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

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

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

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

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

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

相干态

最接近于谐振子经典描述的量子态。

中心力场

哈密顿量：

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

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

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

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

哈密顿量可写为：

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

力学量完全集：

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

本征函数：

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

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

角动量升降算符

任意角动量 $\vec{J}$

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

可以得到：

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

设 J_z,J^2 的共同本征态为 $|\beta,m\rangle$

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

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

角动量升降算符：

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

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

可以得到：

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

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

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

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

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

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

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

可能的 j 为：

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

基本粒子的 j 都是特定的永不改变的，称为自旋。

电子自旋角动量 $j=\dfrac{1}{2}$

电子的轨道角动量和自旋角动量的耦合

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

中心力场中运动的电子具有自旋轨道耦合能：

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

其中，

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

力学量完全集：

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

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

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

角动量与径向运动无关，

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

$c_1\phi_1$ 是电子位于 θ,φ 方向上且自旋向上的几率振幅。

Zeeman 效应

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

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

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

力学量完全集：

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