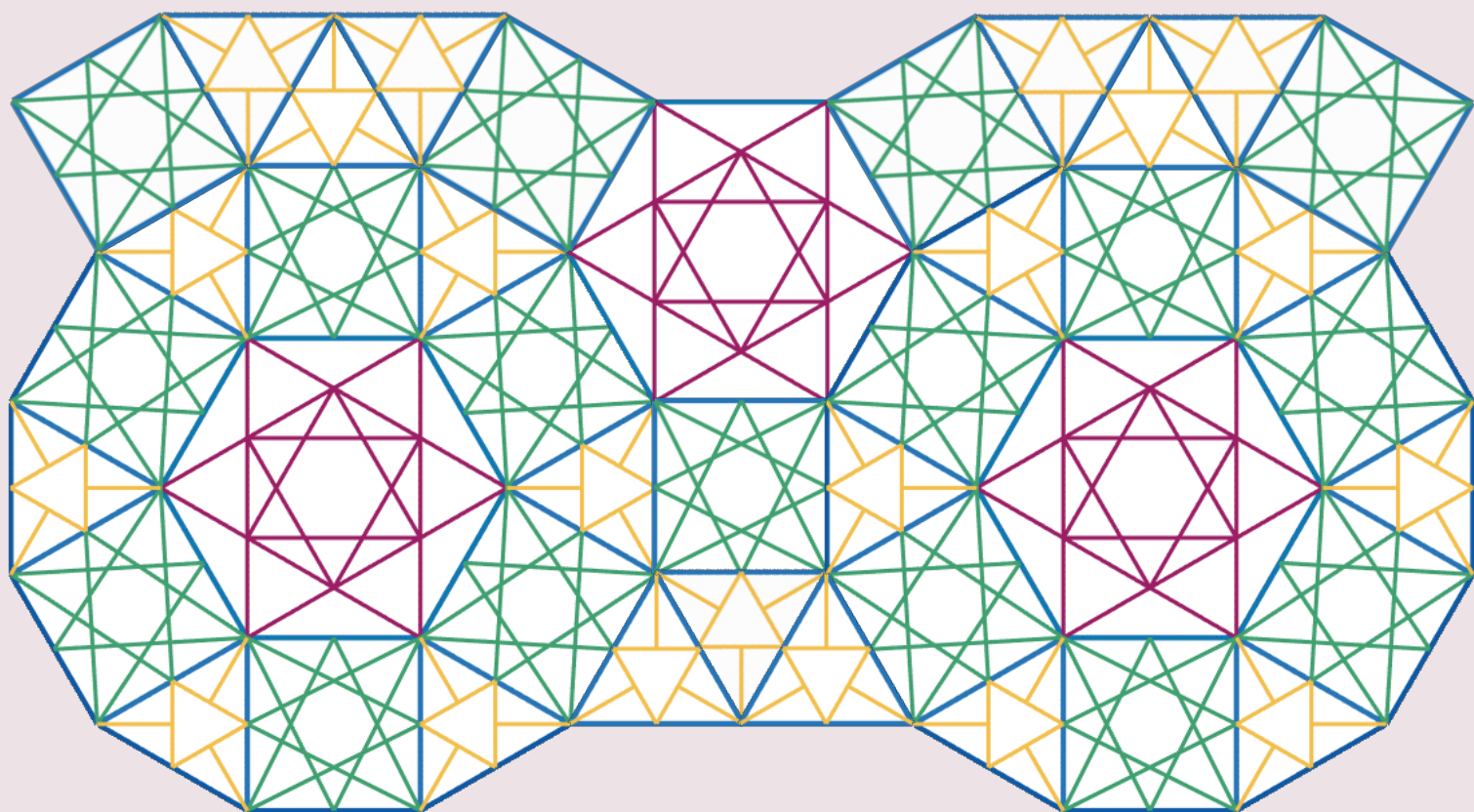


量子力学

Quantum Mechanics

Bird-eating Cat



Copyright © 2025 Bird-eating Cat

PUBLISHED BY PUBLISHER

Licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

First edition, June 2025



目录

I

非相对论量子力学

1	量子力学产生的历史背景	3
1.1	经典物理学遇到的困难	3
1.1.1	黑体辐射	3
1.1.2	光电效应	4
1.1.3	Compton效应	5
1.1.4	光子与物质的相互作用	6
1.1.5	光谱	6
1.2	旧量子力学	6
1.2.1	Bohr模型	6
1.2.2	de Broglie物质波	9
2	波函数与粒子的Schrödinger方程	11
2.1	波函数	11
2.1.1	波函数	11
2.1.2	态的叠加原理	11
2.1.3	波函数归一化	11
2.1.4	波函数的Fourier变换	12
2.2	Schrödinger方程	12
2.2.1	Schrödinger方程	12
2.2.2	定态Schrödinger方程	12

3	力学量算符	15
3.1	算符	15
3.1.1	Hermite算符	15
3.1.2	力学量算符	17
3.2	平均值	19
3.2.1	力学量平均值	19
3.2.2	不确定关系	19
3.2.3	力学量算符随时间的变化	20
3.2.4	绘景(Pictures)	20
3.2.5	位力(Virial)定理	22
3.2.6	Hellmann-Feynman定理	22
4	表象	23
4.1	动量表象	23
4.2	离散谱表象	24
4.2.1	表象变换	25
4.3	Dirac符号	25
5	一维定态问题	27
5.1	一维束缚定态	27
5.2	一些实例	28
5.2.1	一维无限深方势阱	28
5.2.2	一维有限深方势阱	29
5.2.3	半壁无限深方势阱	30
5.2.4	一维谐振子	31
5.2.5	方势垒穿透	32
5.2.6	δ 函数势	33
5.2.7	线性势	34
6	三维定态问题	35
6.1	简单的三维定态问题	35
6.2	两体问题	35
6.3	中心力场	36
6.4	简单应用	36
6.4.1	氢原子	36
6.4.2	球方势阱	37
6.4.3	带电粒子在电磁场中的运动	38

7	近似方法	39
7.1	微扰论	39
7.1.1	定态非简并微扰	40
7.1.2	定态简并微扰	40
7.2	变分法	41
7.2.1	Schrödinger变分法	41
7.2.2	Ritz变分法	41
7.3	绝热近似	41
7.4	Born-Oppenheimer近似	41
8	量子跃迁	43
8.1	含时微扰	43
8.2	常微扰	44
8.3	周期微扰	45
8.4	能量时间不确定关系	45
9	自旋	47
9.1	自旋的引入	47
9.1.1	Stern-Gerlach实验	48
9.1.2	电子自旋假设	48
9.1.3	Pauli矩阵	50
9.2	自旋轨道耦合	50
9.3	Zeeman效应	52
10	全同粒子	53
10.1	全同性原理	53
10.2	两个全同粒子组成的体系	53
10.3	Pauli不相容原理	54
10.4	密度矩阵	54
11	多电子原子	57
11.1	氦原子	57
11.2	两个电子间的耦合	57
11.2.1	L-S耦合和j-j耦合	57
11.3	元素周期表	59

Appendices	63
A 特殊函数	63
A.1 Sturm–Liouville型	63
A.1.1 Legendre函数	63
A.1.2 连带Legendre函数	65
A.1.3 球谐函数	67
A.1.4 Laguerre函数	67
A.1.5 连带Laguerre函数	69
A.1.6 Hermite函数	70
A.1.7 Bessel函数	72
A.1.8 球Bessel函数	72
A.2 Euler积分	72
A.2.1 Γ 函数	72
A.2.2 B 函数	73
A.2.3 误差函数	73
A.3 δ函数	73

非相对论量子力学

1	量子力学产生的历史背景	3
2	波函数与粒子的Schrödinger方程	11
3	力学量算符	15
4	表象	23
5	一维定态问题	27
6	三维定态问题	35
7	近似方法	39
8	量子跃迁	43
9	自旋	47
10	全同粒子	53
11	多电子原子	57

1. 量子力学产生的历史背景

1.1 经典物理学遇到的困难

1.1.1 黑体辐射

黑体是能够将照射在它表面上的电磁波全部吸收掉的物体。

平衡：单位时间内内壁材料辐射频率为 ν 的电磁波能量同吸收的相同频率的电磁波能量相等，空腔内单位体积中频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 内的电磁波能量 $U(T, \nu)d\nu$ 一定。

Wien公式： $dE = C_1 \nu^3 e^{-c_2 \nu} d\nu$

Rayleigh-Jeans公式： $dE = \bar{E} dV = \frac{8\pi L^3}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu$

下面采用波的观点得出Rayleigh-Jeans公式以及后续的Planck公式，考虑驻波条件：

$$L = \frac{n}{2}\lambda = \frac{n\pi}{k} \Rightarrow n = \frac{k}{\pi}L$$

$$r^2 = n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{k^2}{\pi^2}L^2 = \frac{4L^2 c^2}{c^2}$$

$$dV = \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3} d\nu$$

式中因子 $\frac{1}{8}$ 是考虑第一象限，因子2是考虑TE波和TM波。而按照经典理论，能量的平均值

$$\bar{E} = \int \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon = k_B T$$

于是得到Rayleigh-Jeans公式。（将体积 L^3 取为单位体积）按照经典理论，能量是连续分布的，所以求能量平均值时使用积分来求。但仔细观察Rayleigh-Jeans公式，可以发现如果 ν 很大（紫外），那么能量也将非常大，这显然与实验等结论不符，称之为“紫外灾难”。而Wien公式是根据实验简单拟合的公式，在紫外区反映地较为真实。

下面来推出Planck公式，他假设原子振动的能量 $E = nh\nu$ ，即取分立值，能量不连续。于是能量的平均值应该改做级数求和：

$$\bar{E} = \frac{\sum nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}, \quad \text{令 } x = \frac{h\nu}{k_B T}$$

$$= \frac{x(\sum e^{-nx})'}{\sum e^{-nx}} = \frac{hv}{e^{hv/k_B T} - 1}$$

将其代入得到Planck黑体辐射公式

$$dE = \frac{8\pi hv^3}{c^3} \frac{dv}{e^{hv/k_B T} - 1}$$

下面使用近似手段得到Wien和Rayleigh公式:

(1) $hv \gg k_B T$, 短波、高频 (紫外)

$$e^{hv/k_B T} - 1 \sim e^{hv/k_B T} \Rightarrow dE = \frac{8\pi hv^3}{c^3} e^{hv/k_B T}$$

(Wien)

(2) $hv \ll k_B T$, 长波、低频 (红外)

$$e^{hv/k_B T} - 1 \sim \frac{hv}{k_B T} \Rightarrow dE = \frac{8\pi}{c^3} k_B T v^2 dv$$

(Rayleigh-Jeans)

同样还可以得到Wien位移律公式, 首先, 先将表达式换为关于波长 λ 的函数:

$$dE = \frac{8\pi hv^3}{c^3} \frac{dv}{e^{hv/k_B T} - 1} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} \left| d\left(\frac{c}{\lambda}\right) \right| = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} = U(T, \lambda) d\lambda$$

现在想知道 $U(T, \lambda)$ 在什么波长下取极大值, 应该对其求导, 令其一阶导数等于0来找到极值点。

$$\frac{dU}{d\lambda} \propto -\frac{5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} - \frac{1}{5} \frac{\frac{hc}{k_B T \lambda^2} e^{hc/k_B T \lambda}}{(e^{hc/k_B T \lambda} - 1)^2}$$

和之前一样令 $x = \frac{hc}{k_B T \lambda}$, 于是简化为求解方程

$$5 - x = 5e^{-x}$$

这样可以解出组合 $\lambda_m T$, 于是有Wien位移律公式 $\lambda_m T = 0.2898 \text{ cm} \cdot \text{K}$ 。当然, 推出Planck公式也可以运用粒子的观点求得。

1.1.2 光电效应

单色光 (频率 ν , 光强 I) 投射到作为正极的金属表面, 引起光电子的逸出。在另一端的电极上加减速势 (负电压) V , 它的大小是电子能量的直接量度。

实验规律

- A. 当 I 与 ν 一定时, 光电流 i 产生的时间很短 ($< 1\text{ns}$), 后恒定
- B. 当减速势 (遏制电压) V 和 ν 一定时, i 与 I 成正比, 单位时间内逸出的电子数目正比于光强
- C. 当 I 和 ν 一定时, i 随 V 增加而减小
- D. 对于特定表面, V_0 依赖于 ν , 与 I 无关, ν 必须大于一阈值, 才能产生光电流

对此Einstein给出了光量子的概念：光由光子组成，光子是能量的最小单元($h\nu$)，光照射到金属表面时，具有能量 $h\nu$ 的光子被电子吸收，将其中一部分能量用来克服金属表面对它的束缚，另一部分就是电子离开金属表面后的动能。

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu - \Phi$$

Φ 称作逸出功。可见光的1个光子能量 $< 1\text{eV}$ 。

1.1.3 Compton效应

Compton进行了X射线与物质散射的实验，发现在被散射的X射线中，除了与入射X射线相同波长的成分外，还有波长增长的部分出现，且增长的数值随散射角 θ 的不同而有所不同。在经典理论中，散射的波应该与入射的波具有相同的波长，与实验现象不符。现在假设X射线（可以推广至其他的波）由光子组成，光子具有能量 $E = h\nu$ 、动量 $p = \frac{h}{\lambda}$ ，那么这一现象可以认为是光子与自由电子发生碰撞。根据动量守恒、能量守恒，有：

$$\begin{cases} \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \theta + p \cos \varphi \\ \frac{h}{\lambda'} \sin \theta = p \sin \varphi \\ \frac{hc}{\lambda} + E_0 = \frac{hc}{\lambda'} + E \end{cases} \quad E_0 = m_0 c^2, \quad E^2 = E_0^2 + p^2 c^2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{h^2 c^2}{\lambda^2} + \frac{h^2 c^2}{\lambda'^2} - 2 \frac{h^2 c^2}{\lambda \lambda'} \cos \theta = p^2 c^2 = E^2 - E_0^2 \\ \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'} = E - E_0 \end{cases} \Rightarrow 2 \frac{h^2 c^2}{\lambda \lambda'} (1 - \cos \theta) = 2 E_0 (E - E_0)$$

$$\Rightarrow \Delta \lambda = \lambda' - \lambda = \frac{hc}{E_0} (1 - \cos \theta) = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

这样就得出了Compton散射公式。这样，Compton效应就是指：高能光子与低能电子相碰撞时，光子把它的一部分能量传递给电子，从而损失能量变为低能光子，波长变长、频率变低。

相对地有逆Compton效应，即：高能电子把它的一部分能量交给低能光子，光子获得能量，频率变高、波长变短。

下面来证明自由电子不能全部吸收光子能量，即不能发生光电效应。

假设可以完全吸收，光子消失，那么根据能量、动量守恒，应该有

$$\begin{cases} h\nu = mc^2 - m_e c^2 & \text{①} \\ h\frac{\nu}{c} = mv & \text{②} \end{cases}$$

而 $m = \gamma m_e$ 、 $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ ，其中 m_e 是电子的静止质量，将①代入②式就能发现矛盾，即能量、动量不能同时守恒。这样就说明发生光电效应必须要有原子核的参与。对于多电子原子，其发生光电效应的一般规律是

- (1) 光子能量足够大，束缚较紧的内层电子容易发生光电效应（空穴产生）
- (2) 光子能量比K层电子结合能大，K层电子对光电效应的贡献最大($\dots \epsilon_l < h\nu < \epsilon_K \dots$)
- (3) 当光子为可见光，通常使最外层的电子电离

在X射线散射中，无论散射角度多大，总有波长不变的部分（与内层电子的散射），可被认为是弹性碰撞，这种叫做相干散射。显然Compton散射是非相干散射。

1.1.4 光子与物质的相互作用

两类相互作用：

1. 多次小相互作用：粒子在物质中经历多次小相互作用，每次相互作用都引起粒子能量的损失及方向的偏转。最终的能量损失和方向偏转是各次的统计叠加。
2. 全或无相互作用：粒子要么不经受相互作用，要么一次作用就从射线束中消失。

光子与物质的相互作用：

1. 光电效应：光子与束缚电子的相互作用
2. Compton效应：光子与自由电子的散射
3. 电子偶效应：当光子能量大于电子的静止质量的两倍时，光子在原子核场附近转化成一正负电子

三种效应到底哪一种重要，由光子能量和原子电荷数决定。

1.1.5 光谱

氢原子光谱：(Rydberg方程)

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = T(n) - T(n')$$

光谱项 $T(n) = \frac{R_H}{n^2}$, R_H 为Rydberg常量。诸谱线系有其名称和范围：

$$\left[\begin{array}{lll} n=1 \text{ 紫外区 Lyman系} & n=2 \text{ 可见区 Balmer系} & n=3 \text{ 红外区 Paschen系} \\ n=4 \text{ 红外区 Brackett系} & n=5 \text{ 红外区 Pfund系} & n=6 \dots \end{array} \right]$$

1.2 旧量子力学

1.2.1 Bohr模型

1.定态条件 电子绕原子核做圆周运动，并且规定：电子只能处于一些分立的轨道上，只能在这些轨道上转动，且不产生电磁辐射。

$$F = m_e \frac{v^2}{r}, F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, E_k = \frac{1}{2} m_e v^2, V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, E = E_k + V, f = \frac{v}{2\pi r}$$

可以解出

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$f = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3}}$$

2.频率条件 当电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时，会以电磁波的形式放出（或吸收）能量 $h\nu$ ，其值由能级差决定 $h\nu = E_{n'} - E_n$ 。将这个式子与光谱中得出的Rydberg方程进行对比，可以得到：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

3.对应原理 微观与宏观范围内的现象各自遵循本范围内的规律，但当将微观范围内的规律延伸至经典范围时，它们得到的结果应该一致。

联立定态条件中解出的 E 和能级的能量 E_n ，可以得到

$$-\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Rhc}{n^2}$$

$$\Rightarrow r_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2Rhc} n^2$$

而频率 ν

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = Rc \frac{n'^2 - n^2}{n^2 n'^2}$$

当 n 很大时，考虑相邻的两个能级（ $n' - n = 1$ ）之间的跃迁，它的频率应该与做圆周运动的频率一致。

$$\nu = \frac{2Rc}{n^3} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}$$

$$\Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{16\pi^2 R^2 c^2 m_e} n^2}$$

继续使用对应原理，两个轨道半径也应该对应相等。

$$\sqrt[3]{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{16\pi^2 R^2 c^2 m_e} n^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2Rhc} n^2$$

$$\Rightarrow R = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$$

这样，可以将Rydberg常量写为若干基本常量组合的形式，于是可以得到以下内容：（令 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ）

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2, a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

$$L = r \cdot m_e v = n\hbar$$

这正是角动量子化的条件。

下面再引入精细结构常数，设 $E_1 = -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2$ ，代入上述求得的式子不难看出：

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

同样有简单的估算数值 $Rhc \approx 13.6\text{eV}$ 。以后，能级的能量可以方便地写成

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}$$

除此之外，有的时候需要考虑修正：

1. 原子核的质量不是无穷大（例如氢原子），需要考虑原子核的运动。此时，需要用约化质量 μ 代替Rydberg常量中的电子质量 m_e 。
2. 类氢原子，如 He^+ ， Li^{2+} 等，这时需要在原有公式中出现 e^2 时乘正电荷数量 Z 。

实验验证

1. 光谱验证：常温下，一团冷气体的原子几乎全部处于基态

$$\text{类氢光谱: } \frac{1}{\lambda} = R_A \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) Z^2$$

氘的存在、发现：

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H} \right)$$

而波长可以根据光谱 $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ 得到，其中氢和氘的Rydberg常量不同。

$$\frac{R_H}{R_D} = 1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_H}$$

再根据约化质量的不同即可得出氘的质量。

Rydberg原子：一个电子被激发到高量子态的高激发态原子（类氢原子）。电离能小，易受外场的影响，辐射寿命正比于 n^5 。

2. Franck-Hertz实验验证：能量量子化

由于汞原子存在一个4.9eV的量子态，于是当阴阳极间的电压由零逐渐增大时，接受极的电流不断上升。当电压为4.9V的整数倍时，由于汞原子吸收该能量的电子处于激发态，使得电流有了大规模地下降。这样形成了一系列的峰和谷，其间距大致相等，为4.9V。

设碰撞的概率为 p ，电子总数 N_0 ，则第一次的峰情况为

$$4.9\text{eV} \cdot N_0 p + 4.9\text{eV} \cdot N_0 (1 - p) \rightarrow 0\text{eV} + 4.9\text{eV} \cdot N_0 (1 - p)$$

第二次峰的情况为

$$4.9\text{eV} \cdot N_0 p + 9.8\text{eV} \cdot N_0 (1 - p) \rightarrow 0\text{eV} + 4.9\text{eV} \cdot N_0 [p(1 - p) + (1 - p)p] + 9.8\text{eV} \cdot N_0 (1 - p)^2$$

...

这样可知 n 次碰撞后，剩余的电子 $N \propto 1 - p^n$

改进的Franck-Hertz实验：使电子获得较高能量，显示出其存在的一系列量子态。

模型推广

Sommerfeld对Bohr理论进行了两项修正：一项是将圆形轨道推广为椭圆轨道，另一项是引入了相对论修正。

$$E_n = -\frac{m_0 c^2}{2} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) \dots \right]$$

另一个是推广至碱金属原子的光谱，对于碱金属原子而言，与类氢原子有以下不同之处：

1. 屏蔽效应：其他电子对该电子有排斥作用，使核对该电子的吸引减弱
2. 钻穿效应：轨道在原子实中贯穿，使得轨道能量发生改变

对它们的一些谱线有如下命名（以Li为例，其基态为2S）

$$\left[\begin{array}{ll} l=0 & \text{锐线系(Sharp)} & nS \rightarrow 2P \\ l=1 & \text{主线系(Principal)} & nP \rightarrow 2S \\ l=2 & \text{漫线系(Diffuse)} & nD \rightarrow 2P \\ l=3 & \text{基线系(Fundamental)} & nF \rightarrow 3D \\ & \text{之后G、H、I} \dots \end{array} \right]$$

困难

Rutherford质疑 如果电子处于一个能态，它必须吸收特定能量的光子才能跃迁到另一个能态，其它能量的光子不会使之发生跃迁。但电子如何选择它所需要的光子？为了选择特定频率的光子，需要事先知道需要跃迁到哪个能级，但如果没有吸收合适能量的光子，如何去往那个能级？

Schrödinger非难 电子从一个轨道跃迁到另一个轨道，根据相对论的理论，它的速度不可能是无穷大，也不会超过光速，因此由一个轨道跃迁到另一个轨道一定需要时间。在这个时间里，电子已经离开了原来的轨道，也没有到达新的轨道，那这个时候它处于什么样的态上？

这些都是Bohr理论所不能回答的。

1.2.2 de Broglie物质波

光子具有能量 $E = \hbar\omega$ 、动量 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ，光在传播时表现出波动性，在转移能量时表现粒子性。那么de Broglie将波粒二象性推广到所有实物粒子，认为对于所有物质粒子，不论其静止质量是否为零，都有 $\lambda = h/p$ 成立。

运用de Broglie物质波假设，也可以验证Bohr理论的结论成立。对于电子进行的圆周运动，这个圆的周长应该满足驻波条件

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$$

移项可以得到

$$L = rmv = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

这正是Bohr得出的角动量量子化条件。

同样移项可以得到

$$p = \frac{nh}{2\pi r}, \quad E = \frac{p^2}{2m} + V$$

现在先考虑基态来验证Bohr的结论，即 $n = 1$ 。

$$E = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

求解能量的极值，有

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = a_1$$

代入也能得到相应的能量

$$E = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar} = -13.6\text{eV}$$

Davisson-Germer实验

在非相对论近似下，电子的de Broglie波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{2mE_k c^2}} = \frac{1.226}{E_k(\text{eV})} \text{nm}$$

现在用X射线入射晶格，晶格会将X射线进行散射，设晶格常数为 a ，入射角为 i ，那么根据干涉的条件，应该有

$$2(a \cdot \sin i) \cdot \cos i = n\lambda, \Rightarrow n\lambda = a \cdot \sin \theta$$

这里 $\theta = 2i$ 是入射方向与出射方向的夹角。如果入射光子的能量一定，那么随着探测器与入射光夹角的变化，会在夹角为 θ 时探测到极强的反射强度。

双缝干涉实验

类似于光的双缝实验装置，现在将光源更换为发射电子源，控制电子一个一个地通过狭缝，仍然能产生类似于干涉条纹的图样；但如果观测电子到底能否同时通过两个狭缝，只能观测到它通过某个狭缝。即如果想在狭缝旁观测电子的行为，干涉消失；但如果不去观测，最终能得到干涉图样。这一点经典理论根本无法解释，这样的行为与后续讲述的观测一个叠加态的情形类似。

2. 波函数与粒子的Schrödinger方程

2.1 波函数

2.1.1 波函数

微观粒子的运动状态用波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 表示, $\Psi(\vec{r}, t)$ 与 $A\Psi(\vec{r}, t)$ 意义相同($A = \text{Const.}$)。
 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$ 正比于在点 \vec{r} 附近的小体积元内找到粒子的概率。

对于单个粒子 $\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1$ 归一化条件

波函数的要求: 单值($|\Psi|$ 单值, Ψ 不一定)、连续、有限(相对)

2.1.2 态的叠加原理

波包所描述的量子态就是粒子的许多本征态的某种相干叠加。

叠加态 $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, 即粒子部分地处于 Ψ_1 态, 部分地处于 Ψ_2 态。

测量某力学量 F 所得的结果在各本征态下是一个确切的值。而在叠加态所描述的状态下, 测量 F 的结果, 既可能是 F_1 , 也可能为 F_2 , 但不会是另外的值。而测得 F_1 或 F_2 的相对概率是完全确定的。在叠加态中 Ψ_1 与 Ψ_2 有确切的相对权重和相对相位。

设 $\Psi_1(\vec{r}, t)$ 和 $\Psi_2(\vec{r}, t)$ 分别代表粒子的两个可能得运动状态, 则其线性叠加也代表粒子的一个可能得的运动状态, 由此要求Schrödinger方程为线性方程。

2.1.3 波函数归一化

对于自由粒子 用平面波来描述, A 与 \vec{r} 、 t 无关:

$$\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = |A|^2 \int_{\infty} d\tau \rightarrow \infty$$

不满足平方可积条件 \rightarrow δ 函数归一化:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ipx} dp$$

一维情况:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi'^* \Psi dx &= |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx \\ &= |A|^2 2\pi\hbar \delta(p-p')\end{aligned}$$

于是我们取归一化系数 $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$

三维情况, 考虑三维的 δ 函数, 有波函数

$$\Psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar}$$

2.1.4 波函数的Fourier变换

波函数的Fourier变换:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}, t) &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \int \Phi(\vec{p}, t) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d\vec{p} \\ \Phi(\vec{p}, t) &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \int \Psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d\vec{r}\end{aligned}$$

2.2 Schrödinger方程

2.2.1 Schrödinger方程

动量算符: $\hat{p} = -i\hbar\nabla$

动能算符: $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

Hamilton量算符 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} + V(\vec{r}, t)$

有Schrödinger方程

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

在常用的坐标表象当中, 有形式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t)\right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Schrödinger方程是线性方程: 若 Ψ_1 、 Ψ_2 是方程的解 (自然也可以推广到多个), 则它们的任意线性组合 $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ 也是方程的解。

可以使用上面所给出的自由电子的波函数 (平面波) 来验证Schrödinger方程成立, 但注意! Schrödinger方程虽然可以这样“推”出来, 但它并不是根据一些定理推导出来的, 而是一个假设。

2.2.2 定态Schrödinger方程

$V = V(\vec{r})$ 不含 t , 齐次边界条件 $\Psi(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$, 令 $\Psi = \psi(\vec{r}) \cdot T(t)$, 分离变量

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\psi} \hat{H} \psi = E$$

分别解两个方程, 有

$$T(t) = T_0 e^{-iEt/\hbar}$$

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

❶一个本征值对应一个本征函数：非简并；❷一个本征值对应多个本征函数：简并。

Schrödinger方程一般解的形式

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n e^{-iEt/\hbar} \psi_n(\vec{r}) \quad \text{分立谱}$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int C(p) e^{-ip^2 t/2m\hbar} \psi_p(\vec{r}) dp \quad \text{连续谱}$$

$|C_n|^2$ ：取该态的几率，满足线性叠加

定态的特征：

1. 粒子在空间中的概率密度 ρ 及概率流密度 \vec{j} ，都不随时间改变
2. 任何力学量（不显含 t ）的平均值，都不随时间变化
3. 任何力学量（不显含 t ）取各种可能测量值的概率分布也不随时间改变

对于Schrödinger方程，任意两个解可以任意进行线性组合，得到的仍是方程的解；但对于定态方程，情况不大一样：

- a. 简并的几个波函数线性叠加后仍为方程的解
- b. 非简并的几个波函数线性叠加后不是方程的解

连续性方程 几率 $\rho = \psi^* \psi = |\psi|^2$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

对Schrödinger方程两边同时取复共轭

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi^*$$

将这些代入，得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla^2 \psi - \nabla^2 \psi^* \psi) = -\frac{\hbar}{2im} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi)$$

几率流密度矢量 $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi)$ 因此有连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

几率流密度矢量的物理意义：粒子 t 时刻在 \vec{r} 处单位时间内沿 \vec{j} 方向穿过与 \vec{j} 垂直的单位面积的几率。

对于自由粒子： $\vec{j} = \rho \vec{v}$

考虑量子力学过渡到经典力学的情形， S 是系统的作用量，准经典系统的波函数具有形式 $\psi = Ae^{-iS/\hbar}$ ，而；量子力学向经典力学过渡相当于相位很大，即 $\hbar \rightarrow 0$ 的情形。现在将这种形式的波函数代入Schrödinger方程，将实部和虚部分别提取，并分别令它们为0，得

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2mA} \nabla^2 A = 0 \\ \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{A}{2m} \nabla^2 S + \frac{1}{m} \nabla S \cdot \nabla A = 0 \end{cases}$$

将第一个式子略去 \hbar^2 项后，有

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0$$

这就是单粒子作用量 S 的经典Hamilton-Jacobi方程，还可以得知经典力学在 $O(\hbar)$ 的限度内是成立的。

将第二个式子乘 $2A$ ，有

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \nabla \cdot \left(A^2 \frac{\nabla S}{m} \right) = 0$$

这正是几率流密度所满足的方程。

一维自由粒子的波包函数

Exercise 2.1 取正态分布 ($\int_{-\infty}^{+\infty} |C(p)|^2 dp = 1$)

3. 力学量算符

*本章所采用的一些记号，可以用后续的Dirac符号更方便的表示

3.1 算符

算符 算符 \hat{F} 是对波函数 $\psi(\vec{r})$ 的一种运算，它使 $\psi(\vec{r})$ 变成另一个波函数 $\varphi(\vec{r})$ $\hat{F}\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$

线性算符 $\hat{F}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2] = c_1\hat{F}\psi_1 + c_2\hat{F}\psi_2$

运算 $(\hat{A} \pm \hat{B})\psi = \hat{A}\psi \pm \hat{B}\psi$ $(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$

算符函数 $f(\hat{A}) = \sum \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n$

对易关系式 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 反对易算符 $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$

基本对易关系: $[r_\alpha, p_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$

对易关系式的性质

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \end{aligned}$$

内积 波函数 ψ 与 φ 的内积 $(\psi, \varphi) = \int \psi^* \varphi d\tau$

3.1.1 Hermite算符

Hermite共轭算符 $\hat{F}^\dagger := \int \psi^* \hat{F} \varphi d\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \varphi d\tau$ ，即 $(\psi, \hat{F}^\dagger \varphi) = (\hat{F}\psi, \varphi)$

\hat{F} 和 \hat{F}^\dagger 互为Hermite共轭算符。

$$\begin{aligned} (\hat{F}^\dagger)^\dagger &= \hat{F} \\ (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \\ (\hat{A}\hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \end{aligned}$$

若 $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ ，则称 \hat{F} 为Hermite算符。

若 \hat{A} 和 \hat{B} 都是Hermite算符, 且 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, 则 $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{A}\hat{B}$

Hermite算符其他重要的性质:

i. **Hermite算符的本征值都是实函数**

对于Hermite算符 \hat{F} , 设 $\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$, 则

$$\int \psi_n^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int (\hat{F} \psi_n)^* \psi_n d\tau$$

左侧 = $\int \psi_n^* f_n \psi_n d\tau$, 右侧 = $\int (f_n \psi_n)^* \psi_n d\tau$ 。

于是有 $f_n = f_n^*$, 即 f_n 为实数。

ii. **Hermite算符的本征函数具有正交性**

a. 属于不同本征值的本征函数一定正交

设不同本征值对应的本征函数: $\hat{F}\psi_m = f_m\psi_m$, $\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$, $m \neq n$ 。

考虑内积

$$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int (\hat{F} \psi_m)^* \psi_n d\tau$$

左侧 = $\int \psi_m^* f_n \psi_n d\tau$, 右侧 = $\int (f_m \psi_m)^* \psi_n d\tau$, 根据性质i中的结论, $f_m^* = f_m$, 移项得

$$(f_m - f_n) \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$$

而已知 $f_m \neq f_n$, 故只能 $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$, 即两个本征函数正交。

b. 属于相同本征值的本征函数不一定正交, 但重新线性组合后一定可以正交

如果两个本征函数属于同一个本征值, 即简并的情况, 此时 $f_m - f_n = 0$, 无法判断内积 $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$ 是否为0。可以运用Schmidt正交化的方法, 使得这些简并的本征函数经过线性组合后能正交

$$\psi_1 = \varphi_1, \quad \psi_2 = \varphi_2 - \frac{(\psi_1, \varphi_2)}{(\psi_1, \psi_1)} \psi_1, \quad \dots$$

不难发现, 重新线性组合后, $(\psi_1, \psi_2) = 0$

iii. **Hermite算符的本征函数具有完备性**

证明完备性非常复杂, 需要运用泛函的理论才能严谨地证明, 此处仅列举定理和结论。

定理:

a. 如果Hermite算符的本征函数的个数为有限的 N , 则 \hat{F} 的本征函数 $\{\varphi_n, n \in \mathbb{N}\}$ 是完备的

b. 对Hermite算符 \hat{F} , $\bar{F} = \frac{(\psi, \hat{F}\psi)}{(\psi, \psi)}$ 。取极值的充分必要条件是 ψ 为 \hat{F} 的本征函数 φ_n , 并且对任意的波函数 ψ , $\bar{F} \geq f_0$ (\hat{F} 的最小本征值)

c. 如果Hermite算符 \hat{F} 的本征值无上限, 则 \hat{F} 的本征函数 $\{\varphi_n, n \in \mathbb{N}\}$ 是完备的

iv. **两个Hermite算符有共同本征函数的充要条件: $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$**

也具有共同的本征函数完备系

(1) 充分性:

如果 \hat{A} 的本征函数完备集 $\{\phi_i\}$, 设 $\hat{A}\phi_i = a_i\phi_i$, 如果 a_n 是非简并的, 那么由于 \hat{A} 和 \hat{B} 对易, 有

$$\hat{A}\hat{B}\phi_n = \hat{B}\hat{A}\phi_n = a_n\hat{B}\phi_n$$

即 $\hat{B}\phi_n$ 也是 \hat{A} 关于本征值 a_n 的本征函数, 由于 a_n 非简并, 它和 ϕ_n 只能相差一个常数, 于是有 $\hat{B}\phi_n = b\phi_n$, 即是它们共同的本征函数。如果 a_n 是简并的, 假设 \hat{A} 的这些简并的本征函数都不是 \hat{B} 的本征函数, 现在构造一个线性组合的本征函数 $\psi = \sum c_i\phi_i$, 它一定是 \hat{A} 本征函数, 且 $\hat{B}\psi = b\psi$ 。如果 \hat{A} 、 \hat{B} 对易, 则

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(b\psi) = b\sum_i c_i \hat{A}\phi_i = \sum_i bc_i a_n \phi_i = \hat{B}\hat{A}\psi = \hat{B}(\sum_i a_n c_i \phi_i)$$

将等式两边同时乘 ϕ_j , 并对空间求积分, 于是有:

$$bc_i \delta_{ij} = \sum_i c_i B_{ji}, \quad B_{ji} = \int \phi_j^* \hat{B}\phi_i d\tau$$

这样可以得到一个方程 $(B - bE)(c_1, c_2, \dots)^T = 0$, 求解这个方程可以得到各系数 c_i 之间的关系, 再考虑归一化条件, 可以完全确定所有组合系数。由这些组合系数重新组合成的函数既是 \hat{A} 的本征函数, 又是 \hat{B} 的本征函数。

综上所述可以得出结论: 如果两个算符对易, 则它们有共同的本征函数(完备集)。

(2) 必要性:

既然是共同的本征函数完备集, 设 $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ 、 $\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n$, 任意波函数可以表示为 $\sum c_n\psi_n$, 那么

$$\begin{cases} \hat{A}\hat{B}\psi = \sum_n \hat{A}(b_n c_n \psi_n) = b_n a_n c_n \psi_n \\ \hat{B}\hat{A}\psi = \sum_n \hat{B}(a_n c_n \psi_n) = a_n b_n c_n \psi_n \end{cases}$$

于是很容易看出 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 作用相当, 即它们相等, 也就是 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 。

3.1.2 力学量算符

经典力学中的任一力学量 $\vec{F}(\vec{r}, \vec{p})$ 对应量子力学中的Hermite算符 $\hat{F}(\vec{r}, \hat{p})$
常用力学量算符:

i. 坐标: \hat{x} 的本征函数 $\delta(x - x')$

$$\psi(\vec{r}) = \int \psi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\tau'$$

ii. 动量: \hat{p} 的本征函数平面波

$$\psi(\vec{r}) = \int \varphi(\vec{p}) \psi_p(\vec{r}) d\vec{p}$$

其中 $\varphi(\vec{p}) = \int \psi_p^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}$

iii. 角动量: $\hat{L} = \vec{r} \times \hat{p}$

角动量算符的有关结论:

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

不难验证关系:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

故三个分量是相互不对易的。

还可以考虑轨道角动量的平方算符 \hat{L}^2 , 它和任意一分量都是对易的。

$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$ 当然也可以写出这些算符在球坐标中的表示形式,

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right]$$

发现它们可以具有共同的本征函数 \rightarrow 球函数。

还可以再定义升降算符: $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$, (注意这两个不是Hermite算符!)

不难发现 $\hat{L}_{\pm}^{\dagger} = \hat{L}_{\mp}$, 且有 $[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0$

下面来看看升降算符的作用(升降磁量子数), 首先求 $[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}]$

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

于是得到 $\hat{L}_z \hat{L}_{\pm} = \hat{L}_{\pm} \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_{\pm}$

将上面的等式作用在球函数 $Y_l^m(\varphi, \theta)$ 上, 有

$$\hat{L}_z \hat{L}_{\pm} Y_l^m = (\hat{L}_{\pm} \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_{\pm}) Y_l^m$$

于是可以得到

$$\hat{L}_z (\hat{L}_{\pm} Y_l^m) = (m \pm 1) \hbar (\hat{L}_{\pm} Y_l^m)$$

这样就说明 $\hat{L}_{\pm} Y_l^m$ 仍是 \hat{L}_z 关于本征值 $(m \pm 1)\hbar$ 的本征函数, 它和那个球函数只差一个常数。这样就说明了升降算符的作用是升降磁量子数 m 。

特别地, 规定 $\hat{L}_+ Y_l^l = 0$, $\hat{L}_- Y_l^{-l} = 0$ 。

最后求一下相差的这个常数 $\hat{L}_{\pm} Y_l^m = \lambda_{\pm} Y_l^{m \pm 1}$

$$(\hat{L}_{\pm} Y_l^m, \hat{L}_{\pm} Y_l^m) = (Y_l^m, \hat{L}_{\pm}^{\dagger} \hat{L}_{\pm} Y_l^m)$$

而 $\hat{L}_{\pm}^{\dagger} \hat{L}_{\pm} = \hat{L}^2 - (\hat{L}_z \pm \hbar) \hat{L}_z$, 代入有

$$|\lambda_{\pm}|^2 = [l(l+1) - m(m \pm 1)] \hbar^2$$

取 λ_{\pm} 为正实数, 有 $\lambda_{\pm} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar$

3.2 平均值

3.2.1 力学量平均值

\hat{F} 在任意波函数上的平均值 $\bar{F} = \sum |c_n|^2 f_n = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau$

如果粒子的波函数是力学量算符 \hat{F} 的本征函数，本征值为 f ，则测量该粒子的力学量 f 时，得 $F = f$ 如果粒子的波函数不是力学量算符 \hat{F} 的本征函数，则测量该粒子的力学量 F 时，得到的是平均值 $\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau$ 。

3.2.2 不确定关系

均方差

定义算符 $\Delta\hat{F} = \hat{F} - \bar{F}$ ，数 $(\Delta F)^2 = \overline{F^2} - \bar{F}^2$ 为均方差值。

$$(\Delta F)^2 = \overline{(\Delta\hat{F})^2} = (\psi, (\Delta\hat{F})^2 \psi) = (\psi, (\hat{F}^2 - 2\bar{F}\hat{F} - \bar{F}^2) \psi) = \overline{F^2} - \bar{F}^2$$

Exercise 3.1 量子力学中均方差与经典力学中的不同。

Schwarz不等式 对于波函数 f, g ，有 $(f, f)(g, g) \geq |(f, g)|^2$

不确定关系 $(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} |[\hat{A}, \hat{B}]|^2$

由Schwarz不等式有

$$(\Delta\hat{A}\psi, \Delta\hat{A}\psi)(\Delta\hat{B}\psi, \Delta\hat{B}\psi) \geq |(\Delta\hat{A}\psi, \Delta\hat{B}\psi)|^2$$

考虑算符是Hermite的，则右边可变为 $(\psi, \Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\psi)$

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} = \frac{1}{2}[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\} = \frac{1}{2i}[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]i + \frac{1}{2}\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}$$

这样写两个算符都是Hermite的，于是右边化为

$$\begin{aligned} |(\Delta\hat{A}\psi, \Delta\hat{B}\psi)|^2 &= \left| \frac{1}{2}(\psi, \{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\psi) + \frac{1}{2}i(\psi, \frac{[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]}{i}\psi) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} |[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]|^2 + \frac{1}{4} |\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}|^2 \geq \frac{1}{4} |[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]|^2 \end{aligned}$$

于是关系得证。

Exercise 3.2 利用不确定关系估算一维无限深方势阱的能量

Exercise 3.3 利用不确定关系估算一维谐振子的能量

3.2.3 力学量算符随时间的变化

$$\frac{d}{dt}\bar{F} = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\tau$$

利用Schrödinger方程及其两边同时取复共轭。

$$= \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \left(\int \psi^* \hat{F} \hat{H} \psi d\tau - \int (\hat{H} \psi)^* \hat{F} \psi d\tau \right) = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}]$$

Ehrenfest关系

$$\frac{d}{dt} \hat{F} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}]$$

式中算符不显含时间 t

Ehrenfest定理

$$m \frac{d^2}{dt^2} \bar{\vec{r}} = \bar{\vec{F}}(\vec{r})$$

只当 $\bar{\vec{F}}(\vec{r})$ 可以近似代之以 $\vec{F}(\vec{r})$ 时, 波包中心 $\bar{\vec{r}}$ 的运动规律才与经典粒子完全相同

守恒量 如果力学量 \hat{F} (不显含 t)与 \hat{H} 对易, 则 \hat{F} 是一个守恒量, 无论在什么态下, 平均值和测量值的概率分布都不随时间改变。

能级简并与守恒量的关系:

设体系有两个彼此不对易的守恒量 \hat{F} 和 \hat{G} , 则体系的能级一般是简并的。

如果体系有一个守恒量 \hat{F} , 而体系某条能级 E 不简并, 则对应于该能量本征值的本征态 ψ_E 必为 \hat{F} 的本征态。

如 $[\hat{F}, \hat{G}] = C$, 则体系所有能级都简并, 且简并度为无穷大。

与经典情形对比:

- i. 量子体系的守恒量不一定取确定值, 若初态为 \hat{F} 的本征态, 则体系保持在本征态; 若初态不是本征态, 则以后的状态也不是本征态, 但 \hat{F} 测量值的概率分布和平均值都不随时间变。
- ii. 各守恒量并不一定都可以同时取确定值。在定态下, 一切力学量(不显含 t)的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变。

自由粒子的动量、中心力场中的角动量、保守力场中的能量, 对称势场 $[V(-\vec{r}) = V(\vec{r})]$ 的字称, 是守恒量, 算符不显含时间 t 。

3.2.4 绘景(Pictures)

凡物理上可观测的结果都不会因所采取的绘景不同而异

Schrödinger绘景 波函数随时间变化，力学量算符不随时间变化

Heisenberg绘景 波函数不随时间变化，力学量算符随时间变化

相互作用绘景(Dirac绘景) 波函数和力学量算符都随时间变化

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c$, (H_0 表示体系本身的, 不显含 t ; H_c 表示体系与外界的相互作用)

首先选取一个含时的演化算符 $\hat{U}_0 = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$, 将波函数 $|\psi(t)\rangle$ 写作 $\hat{U}_0|\phi(t)\rangle$ 。那么将它代入Schrödinger方程中:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\hat{U}_0 |\phi(t)\rangle) = \hat{H} \hat{U}_0 |\phi(t)\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = (-i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{\partial \hat{U}_0}{\partial t} + \hat{U}_0^\dagger \hat{H} \hat{U}_0) |\phi(t)\rangle = \hat{H}_{eff} |\phi(t)\rangle$$

注意到对易关系, 则 \hat{H}_{eff} 可以简化为 $\hat{U}_0^\dagger \hat{H}_c \hat{U}_0$ 。事实上, 有时候并不一定非要选取 H_0 去旋转, 可以按需求选择 H' 来进行旋转, 步骤同上, 但是注意此时 \hat{U}_0 不一定再是上面的那种简单的形式了, 而是 $\hat{U}_0 = \hat{T} e^{-i\hat{H}' t/\hbar}$ 。此时

$$\hat{H}_{eff} = i\hbar \frac{\partial \hat{U}_0^\dagger}{\partial t} \hat{U}_0 + \hat{U}_0^\dagger \hat{H} \hat{U}_0$$

么正算符 如果 $(\hat{U}\varphi, \hat{U}\psi) = (\varphi, \psi)$, 称 \hat{U} 为么正算符, 易知 $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1$

Schrödinger绘景中的力学量算符 \hat{F} 对应于Heisenberg绘景中的 $\hat{F}(t)$

设Hamilton量算符不显含时间 (即粒子在保守场运动)

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(0) = \hat{U}(t) \psi(0)$$

考虑力学量算符的平均值

$$\bar{F} = (\hat{U}\psi(0), \hat{F}\hat{U}\psi(0)) = (\psi(0), \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} \psi(0))$$

于是有Heisenberg绘景中的力学量算符

$$\hat{F}(t) = \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U}$$

计算该算符对时间的微商

$$\frac{d}{dt} \hat{F}(t) = \frac{\partial \hat{U}^\dagger}{\partial t} \hat{F} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{F} \frac{\partial \hat{U}}{\partial t}$$

由于 \hat{U} 可以运用Taylor公式展开, 不难发现 \hat{U} 和 \hat{H} 对易。

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{F} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{H} \hat{U}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}] \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}(t), \hat{H}(t)] \end{aligned}$$

式中我们用到了 $\hat{H}(t) = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}$, 当然 $\hat{H}(t) = \hat{H}$ 。

同时还有重要关系 $[\hat{x}(t), \hat{p}_x(t)] = i\hbar$

一个力学量是否守恒量并不因绘景不同而异。

此时再来考虑一下相互作用绘景下的演化算符, 由于

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U} |\psi(0)\rangle = \hat{U}_0 |\phi(t)\rangle = \hat{U}_0 \hat{U}_c |\phi(0)\rangle$$

注意到 $|\psi(0)\rangle = |\phi(0)\rangle$, 那么

$$\hat{U} = \hat{U}_0 \hat{U}_c$$

3.2.5 位力(Virial)定理

$$\frac{d}{dt} \overline{(\vec{r} \cdot \hat{p})} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\vec{r} \cdot \hat{p}, \hat{H}]}$$

$$\text{而 } \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V$$

$$[\vec{r} \cdot \hat{p}, \hat{p}^2]/2m = [x\hat{p}_x + y\hat{p}_y + z\hat{p}_z, \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2]/2m = 2i\hbar \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

$$[\vec{r} \cdot \hat{p}, V] = [x\hat{p}_x + y\hat{p}_y + z\hat{p}_z, V] = -i\hbar \vec{r} \cdot \nabla V$$

$$\therefore \frac{d}{dt} \overline{(\vec{r} \cdot \hat{p})} = 2\bar{T} - \overline{(\vec{r} \cdot \nabla V)}$$

对于定态 $\frac{d}{dt} \overline{(\vec{r} \cdot \hat{p})} = 0$ 于是有

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \overline{(\vec{r} \cdot \nabla V)}$$

特别地, 如果 V 是 \vec{r} 的 ν 次齐次函数 $V(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^\nu V(x, y, z)$

则 $\vec{r} \cdot \nabla V = \nu V$, 即有 $\bar{T} = \frac{\nu}{2} \bar{V}$

3.2.6 Hellmann-Feynman定理

设粒子束缚定态能量为 E_n , 相应归一化波函数为 ψ_n , λ 为 Hamilton 算符中的任一参数, 则 $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda})}_n$ 。

证明: $E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \\ &= \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \left(\frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \right) \\ &= \overline{(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda})}_n + E_n \frac{d}{d\lambda} \int \psi_n^* \psi_n d\tau \end{aligned}$$

而考虑到波函数已经归一化 $\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1$, 所以 $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda})}_n$, 定理得证。

4. 表象

4.1 动量表象

为方便起见，现考虑一维的情形

广义Fourier积分

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p, t) \psi_p(x) dp$$

$$\varphi(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) \psi_p^*(x) dx$$

归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p, t) \varphi(p, t) dp = 1$$

Schrödinger方程

对Schrödinger方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = (-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V) \psi(x, t)$ 等式两边同时乘 $\psi_p^*(x)$ 并进行积分，得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right] \psi(x, t) dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x, t) dx = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{p}^2 \psi_p(x)]^* \psi(x, t) dx = \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) V \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) V \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p', t) \psi_{p'}(x) dp' dx = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{pp'} \varphi(p', t) dp'$$

$$V_{pp'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) V \psi_{p'}(x) dx$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} V_{pp'} \varphi(p', t) dp'$$

如果势能 V 不显含 t , 设其可以展开成幂级数 $V(x) = \sum_n a_n x^n$

$$V_{pp'} = \sum_n a_n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) x^n \psi_{p'}(x) dx = \sum_n a_n (i\hbar \frac{\partial}{\partial p})^n \delta(p' - p)$$

将这些代入可以得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = [\frac{p^2}{2m} + V(\hat{x})] \varphi(p, t)$$

其中 $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$, 于是在动量表象下的力学量算符 $\hat{F} = F(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ 将表示为 $\hat{F} = F(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, p)$ 。这些结论也不难推广到三维空间。

4.2 离散谱表象

设力学量 \hat{A} 的本征值取分立值, 即 $\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$, 且 ψ_n 满足正交归一条件 $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn}$, 并且这组基 $\{\psi_n\}$ 是完备的。

波函数的表示

波函数可以写作这些基矢的线性组合 $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, 由于本征值分立, 可以将其简记为矩阵形式, 即 $\Psi = (c_1, c_2, \dots, c_n, \dots)^T$, 归一化条件可以表示为 $\Psi^\dagger \Psi = 1$ 。这里, $H^\dagger = (H^T)^*$, 即转置后求复共轭。

力学量算符的表示

一个算符作用在波函数上使之变成另外一个波函数: $\varphi = \hat{F}\psi$, 而它们都可以用这组完备基展开: $\varphi = \sum_n c'_n \psi_n$, $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, 代入上式, 在等式两边同时乘 ψ_m^* 并进行积分。

$$\sum_n c'_n (\psi_m, \psi_n) = \sum_n c_n (\psi_m, \hat{F}\psi_n) \Rightarrow c_m = \sum_n F_{mn} c_n, \quad F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau$$

这样, 可以将力学量算符表示为一个矩阵, 就有了 $\Phi = F\Psi$ 。根据矩阵元的定义方式不难验证, 力学量算符 \hat{F} 在该表象中的矩阵是Hermite矩阵, 即 $F^\dagger = F$, 或 $F_{mn} = F_{nm}^*$ 。特别地, 对于算符 \hat{A} , 它在自身表象中的矩阵为对角矩阵, 对角线上的元素为本征值 a_n 。

简单应用 波函数 φ 和 ψ 的内积

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad \varphi = \sum_n f_n \psi_n, \quad (\varphi, \psi) = \sum_m \sum_n f_m^* c_n (\psi_m, \psi_n) = \sum_n f_n^* c_n = \Phi^\dagger \Psi$$

同样有正交归一公式 $\Psi_i^\dagger \Psi_j = \delta_{ij}$ 。

考虑Schrödinger方程, 将波函数用基矢进行展开, 乘 ψ_m^* 并进行积分, 得

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = \sum_n H_{mn} c_n(t)$$

当 m 取遍所有可能值时, 可以将方程改写为矩阵形式

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = H\Psi(t)$$

如果 V 不显含 t , 则可以分离时间变量 $\Psi(t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi$, 进而得到定态方程

$$H\Psi = E\Psi$$

要求 Ψ 有非零解, 即 $(H - E\mathbb{I})\Psi = \vec{0}$, 求解久期方程:

$$|H - E\mathbb{I}| = 0$$

可以得到一系列定态的波函数 Ψ_1, Ψ_2, \dots , 于是含时Schrödinger方程的一般解为

$$\Psi(t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \Psi_n$$

如果已知初值条件 $\Psi(0)$, 则可以确定诸归一化系数 $c_n = \Psi_n^\dagger \Psi(0)$ 。

力学量算符的平均值也可以利用二次型的形式表示, $\bar{F} = (\psi, \hat{F}, \psi)$, 将波函数展开即可得到 $\bar{F} = \Psi^\dagger F \Psi$ 。

4.2.1 表象变换

\hat{A} 表象中的正交归一基为 $\{\psi_n\}$, \hat{B} 表象中的正交归一基为 $\{\phi_n\}$, 不难理解这两组基之间存在一个线性组合关系, 即 $(\phi_1, \phi_2, \dots) = S^\dagger(\psi_1, \psi_2, \dots)$ 。

对于同一个波函数, 它在两种不同的表象下自然有不同的叠加系数, 则将其进行拆解, 有 $\sum_n c'_n \phi_n = \sum_n c_n \psi_n$, 等式两边同时乘 ϕ_m^* 并进行积分, 有 $\sum_n c'_n \delta_{mn} = \sum_n c_n (\phi_m^*, \psi_n)$, 设矩阵元 $S_{mn} = (\phi_m^*, \psi_n)$, 可以改写为 $c'_m = \sum_n S_{mn} c_n$, 取遍所有可能的 m , 将其改写为矩阵形式 $\Psi' = S\Psi$ 。

有了这个矩阵不难看出它是一个幺正矩阵, 即 $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$, 也即 $S^{-1} = S^\dagger$ 。如果取 $\Psi = (1, 0, 0, \dots, 0)^T$ (即 ψ_1), 就可以看出 ψ_1 在 \hat{B} 的表象中的表示为 S 矩阵的第一列。于是 ψ_n 在 \hat{B} 的表象中的表示为 S 矩阵的第 n 列。考虑上述关系, 应该有 $\Psi = S^\dagger \Psi'$, 则 ϕ_n 在 \hat{A} 表象当中的表示应该是 S^\dagger 的第 n 列, 即 S 矩阵的第 n 行取复共轭。

再来考虑力学量算符矩阵的变换, 在 \hat{A} 表象中, 算符矩阵元 $F_{mn} = (\psi_m, \hat{F} \psi_n)$; 在 \hat{B} 表象中, 算符矩阵元 $F'_{mn} = (\phi_m, \hat{F} \phi_n)$, 考虑基函数之间的变换关系 $\phi = \sum_j S_{nj}^* \psi_j$ 。

$$F'_{mn} = \sum_{ij} \int (S_{mi}^* \psi_j)^* \hat{F} (S_{nj}^* \psi_j) d\tau = \sum_{ij} S_{mi} F_{ij} S_{nj}^* = \sum_{ij} S_{mi} F_{ij} S_{jn}^\dagger$$

于是这样就得到了力学量算符的矩阵变换形式 $F = SFS^\dagger$ 。有了它, 可以很轻松地看出力学量算符的平均值不会因表象不同而改变, 以及本征值也相同。

$$\bar{F} = \Psi^\dagger F \Psi = (S^\dagger \Psi')^\dagger F (S^\dagger \Psi') = \Psi'^\dagger (SFS^\dagger) \Psi' = \Psi'^\dagger F' \Psi'$$

$$F\Psi = f\Psi, F'\Psi' = f'\Psi' \Rightarrow SFS^\dagger S\Psi = S f' \Psi \Rightarrow F\Psi = f' \Psi \Rightarrow f' = f$$

4.3 Dirac符号

Dirac符号无需考虑具体的表象, 且运算简洁。

- i. 一个量子力学体系的一切可能状态构成一个Hilbert空间, 这个空间中的矢量(一般为复矢量)用一个右矢 $|\rangle$ 表示, 若要标志某特殊的态, 则于其内标上某种记号, 如 $|\psi\rangle$ 表示波函数 ψ 描述的状态; 对于本征态, 常用本征值或相应的量子数标在右矢内。

量子态的以上表示, 都只是一个抽象的态矢量, 未涉及具体的表象。

与 $|\rangle$ 相对应, 左矢 $\langle|$ 表示共轭空间的一个抽象矢量, $\langle\psi| = |\psi\rangle^*$

- ii. 标积态矢的标积用 $\langle\phi|\psi\rangle$ 表示
- iii. 态矢在一个具体表象中的表示

$$|\psi\rangle = \sum a_k |k\rangle, \text{ 其中 } a_k = \langle k|\psi\rangle$$

投影算符 $(|k\rangle\langle k|)$ 对任何矢量运算后, 就把该矢量变成它在基矢 $|k\rangle$ 方向上的分矢量, 或者说其作用是把任何矢量沿 $|k\rangle$ 方向的分矢量挑选出来:

$$|k\rangle\langle k|\psi\rangle = a_k |k\rangle$$

- iv. 算符在一个具体表象中的表示 $F_{mn} = \langle m|\hat{F}|n\rangle$

- 1) 本征方程 $\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle$
- 2) Schrödinger 方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$
- 3) 力学量平均值公式 $\bar{F} = \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle$
- 4) 表象变换 $S_{mn} = \langle m|n\rangle$

5. 一维定态问题

5.1 一维束缚定态

满足定态方程及齐次边界条件 $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$ 性质:

1. 能量是非简并的

假设能量是简并的, 即有

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1'' + V\psi_1 = E\psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2'' + V\psi_2 = E\psi_2 \end{cases}$$

联立方程, 有

$$\psi_2''\psi_1 - \psi_2\psi_1'' = 0$$

$$\Rightarrow \psi_2'\psi_1 - \psi_2\psi_1' = C$$

由束缚态的边界条件, 可知 $C = 0$, 继续进行变换

$$\frac{d\psi_1}{\psi_1} = \frac{d\psi_2}{\psi_2}$$

即 $\psi_2 = A\psi_1$, 两个波函数之间只差一个常数, 是同一个波函数, 故能量非简并。

2. 波函数总可以化为实函数

如果是复函数, 对定态方程取复共轭, 由性质(1)知, ψ^* 和 ψ 是对应于同一个能量的两个波函数, 即同一个波函数。由它们之间的复共轭关系

$$\psi^* = A\psi, \psi = A^*\psi^* \Rightarrow A^*A = 1$$

不妨令 $A = e^{i\phi}$, 可以将这些复数部分分离出来, 有 $\psi = e^{-i\phi/2}R$, R 就是一个完全的实函数。

3. 若 $V(-x) = V(x)$, 则波函数有确定的宇称

宇称算符 \hat{P} , 其作用 $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$

$$\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}) = p\psi(\vec{r}), \hat{P}^2\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) = p^2\psi(\vec{r})$$

$\Rightarrow p = \pm 1$ $p = -1$ 奇宇称, $p = 1$ 偶宇称

将 \hat{P} 作用在定态方程的两端

$$\hat{P}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right\}\psi(x) = \hat{P}E\psi(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(-x)\right]\psi(-x) = E\psi(-x)$$

如果势能具有对称性, 则由性质(1)知, $\psi(-x)$ 和 $\psi(x)$ 是对应于同一个能量的两个波函数, 是同一个波函数。则它们之间相差常数因子 p , 它正是 \hat{P} 的本征值, 即波函数具有确定的宇称。

5.2 一些实例

5.2.1 一维无限深方势阱

势场设置如下:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| < a/2 \\ \infty & , |x| > a/2 \end{cases}$$

将其代入定态方程, 当 $|x| > a/2$ 时, 得到解

$$\psi(x) = 0, |x| > a/2$$

当 $|x| < a/2$ 时, 令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, 方程化为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

容易解其通解 $\psi(x) = C_1 \cos kx + C_2 \sin kx$

考虑边界连续条件 $\psi(-\frac{a}{2}) = \psi(\frac{a}{2}) = 0$

$$\begin{cases} C_1 \cos k\frac{a}{2} - C_2 \sin k\frac{a}{2} = 0 \\ C_1 \cos k\frac{a}{2} + C_2 \sin k\frac{a}{2} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C \sin(k\frac{a}{2} - \frac{\pi}{4}) = 0 \\ C \sin(k\frac{a}{2} + \frac{\pi}{4}) = 0 \end{cases}$$

不妨设 $k\frac{a}{2} - \frac{\pi}{4} = 0$, $k\frac{a}{2} + \frac{\pi}{4} = n\pi$, $n \in \mathbb{N}$ 得到 $k = \frac{n\pi}{a}$, 由此得到能量 $E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

再利用归一化条件 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$, 得到归一化系数于一维无限深方势阱的解如下

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi}{a}x + \frac{n\pi}{2}) & , |x| < a/2 \\ 0 & , |x| > a/2 \end{cases}$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n \in \mathbb{N}$$

由此可以看出, 当 n 为偶数时, 是奇宇称; n 为奇数时, 是偶宇称。

也可以用Sommerfeld量子化条件求出其本征能量

$$\oint p_\alpha dq_\alpha = nh$$

$$\Rightarrow p \cdot 2a = nh, \quad E = \frac{p^2}{2m}$$

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

5.2.2 一维有限深方势阱

势场设置如下:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| < a/2 \\ V_0 & , |x| > a/2 \end{cases}$$

只考虑 $0 < E < V_0$ 的情形, 即束缚态, 这会与经典的解有所不同。

对于经典的情形, 如果 $E < V_0$ 显然粒子不可能处于势阱之外。

标记空间: I($-\infty, -a/2$), II($-a/2, +a/2$), III($+a/2, +\infty$)。

将势能的表达式代入定态方程, 令 $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar}}$, 当 $|x| > a/2$ 时

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0$$

通解为

$$\psi = C_1 e^{+\alpha x} + C_2 e^{-\alpha x}$$

对于I区和III区, 考虑到束缚态的边界条件

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0$$

于是得到两个区的波函数

$$\psi_I = A e^{\alpha x}, \quad \psi_{III} = B e^{-\alpha x}$$

考虑势阱的对称性, 不难看出关系 $|A| = |B|$ 令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$, 当 $|x| < a/2$ 时

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

其通解为

$$\psi_{II} = C_1 \cos kx + C_2 \sin kx$$

根据束缚态的性质, 该势阱对称, 所以将具有确定的宇称, 故在II区波函数只能取 $C_2 = 0$ (偶宇称) 或 $C_1 = 0$ (奇宇称), 下面分别来求解:

(a) 偶宇称解, $\psi_{II} = C_1 \cos kx$, $A = B$ 。

考虑连续性边界条件 $\psi_I(-a/2) = \psi_{II}(-a/2)$ 、 $\psi'_I(-a/2) = \psi'_{II}(-a/2)$ 得

$$\alpha = k \tan(ka/2)$$

令 $\xi = ka/2$, $\eta = \alpha a/2$ 即解方程

$$\eta = \xi \tan \xi, \quad \xi^2 + \eta^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 (k^2 + \alpha^2) = \frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2} = G^2$$

用作图法求交点即可

(b)奇宇称解, $\psi_{II} = C_2 \sin kx$, $A = -B$ 。

考虑连续性边界条件 $\psi_I(-a/2) = \psi_{II}(-a/2)$ 、 $\psi'_I(-a/2) = \psi'_{II}(-a/2)$ 得

$$\alpha = -k \cot(ka/2)$$

令 $\xi = ka/2$, $\eta = \alpha a/2$ 即解方程

$$\eta = -\xi \cot \xi, \quad \xi^2 + \eta^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 (k^2 + \alpha^2) = \frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2} = G^2$$

用作图法求交点即可

通过作图法可以发现, 偶宇称解必有束缚态的解, 而奇宇称的不一定有。

可以将 $V_0 \rightarrow +\infty$, 这样即是无限深方势阱的情况, 通过图像极限能验证与无限深的解相同。

5.2.3 半壁无限深方势阱

势场设置如下:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & , x < 0 \\ 0 & , 0 < x < a \\ V_0 & , x > a \end{cases}$$

仍考虑束缚态 $0 < E < V_0$, 令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$ 、 $\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar}}$

标记空间: I($-\infty, 0$), II($0, a$), III($a, +\infty$)。

对于I区, 容易得到

$$\psi_I = 0$$

对于II区, 考虑到与I区的边界条件, 于是

$$\psi_{II} = C_2 \sin kx$$

对于III区, 考虑到束缚态条件, 于是

$$\psi_{III} = B e^{-\alpha x}$$

现在考虑II区和III区之间的边界条件

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a), \quad \psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a)$$

得

$$\alpha = -k \cot ka$$

令 $\xi = ka/2$, $\eta = \alpha a/2$ 即解方程

$$\eta = -\xi \cot \xi, \quad \xi^2 + \eta^2 = \frac{2ma^2 V_0}{\hbar^2} = G^2$$

用作图法求交点即可, 若无解, 即束缚态无解。

有束缚态的条件:

$$V_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

5.2.4 一维谐振子

谐振子的势能

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

代入定态方程并化简

$$\psi'' + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2\right)\psi = 0$$

令 $\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$, $\xi = \alpha x$, 则 $\frac{d}{dx} = \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = \alpha \frac{d}{d\xi}$ 方程化为

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi(\xi) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2} - \xi^2\right)\psi(\xi) = 0$$

令 $\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}$ (后续会看到其意义), 方程化为

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

这个方程不能直接用级数解法求解, 故先考虑渐进解, 当 $\xi \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi + (1 - \xi^2)\psi = 0$$

得渐进解 $\psi = e^{-\xi^2/2}$, 于是我们设 $\psi = e^{-\xi^2/2}y$, 代入得

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

利用级数解法, 不难求得其级数解。同时可以得到条件: 当 $\lambda - 1$ 为偶数时, 能退化成多项式解, 这样可以满足束缚态条件。这正与 Hermite 多项式 $H_n(x)$ 相同。

由上述条件, 得到能量应该满足的关系: $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, $n \in \mathbb{N}$
再根据归一化条件, 可以得到波函数 $\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x)$ 不难看出, 体系具有零点能 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

同样也可以和经典情形类比, 有经典禁区边界 $[-a, a]$, 但在量子力学中不存在经典禁区。

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{1}{2}m\omega a^2 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{(2n+1)\hbar}{m\omega}}$$

谐振子的变形情况

考虑均匀势场中的谐振子 (比如匀强电场下)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + Eqx$$

这种情形可以通过配方来解决

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x + \frac{Eq}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{E^2 q^2}{2m\omega^2}$$

由此令 $y = x + \frac{Eq}{m\omega^2}$ 容易得到后续的解。

二维耦合谐振子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + 2\lambda xy)$$

进行坐标变换（化二次型为对角形）

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

有

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda \\ \lambda & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \xi & \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda \\ \lambda & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+\lambda & 0 \\ 0 & 1-\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \end{aligned}$$

而

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial x} & \frac{\partial \eta}{\partial x} \\ \frac{\partial \xi}{\partial y} & \frac{\partial \eta}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial \eta} \end{pmatrix}$$

因此有

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} & \frac{\partial}{\partial \eta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2}$$

令 $\omega_1 = \sqrt{1+\lambda}\omega$ 、 $\omega_2 = \sqrt{1-\lambda}\omega$ ，Hamilton 量化为

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2} m \omega_1^2 \xi^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{1}{2} m \omega_2^2 \eta^2 \right)$$

之后分离变量即可。

5.2.5 方势垒穿透

势场设置如下：

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & , 0 < x < a \\ 0 & , (-\infty, 0) \cup (0, +\infty) \end{cases}$$

代入定态方程，有

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \alpha^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}$$

标记空间：I $(-\infty, 0)$ ，II $(0, a)$ ，III $(a, +\infty)$ 。

(I) $E > V_0$

容易解得 $\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ 、 $\psi_{II} = C_1 e^{i\alpha x} + C_2 e^{-i\alpha x}$ 、 $\psi_{III} = Ce^{ikx}$ 。注意 III 区中不会出现反射波，只会有透射波。考虑连续性条件：

$$\begin{cases} \psi_I(0) = \psi_{II}(0) & \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \\ \psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) & \psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a) \end{cases}$$

再看如下的几个几率流密度：

$$\begin{cases} j_i = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \\ j_r = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 \\ j_t = \frac{\hbar k}{m} |C|^2 \end{cases}$$

j_i 代表入射的流密度， j_r 代表反射的流密度， j_t 代表透射的流密度。现在定义反射率 $R = |j_r/j_i|$ 、透射率 $T = |j_t/j_i|$ 。于是可以求得

$$\begin{cases} R = \frac{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2(\alpha a)}{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2(\alpha a) + 4k^2 \alpha^2} \\ T = \frac{4k^2 \alpha^2}{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2(\alpha a) + 4k^2 \alpha^2} \end{cases}$$

容易发现关系 $R + T = 1$ 。特别地，当 $\alpha a = n\pi$ 时， $R = 0$ 、 $T = 1$ ，且在 II 区的波长满足驻波条件 $n\lambda = 2a$ ，此时的情形称为共振透射。

(II) $E < V_0$

同上述的解法，令 $\beta = i\alpha$ ，注意关系 $\sinh ix = i \sin x$ ， $\cosh ix = \cos x$ ，解得

$$\begin{cases} R = \frac{(k^2 + \beta^2)^2 \sinh^2(\beta a)}{(k^2 + \beta^2)^2 \sinh^2(\beta a) + 4k^2 \beta^2} \\ T = \frac{4k^2 \beta^2}{(k^2 + \beta^2)^2 \sinh^2(\beta a) + 4k^2 \beta^2} \end{cases}$$

同样有关系 $R + T = 1$ ，不过这种情况在经典的理论中是不可能越过势垒的，称为隧穿效应。

5.2.6 δ 函数势

首先来检查连续性关系，将 δ 势（阱）代入定态方程，有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' \pm \gamma \delta(x - a) \psi = E \psi$$

将这个方程在 $(a - \epsilon, a + \epsilon)$ 上积分， $\epsilon \rightarrow 0$ ，这样可以得到

$$\psi'(a_+) - \psi'(a_-) = \pm \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \psi(a)$$

这样就得知波函数的一阶微分在 $x = a$ 处不连续，几率流密度 j 连续。现在来分别求解 δ 势阱和势垒，标记空间：I $(-\infty, 0)$ ，II $(0, +\infty)$ 。

(A) δ 势阱 $V = -\gamma \delta(x)$ ，要形成束缚态，则 $E < 0$ 。

(i) $E < 0$

令 $k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ ，容易解出 $\psi_I = Ae^{kx}$ 、 $\psi_{II} = Be^{-kx}$ 。再考虑连续性条件 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ 和 $\psi'_{II}(0) - \psi'_I(0) = -\frac{2m\gamma}{\hbar^2} \psi(0)$ ，求得 $E = -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}$ ，再考虑归一化条件，波函数 $\psi(x) = \sqrt{\frac{m\gamma}{\hbar^2}} e^{-\frac{m\gamma}{\hbar^2}|x|}$ 。不存在奇宇称束缚定态。

(ii) $E > 0$

这种情况既有反射又有透射，同势垒的情况相同。

(B) δ 势阱 $V = \gamma\delta(x)$

(i) $E < 0$

令 $k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ ，容易解出 $\psi_I = Ae^{kx}$ 、 $\psi_{II} = Be^{-kx}$ 。再考虑连续性条件 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ 和 $\psi'_{II}(0) - \psi'_I(0) = -\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0)$ ，等式不成立。故这种情况不存在。

(ii) $E > 0$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，容易解出 $\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ 、 $\psi_{II} = Ce^{ikx}$ 。再考虑连续性条件 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ 和 $\psi'_{II}(0) - \psi'_I(0) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0)$ ，和方势垒的定义一样，可以求得透射和反射系数 $T = \frac{1}{1+m^2\gamma^2/(\hbar^4k^2)}$ 、 $R = \frac{m^2\gamma^2/(\hbar^4k^2)}{1+m^2\gamma^2/(\hbar^4k^2)}$ 。

5.2.7 线性势

6. 三维定态问题

6.1 简单的三维定态问题

如果势能可以很容易地分离变量 $V(\vec{r}) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$, 那么Schrödinger方程也可以分离变量, 令 $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$, 即有三个一维的方程, 化为三个一维定态问题。总能量便化为 $E = E_x + E_y + E_z$ 。

6.2 两体问题

设体系由两个粒子组成, 两个粒子之间的相互作用力势能 $V = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, 体系的波函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ 满足

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

现在进行变量代换 $\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $M = m_1 + m_2$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 1 \\ \frac{m_2}{m_1 + m_2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} \\ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} & \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_1} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} & \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 1 \\ \frac{m_2}{m_1 + m_2} & -1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_1} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 1 \\ \frac{m_2}{m_1 + m_2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} & \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2M} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \end{aligned}$$

于是可以分离变量 $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \varphi(\vec{R})\psi(\vec{r})T(t)$:

$$\begin{cases} T = T_0 e^{-iE_T t/\hbar} - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \varphi(\vec{R}) = E_C \varphi(\vec{R}) \\ (-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \end{cases}$$

其中 $E_T = E + E_C$, E_C 是体系质心运动的能量, E 是体系相对运动的能量。

6.3 中心力场

在这种情形下, 势能 $V(\vec{r})$ 是球对称的。于是选择在球坐标系当中研究这类问题, 将Hamilton量算符中的Laplace算符用球坐标形式展开:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r)$$

在中心力场中 \hat{L}^2 与 \hat{L}_z 为守恒量、与 \hat{H} 相互对易, 一定存在它们的共同本征函数完备集。于是可以将波函数的角部分离, 其应该是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数 $Y_l^m(\varphi, \theta)$ 即 $\psi(r, \varphi, \theta) = R(r)Y_l^m$, 代入方程可以得到只关于 r 的常微分方程。有时, 为了计算简便, 常常令 $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ 来继续简化方程。

6.4 简单应用

6.4.1 氢原子

根据前面的理论, 由于电子的质量远远小于氢原子核的质量($\frac{1}{1836}$), 那么氢原子核和电子的约化质量 $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ 就近似为电子的质量。现在再来对Schrödinger方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi$$

进行分离变量: $\psi(r, \varphi, \theta) = R(r)Y(\varphi, \theta)$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} r^2 = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial Y}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right]$$

令左右两边等于相同的值 $l(l+1)$, 右式继续分离变量 $Y(\varphi, \theta) = \Phi(\varphi)\Theta(\theta)$:

$$\frac{\cos \varphi}{\Phi} \frac{d}{d\varphi} \left(\cos \varphi \frac{d\Phi}{d\varphi} \right) + l(l+1) \cos^2 \varphi = -\frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d^2 \theta}$$

令左右两边等于相同的值 m^2 , 则转化为以下三个方程:

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \\ \cos \varphi \frac{d}{d\varphi} \left(\cos \varphi \frac{d\Phi}{d\varphi} \right) + [l(l+1) \cos^2 \varphi - m^2] \Phi = 0 \\ \frac{d^2 \Theta}{d^2 \theta} + m^2 \Theta = 0 \end{cases}$$

由此可以解出 $\Theta = C_1 e^{im\theta} + C_2 e^{-im\theta}$, 考虑归一化条件 $\int_0^{2\pi} \Theta^* \Theta d\theta = 1$, 算出归一化系数

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta}$$

解 $\Phi(\varphi)$ 需作变换 $x = \sin \varphi$, 之后便得到连带Legendre方程, 考虑归一化条件 $\int_{-1}^1 (\Phi(x))^2 dx = 1$, 算出归一化系数

$$\Phi = \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} P_l^m(\varphi)$$

故波函数的角部为球谐函数

$$Y_l^m(\varphi, \theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} P_l^m(\varphi) e^{im\theta}$$

对于径向部分, 考虑到能量小于0, 设 $k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$, $\rho = 2kr$, $a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ (Bohr半径), $\gamma = \frac{1}{ka_1} = n$ 则经变量代换得

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R = 0$$

考虑极限处的行为: $\rho \rightarrow 0$, $\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R = 0$, 得 $R \sim \rho^l$; $\rho \rightarrow \infty$, $\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0$, 得 $R \sim e^{-\frac{\rho}{2}}$. 故设 $R = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y$, 代入得Laguerre方程, 考虑归一化条件 $\int_0^{+\infty} R^2 r^2 dr = 1$, 算出归一化系数

$$R_{n,l} = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_1}\right)^3 \frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na_1}} \left(\frac{2r}{na_1}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_1}\right)$$

这样就已经求解出了氢原子的波函数, 当然, 对于类氢原子, 将 e 用 Ze 替换, 相应的一些归一化系数也需要更改(等效于将Bohr半径除 Z)。有了波函数, 便可以去求解电子运动的轨道等。

需要注意的是, 求解过程中的几个参数有其各自的物理意义: m 称为磁量子数, 它对应轨道角动量的 z 轴分量 ($L_z = m\hbar$); l 称为角量子数, 对应轨道角动量 ($L^2 = l(l+1)\hbar^2$); n 称为主量子数, 对应轨道的能量 ($E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$)。

6.4.2 球方势阱

势阱设置如下:

$$V = \begin{cases} 0 & r < a \\ V_0 & r \geq a \end{cases}$$

仍分离变量 $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\varphi, \theta)$, 由于势阱只与 r , 有关, 波函数的角部仍是球谐函数。现在只用考虑径向的方程

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R(r) = 0$$

与之前一样, 令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 、 $\alpha^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$, 下面分无限深和有限深两种情况讨论:

(1) 无限深, $V_0 = \infty$ 。

首先容易看出 $\psi = 0$, 如果 $r > a$ 。之后对于 $r \leq a$ 的情形, 令 $R = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J$, 可以得出 $J = J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 是 $l + \frac{1}{2}$ 阶Bessel函数 (注意需要在 $r = 0$ 处收敛), 之后再考虑波函数的连续条件, 可以通过求交点 ($k_n a$) 的方式得出诸能量值 (E_{nl}) 以及相应的定态波函数 (ψ_{nlm})。

(2) 有限深。

分别写出两个区域所满足的方程, 发现它们的解可以写成 (注意需要分别在 $r = 0$ 和 $r = \infty$ 处收敛)

$$R = \begin{cases} A j_l(kr) & r < a \\ B h_l(i\alpha r) & r > a \end{cases}$$

其中 j_l 为球Bessel函数, h_l 为虚宗量球Hankel函数, 再考虑连续条件 $R(a_-) = R(a_+)$ 、 $R'(a_-) = R'(a_+)$ 和归一化条件, 就可以求出定态能量 E 以及常数 A 和 B 。

6.4.3 带电粒子在电磁场中的运动

在电动力学中已经给出了电磁场中的Hamilton量 $H = \frac{1}{2m}(\vec{P} - q\vec{A})^2 + q\varphi$, 在量子力学中, 应该将广义动量 \vec{P} 改写为算符 $-i\hbar\nabla$, 于是在电磁场中的Hamilton量算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{P} - q\vec{A})^2 + q\varphi$$

可以考虑将括号内的项展开, $(\hat{P} - q\vec{A})^2 = \hat{P}^2 - q\hat{P} \cdot \vec{A} - q\vec{A} \cdot \hat{P} + q\vec{A}^2$, 如果采用规范条件 $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, 那么 $[\hat{P}, \vec{A}] = 0$, 即它们对易, 于是可以整合成类似平方和公式的形式 $\hat{P}^2 - 2q\vec{A} \cdot \hat{P} + q\vec{A}^2$, 这样Schrödinger方程可以化为:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{q}{m} \vec{A} \cdot \hat{P} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 + q\varphi \right) \Psi$$

当然需要注意的是, 这里并没有考虑粒子的自旋可能会带来的一些作用, 如果考虑粒子自旋带来的影响, 则Hamilton量中需要再添加与自旋相关的作用项。

Ландау能级

对于一个匀强磁场 $\vec{B} = B\vec{k}$, 现在取磁矢势 $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$, 于是有磁矢势 $\vec{A} = (-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0)^T$, 现在将磁矢势的表达式代入Hamilton量的表达式中

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m}(\hat{P} - q\vec{A})^2 + q\varphi = \frac{1}{2m}[(\hat{P}_x + \frac{qBy}{2})^2 + (\hat{P}_y - \frac{qBx}{2})^2 + \hat{P}_z^2] + q\varphi \\ &= \frac{1}{2m}[\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2 + \frac{q^2B^2}{4}(x^2 + y^2) - qB(x\hat{P}_y + y\hat{P}_x)] + q\varphi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{qB}{2m}\hat{L}_z + \frac{q^2B^2}{8m}(x^2 + y^2) + q\varphi \end{aligned}$$

对于原子中的价电子而言, $\frac{q^2B^2}{8m}(x^2 + y^2)$ 的作用远远小于 $\frac{qB}{2m}\hat{L}_z$ 的作用, 故可以忽略。将这些代入定态方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{qB}{2m}\hat{L}_z + q\varphi \right) \psi = E\psi$$

由于 \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 具有共同的本征函数, 故仍取原子的波函数为这个方程的解, 那么能量将会变为

$$E = E_{nl} - \frac{qB}{2m}(m\hbar)$$

比如代入电子的电荷 $q = -e$, 那么就可知原子能级在强磁场中发生了劈裂, 但如前面所述, 此时还没有考虑有关自旋的作用, 所以像反常Zeeman效应这样的现象仍不能解释。

7. 近似方法

7.1 微扰论

设粒子的Hamilton量可以表示为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ ，其中 \hat{H}' 与 \hat{H}_0 相比是一阶小量。将 \hat{H}' 称为微扰。对于 \hat{H}_0 ，可以进行精确地求解，但加入 \hat{H}' 后不可精确求解，下面用微扰论的方法来近似求解体系的波函数与能量。

可以将能量和波函数进行Taylor展开，其一阶小量（例如对能量 E ） $E_n^{(1)} = O(\hat{H}')$ 。于是 $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$ ， $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots$ ，代入定态方程：

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \dots)$$

假设各阶的波函数之间相互正交，即 $\langle \psi_n^{(j)} | \psi_n^{(i)} \rangle = \delta_{ij}$ 。分别提取等式两边阶数相同的项，它们应该分别相等，于是得到：

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \\ \dots \end{cases}$$

由于已经假设了不同阶的波函数之间相互正交，于是在上述等式两边同时乘 $\langle \psi_n^{(0)} |$ ，得：

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)}$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

而注意到 $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)}$ ，于是等式左右两端都应该等于0，即得到 $E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$ 。注意！这并不意味着 $E_n^{(1)}$ 就是 H' 矩阵的对角线上的那个元素，因为这个表示矩阵可能不是在其本征态的那个表象的矩阵。类似地可以得到 $E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \dots$ 对于近似波函数的求法，则需要考虑简并和非简并的情形。

7.1.1 定态非简并微扰

在假设了不同阶的波函数之间相互正交的基础之上，认为所有零阶波函数构成一个正交完备集，那么任何一个波函数都可以有零阶的波函数来表示。设 $\psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} c_i \psi_i^{(0)}$ (由于考虑到不同阶之间相互正交，于是在求和时已经剔除了 $\psi_n^{(0)}$)，代入之前列出的方程中，并在等式两边乘 $\langle \psi_m^{(0)} | (m \neq n)$:

$$\sum_{i \neq n} c_i \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{i \neq n} c_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mi} = -\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow c_m = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

这样就得到了叠加系数，于是得到了一阶近似的波函数：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

根据之前求得的二阶近似能量的表达式，将一阶近似的波函数表达式代入。可以得到：

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

不难看出，如果 $|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}| \ll 1$ 则波函数和能量都收敛的很快，这就是这样做的适用条件。

当然如果认为近似效果仍然不好，可以继续求解更高阶的微扰。

Exercise 7.1 给出非简并态能量的三级近似修正。

7.1.2 定态简并微扰

\hat{H}_0 的对称性是造成能量简并的原因，而加入的微扰 \hat{H}' 会破坏 Hamilton 量的对称性，造成简并度减少，甚至消失。

如果体系的能量 $E_n^{(0)}$ 是 k 度简并的, 且假设这些简并的波函数 $\psi_{n_k}^{(0)}$ 是正交归一的。那么现在重新选取零级波函数 $\psi_n^{(0)} = \sum_i c_i \psi_{n_i}^{(0)}$, 代入方程中, 并在等式两边同乘 $\langle \psi_{n_j}^{(0)} |$:

$$\sum_i c_i \langle \psi_{n_j}^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_{n_i}^{(0)} \rangle = \sum_i c_i \langle \psi_{n_j}^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{H}' | \psi_{n_i}^{(0)} \rangle$$

和之前一样, 等式左侧等于0, 等式化为 $\sum_i c_i \langle \psi_{n_j}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{n_i}^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \delta_{ij}$, 这样, 取遍所有可能的 j , 将这个式子以矩阵的形式表示:

$$(H' - E_n^{(1)} \mathbb{E})(c_1, c_2, \dots)^T = 0$$

这正是一个久期方程, 求解它可以得到诸一级近似能量 $E_{n_k}^{(1)}$ 以及零级波函数 $\psi_{n_k}^{(0)} = \sum_i c_i(k) \psi_{n_i}^{(0)}$, 组合系数 $(c_1(k), c_2(k), \dots)^T$ 是对应能量 $E_{n_k}^{(1)}$ 的特征向量。

和之前的过程类似, 如果认为近似地仍然不够, 可以继续求解更高级的近似解。

7.2 变分法

7.2.1 Schrödinger变分法

已知粒子的Hamilton量算符 \hat{H} , ψ 为任意波函数, 则使 $E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ 取极值的充要条件是 ψ 满足定态方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 。

设 \hat{H} 的正交归一本征函数为 ψ_n , 定态能量为 E_n , 且考虑排序 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ 。任意波函数可以表示为 $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ 。代入 $E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ 有 $E = \sum_n |c_n|^2 E_n$, 由于 E_0 是基态的能量, 自然有 $E \geq E_0$, 当且仅当 $\psi = \psi_0$ 时取等。类比这个, 可以得到对于同 $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{N-1}$ 都正交的任意波函数 ψ , 都有 $E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_N$ 。

7.2.2 Ritz变分法

设一试探波函数, 其中含有几个待定参数 c_1, c_2, \dots , 且满足归一化条件。则 $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, 类比多元函数求极值的方法, 如果要求 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$, 解方程组, 求得各系数, 代入得基态近似波函数。

7.3 绝热近似

7.4 Born-Oppenheimer近似

8. 量子跃迁

8.1 含时微扰

当 $t < 0$ 时, 粒子处于定态 ϕ_m , 是体系的Hamilton量 \hat{H}_0 对应本征能量 E_m 的本征函数, 而这些本征函数 $\{\phi_n\}$ 构成一个正交归一完备集。当 $t \geq 0$ 时, 粒子受到微扰Hamilton量 \hat{H}' 的作用。考虑 \hat{H}_0 的完备性, $t > 0$ 时的波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 可以表示为

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_k a_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \phi_k$$

将其代入Schrödinger方程中,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] \psi(\vec{r}, t)$$

在代入方程的时候应当注意, 有关 $e^{-iE_k t/\hbar}$ 的项是求和, 不能自然而然地将 $e^{-iE_k t/\hbar}$ 提出来。在等式两边乘 $\langle \phi_n |$, 便得到

$$i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_k a_k(t) H'_{nk}(t) e^{-iE_k t/\hbar}$$

令 $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$, 这很像使能级跃迁的光的频率。考虑初始条件 $\psi(\vec{r}, 0) = \phi_m$, 于是 $a_n(0) = \delta_{mn}$ 。想直接求解 $\{a_n(t)\}$ 是非常困难的, 由于 $\hat{H}'(t)$ 是微扰, 可将 $t \leq 0$ 的波函数看成是 $\psi(\vec{r}, t)$ 的零级近似。将零级近似解代入等式右侧的求和式中, 得到

$$i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} = \sum_k \delta_{mk} H'_{nk}(t) e^{i\omega_{nk} t} = H'_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t}$$

对此式求积分, 并代入初值条件 $a_n(0) = \delta_{mn}$, 得出

$$a_n(t) = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} dt$$

其中 $a_n^{(0)} = \delta_{mn}$ 是零级近似解, $a_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} dt$ 是一级近似修正。重复上面的步骤还能得到二级近似解:

$$a_n^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t a_k^{(1)}(t) H'_{nk}(t) e^{i\omega_{nk} t} dt$$

现在定义，在一级近似下，粒子由 ϕ_m 态跃迁到 ϕ_n 态的几率为

$$P_{m \rightarrow n}(t) = |a_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2$$

而单位时间内的跃迁几率，即跃迁速率为

$$p_{m \rightarrow n}(t) = \frac{d}{dt} P_{m \rightarrow n}(t)$$

8.2 常微扰

如果 $t \geq 0$ 时出现的微扰不随时间变化，那么由 ϕ_m 态跃迁到 ϕ_n 态的几率为

$$P_{m \rightarrow n}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{nm} e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2 = \frac{|H'_{nm}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2 = \frac{4|H'_{nm}|^2 \sin^2 \frac{\omega_{nm}t}{2}}{\hbar^2 \omega_{nm}^2}$$

同样有跃迁速率

$$p_{m \rightarrow n}(t) = \frac{2|H'_{nm}|^2 \sin \omega_{nm}t}{\hbar^2 \omega_{nm}}$$

根据这个式子可以看出，由 ϕ_m 态跃迁到 ϕ_n 态的跃迁速率随周期性变化，值也是有正有负，正值表示由 ϕ_m 态跃迁到 ϕ_n 态，相应地，负值表示由 ϕ_n 态跃迁到 ϕ_m 态。设初末态的能量并不相同，即 $\omega_{nm} \neq 0$ ，当微扰时间作用无限长时（在实验当中一般总是能满足的），运用 δ 函数的近似公式 $\delta(x) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(Kx)}{Kx^2}$ ，可得

$$P_{m \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{nm}|^2 \delta(\omega_{nm}) t, \quad p_{m \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{nm}|^2 \delta(\omega_{nm})$$

注意 $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$ ，那么从这里可以看出，如果 $E_n \neq E_m$ ，跃迁几率为0，即不能发生。也就是说，在微扰作用时间足够长的情况下，对于能量分立的体系，常微扰不能引起在不同能态之间的跃迁。然而对于体系能量连续分布的体系，常微扰可以引起在能量相等或相近的不同能态之间的跃迁。

对于能量连续的态，引入能态密度 $\rho(E) = \frac{\Delta N(E)}{\Delta \epsilon}$ ，表示在能量为 E 的单位能量间隔 $\Delta \epsilon$ 内具有的态的数目。为了表示体系的某些特定的态，可以引入标记 F ，即 $\rho(E, F) = \frac{\Delta N(E, F)}{\Delta \epsilon}$ 表示在能量为 E 的单位能量间隔 $\Delta \epsilon$ 内具有指定特性 F 的态的数目。这样跃迁矩阵元可以表示为

$$H'_{nm}(E_n) = \langle \phi_n(\vec{r}, E_n, F) | \hat{H}' | \phi_m(\vec{r}, E_m) \rangle$$

于是有跃迁速率的微分

$$dp = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{nm}(E_n)|^2 \delta(E_n - E_m) \rho(E_n, F) dE_n$$

通常 $H'_{nm}(E_n)$ 和 $\rho(E_n, F)$ 都是能量 E_n 的缓变函数，于是有

$$p = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{nm}(E_m)|^2 \rho(E_m, F)$$

这个式子称为黄金规则，即跃迁速率正比于能态密度 $\rho(E_m, F)$ 。

8.3 周期微扰

设体系在 $t \geq 0$ 时受到的微扰随时间作周期性变化

$$\hat{H}'(t) = \hat{W}(\vec{r}) \cos \omega t = \frac{\hat{W}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

ω 是微扰的频率, 那么这样由 ϕ_m 态跃迁到 ϕ_n 态的几率为

$$\begin{aligned} P_{m \rightarrow n}(t) &= \frac{|W_{nm}|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t [e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} + e^{i(\omega_{nm}-\omega)t}] dt \right|^2 \\ &= \frac{|W_{nm}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}}{\omega_{nm} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t}}{\omega_{nm} - \omega} \right|^2 \end{aligned}$$

当末态能量高于初态能量时, 设 ω 与 ω_{nm} 接近, 那么跃迁几率近似为

$$P_{m \rightarrow n}(t) = \frac{|W_{nm}|^2 \sin^2 \frac{\omega_{nm}-\omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{nm} - \omega)^2}$$

当末态能量低于初态能量时, 设 ω 与 $-\omega_{nm}$ 接近, 那么跃迁几率近似为

$$P_{m \rightarrow n}(t) = \frac{|W_{nm}|^2 \sin^2 \frac{\omega_{nm}+\omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{nm} + \omega)^2}$$

综上, 满足条件 $\omega = \pm \omega_{nm}$ 的跃迁叫共振跃迁, 共振跃迁的几率远远大于非共振跃迁的几率。

现在只考虑共振跃迁的情形。同样考虑 $t \rightarrow \infty$ 的情形, 利用 δ 函数的近似公式, 有

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega) t, \quad p_{m \rightarrow n} = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

这样就能看出: 体系在角频率为 ω 的光的作用下, 由能量为 E_m 的态 ϕ_m 跃迁到能量为 $E_n = E_m + \hbar\omega$ 的态 ϕ_n 的共振跃迁叫共振吸收, 这时体系吸收一个能量为 $\hbar\omega$ 的光子; 体系在角频率为 ω 的光的作用下, 由能量为 E_m 的态 ϕ_m 跃迁到能量为 $E_n = E_m - \hbar\omega$ 的态 ϕ_n 的共振跃迁叫共振发射, 这时体系发射一个能量为 $\hbar\omega$ 的光子。

8.4 能量时间不确定关系

坐标动量有不确定关系 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, 类似地, 能量时间也有不确定关系 $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ 。

从共振跃迁的角度来看, 当末态电子能量 $E_n = E_m + \hbar\omega$ 时, $P_{m \rightarrow n}$ 取极大值, 随着 E_n 对 $E_m + \hbar\omega$ 的偏离增大, $P_{m \rightarrow n}$ 的值也快速下降, 在 $E_n = E_m + \hbar \pm \frac{\hbar}{t}$ 时降为0。于是可以认为 t 时刻末态电子的能量集中在以 $E_m + \hbar\omega$ 为中心、左右宽度为 \hbar/t 的范围内。于是能量的不确定范围为 $\Delta E \approx \hbar/t$, 而 t 是微扰作用的时间, 改记为 Δt , 于是有

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar$$

而 \hbar 与 \hbar 具有相同的数量级。

从算符平均值随时间的变化来看，设一个力学量算符 \hat{F} 不显含时间，且与 \hat{H} 不对易。那么它的平均值随时间的变化为

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{F}, \hat{H}]}$$

那么就建立了力学量 F 的不确定值与时间的不确定值之间的关系

$$\Delta F = \frac{1}{\hbar} |\overline{[\hat{F}, \hat{H}]}| \Delta t$$

而由不确定关系可知

$$\Delta F \Delta E \geq \frac{1}{2} |\overline{[\hat{F}, \hat{H}]}|$$

那么就得到了不确定关系

$$\Delta E \Delta t \leq \frac{\hbar}{2}$$

它表明了一个能量具有不确定值 ΔE 的体系，完成任一运动过程所经历时间的不确定值 Δt 与 ΔE 之间的关系。

9. 自旋

9.1 自旋的引入

利用氢原子的波函数 $\psi = R(r)\Phi(\varphi)\Theta(\theta)$ ，来得出原子中电子轨道运动的磁矩。

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \nabla\psi^*\psi)$$

对于氢原子波函数而言，由于 $R(r)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 都是实函数，于是这两个方向的几率流密度都为0，只需要考虑 j_θ 。（为了区分磁量子数与质量，现在将质量 m 改记为 m_e ）

$$j_\theta = -\frac{i\hbar}{2m_e}[R^2\Phi^2\Theta^*\frac{1}{r\cos\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta - R^2\Phi^2\Theta\frac{1}{r\cos\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta^*] = \frac{m\hbar}{m_e r \cos\varphi}R^2|Y|^2$$

先求轨道角动量

$$dL_z = \vec{e}_z \cdot d\vec{L} = \vec{e}_z \cdot (\vec{r} \times m_e \vec{j} dV) = m_e r j_\theta [\vec{e}_z \cdot (\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta) dV] = m_e r j_\theta \cos\varphi dV = m\hbar R^2 |Y|^2 dV$$

于是可以看出 $L_z = m\hbar$ ，下面再来求z方向的磁矩。

$$d\mu_z = S dI = \pi(r \cos\varphi)^2 \cdot (-e) j_\theta d\sigma = -\frac{e\hbar}{2m_e} m (2\pi r \cos\varphi) R^2 |Y|^2 dV$$

于是可以看出 $\mu_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m = -\frac{e}{2m_e} L_z$ ，定义 $\gamma = \frac{e}{2m_e}$ 为旋磁比。

现在将这些推广到角动量的情形，定义Bohr磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ，轨道角动量及其在z轴方向的投影可以表示成：（为了与自旋的z轴方向投影区分，现在将磁量子数 m 改记为 m_l ）

$$\mu_l = -\sqrt{l(l+1)}\mu_B, \mu_{l,z} = -m_l\mu_B$$

据此，需要知道，磁矩及其z轴方向的分量是量子化的，不仅仅是大小量子化，空间取向也是量子化的。对于给定的 l ，角动量有 $2l+1$ 个空间取向。

9.1.1 Stern-Gerlach实验

原子在容器中被加热成蒸气，通过小孔逸出，经过狭缝后挑选出沿一个方向运动的原子束，在其通过的路径上加一个非均匀磁场，可以使之发生偏转。

$$\vec{F} = -\nabla(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = (\vec{\mu} \cdot \nabla)\vec{B}$$

而假设 $\frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{\partial B_z}{\partial y} = 0$ ，即受力方向仅在z方向。

$$F = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = ma, x = vt, z_1 = \frac{1}{2}at^2$$

$$z_2 = D \tan \alpha, \frac{dz_1}{dt} \Big|_f = \tan \alpha \frac{dx}{dt} \Big|_f \Rightarrow z_2 = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \frac{Dd}{mv^2} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \frac{Dd}{3k_B T}$$

式中d是磁场区的长度，D是屏幕距离磁场区中心的距离。

如果仅仅是 μ 量子化，而 $\mu_z = \mu \cos \beta$ 不是量子化的（即 β 可以是任意的值），那么 z_2 就不是量子化的（不是分立的）。于是Stren-Gerlach实验证实了空间量子化。但按理来说，对于给定的 l ，有 $2l+1$ 个（即奇数个）取向，但对于氢、银等原子观察到了两个取向。后续还会看到它还可以证实电子自旋假设、电子自旋磁矩数值。

9.1.2 电子自旋假设

Uhlenbeck和Goudsmit假设电子除了轨道角动量外，还存在自旋角动量，它和角动量的形式类似：

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, s = \frac{1}{2}$$

其在z方向的分量只能取 $s_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$ 。但是在经典的角度来看，电子像陀螺一样在绕着过中心的某个轴进行转动，这样的话，可以计算出它在表面的速度将会远远大于光速。

$$s = \int_0^{r_e} r \cdot \rho(4\pi r^2) dr \cdot v = 4\pi\rho\omega \int_0^{r_e} r^4 dr = \frac{4\pi}{5}\rho\omega r_e^5 = \frac{3}{5}m_e r_e v = \frac{\hbar}{2}$$

而 $r_e = a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ ， $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ ，于是 $v = \frac{5}{6}\frac{1}{\alpha}c$ ，自然是远大于光速的。

对于这种情况的解释是：自旋是一个内禀属性，不是运动。

Landé g因子

为了与实验结果相符，Uhlenbeck和Goudsmit进一步假设自旋的磁矩为一个Bohr磁子，即为经典数值的2倍。

$$\mu_s = -\sqrt{3}\mu_B, \mu_{s,z} = \mp\mu_B$$

Landé g因子的定义式是：

$$g = \frac{\text{观测到的}\mu_z(\mu_B\text{为单位})}{\text{角动量在z上的投影}(\hbar\text{为单位})}$$

于是对于任意的角动量 j ，可以写出它的磁矩 μ_j 的表达式：

$$\mu_j = -\sqrt{j(j+1)}g_j\mu_B, \mu_{j,z} = -m_j g_j \mu_B$$

特别地, 对于轨道角动量 l , $g_l = 1$; 对于自旋角动量 s , $g_s = 2$ 。

引入了自旋以后, 当然要考虑其对于波函数的影响, 即波函数中还应包括自旋的某一分量。

现在在 s_z 表象里来表示一些量以及算符, 在自身表象下, s_z 可以写作对角矩阵

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

现在规定自旋向上的表示向量为 $\chi_{\frac{1}{2}} = \alpha$, 自旋向下的表示向量为 $\chi_{-\frac{1}{2}} = \beta$, 在 s_z 表象下, 它们有形式

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$$

不难验证它们分别是 s_z 的关于 $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ 的本征向量, 也很容易能验证它们已经满足正交归一化条件。将波函数改写为 $\psi(\vec{r}, t, s_z) = \psi_{\frac{1}{2}}(\vec{r}, t) \chi_{\frac{1}{2}}(s_z) + \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{r}, t) \chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)$ 。现在考虑形式较为简洁的定态方程 $\hat{H}(\vec{r}, \hat{s}) \psi(\vec{r}, \hat{s}) = E \psi(\vec{r}, \hat{s})$ 。由于考虑了自旋, 这个方程已经变成了矩阵方程, \hat{H} 是一个 2×2 的矩阵, 而 ψ 是一个 2×1 的向量。如果Hamilton量不含自旋变量, 或可以表示成自旋变量部分与空间部分之和, 则 H 的本征函数可以分离变量。

$$\hat{H}(\vec{r}, \hat{s}) = \hat{H}_r(\vec{r}) + \hat{H}_s(\hat{s}), \quad \psi(\vec{r}, \hat{s}) = \psi(\vec{r}) \phi(\hat{s})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{H}_r(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r}) \\ \hat{H}_s(\hat{s}) \phi(\hat{s}) = E_s \phi(\hat{s}) \end{cases} \quad E = E_r + E_s$$

例如, 电荷在电磁场中的运动的Hamilton量可以写作

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{P} - q\vec{A}) + q\varphi - \hat{\mu} \cdot \vec{B}$$

这考虑了与电荷自旋有关的势能。

自旋算符

首先类比角动量中的对易关系式, 给出

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar \hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar \hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar \hat{s}_y$$

现在令 $\hat{s}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$, 于是这些式子可以简单地写作

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\sigma_z, \quad [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\sigma_x, \quad [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\sigma_y$$

注意在每个方向上 $\hat{s}_i^2 = \frac{\hbar^2}{4}$, 那么 $\hat{\sigma}_i^2 = 1$ 。

$$[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i(\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x) = 2i\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\}$$

根据公式 $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$, 等式左端可以变为 $[\hat{\sigma}_y^2, \hat{s}_z]$, 由于 $\hat{\sigma}_y^2 = 1$, 于是左端等于0, 类似地, 可以知道三个方向的自旋算符两两反对易, 即

$$\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\} = 0, \quad \{\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\} = 0, \quad \{\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x\} = 0$$

有了对易和反对易的关系式，进而可以得出新的关系式，只需要将它们分别相加即可：

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y,$$

自旋虽然具有角动量的性质，但它并无经典对应。自旋的系统理论属于相对论量子力学范围，它是电子场在空间转动下的特性反映。在非相对论量子力学中，可以唯象地根据实验反映出的自旋特点，选取适当的数学工具来描述它。

9.1.3 Pauli矩阵

根据上述的自旋算符之间的关系式，在 \hat{s}_z 表象当中导出它们的矩阵表示形式。自然地，在自身的表象中， $\hat{\sigma}_z$ 可以表示为对角矩阵 $\text{diag}(1, -1)$ ，假设 σ_x 是一个二阶方阵

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

首先，考虑 σ_x 与 σ_z 的反对易关系，可以得到 $a = 0, d = 0$ 。由于自旋算符 \hat{s}_z 是Hermite算符，那么 σ_x 应该是Hermite矩阵，即 $\sigma_x^\dagger = \sigma_x$ 。于是有 $c = b^*$ 。再考虑条件 $\sigma_x^2 = \mathbb{E}$ ，于是有 $b = e^{i\varphi}$ 。为了简便起见，Pauli取 $b = 1$ 。有了 σ_x 的表达式，根据 σ_x 和 σ_z 的对易关系，可以求得 σ_y 的表示形式，现将它们列在下面

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

这三个矩阵称为Pauli矩阵，当然，在它们前面乘上 $\frac{\hbar}{2}$ 就得到三个方向的自旋角动量算符在 \hat{s}_z 表象下的表示形式。

9.2 自旋轨道耦合

如果以电子为参考系，则核电荷 Ze 在绕着电子作圆周运动，可以产生一个等效磁场：

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{Id\vec{l}}{r} \times \vec{e}_r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{Ze}{r} (-\vec{v}) \times \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{mc^2 r^3} \vec{l}$$

考虑磁场中的能量 $U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ ，将 $\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ 和 \vec{B} 代入得：

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l}$$

考虑相对论效应修正，加入一个常数因子 $\frac{1}{2}$ ，变为

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l}$$

这就是自旋——轨道耦合项的形式。现在可以对类氢原子的情形进行进一步地运算。

$$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}, \quad \vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{1}{2}(\vec{j}^2 - \vec{s}^2 - \vec{l}^2)$$

因而

$$\vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]$$

对于单电子的两个能级 $j = l \pm \frac{1}{2}$, 可以分别计算出 (注意量子数没有负数)

$$\overline{\vec{s} \cdot \vec{l}} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2} (l+1) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

对于类氢原子, 可以得到平均值 $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)a_1^3}$, 将这些代入, 并利用精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ 、静质量 $E_0 = mc^2$ 得到

$$U = \frac{(Z\alpha)^4 E_0}{2n^3} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

这个式子的优点在于已经与单位制无关。可以进一步计算 $j = l \pm \frac{1}{2}$ 两个能级之间的差值,

$$\Delta U = \frac{(Z\alpha)^4 E_0}{2n^3} \frac{1}{l(l+1)}$$

需要注意的是, 多电子体系有其他电子的屏蔽作用, 所以一个电子感受到的并非是 Ze , 而是 $Z_{\text{有效}}e$ 。

自旋磁矩在轨道运动产生的磁场受到一个力矩

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu}_s \times \vec{B} = \zeta(r) \vec{L} \times \vec{S}$$

同理, 有 $\frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r) \vec{S} \times \vec{L}$, 考虑总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$,

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \zeta(r) (\vec{L} + \vec{S}) \times \vec{S} = \zeta(r) \vec{J} \times \vec{S}, \quad \frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r) \vec{J} \times \vec{L}$$

下面来求出自旋—轨道耦合的总角动量的磁矩 (Landé g 因子), 注意关系 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 。 $\vec{\mu}_l$ 、 $\vec{\mu}_s$ 合成的 $\vec{\mu}$ 不沿 \vec{J} 方向, 但垂直于 \vec{J} 方向的对 z 轴 (外场 \vec{B} 的方向) 的平均效果为 0。

$$\begin{aligned} \mu_j &= \mu_l \cos\langle\vec{l}, \vec{j}\rangle + \mu_s \cos\langle\vec{s}, \vec{j}\rangle \\ &= (-\sqrt{l(l+1)}g_l\mu_B) \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)}\sqrt{l(l+1)}} + (-\sqrt{s(s+1)}g_s\mu_B) \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}\sqrt{s(s+1)}} \\ g_j &= g_l \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2j(j+1)} + g_s \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \\ &= \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \end{aligned}$$

L—S 耦合: 外场较弱, l 与 s 先合成 j , 再绕外场进动; 外场较强, s 和 l 不耦合, 分别进动。

好量子数: 不变

$$\begin{cases} \text{忽略自旋轨道相互作用:} & (n, l, m_l, s) \\ \text{考虑相互作用:} & (n, l, s, j, m_j) \end{cases}$$

n, l, s, j 量子数没有负数

表示形式: $n^{2S+1}L_j$, n 一般不写, L 用光谱学符号 (S, P, D, F, \dots), 量子数 $j = l + s, l - s$ 。

现在来考虑总角动量的一些特性。当所加磁场很弱, 或没有外场的情况, 自旋轨道耦合项不能忽略, 轨道与自旋角动量都分别不再是守恒量。在中心力场中电子的总角动量 \vec{J} 为守恒量, \vec{L} 与 \vec{S} 分别属于不同自由度, 彼此对易。可以证明, \vec{J}^2 与 \vec{J} 的三个分量都对易。在计及自旋轨道耦合的情况下, 尽管 \vec{L} 和 \vec{S} 都不是守恒量, 但 \vec{J} 是守恒量; 虽然 \vec{L} 不再是守恒量, 但 \vec{L}^2 仍然是守恒量 (因为 $[\vec{L}^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$)。守恒量完全集: $(H, \vec{L}^2, \vec{J}^2, j_z)$ 。

9.3 Zeeman效应

Zeeman效应：将光源放在磁场内，光源发出的谱线变宽，每条谱线分裂成几条偏振谱线。

正常Zeeman效应：形成3条谱线，间隔为 $\mu_B B$ 。经典解释：沿 \vec{B} 方向不变，垂直 \vec{B} 方向分解为两个频率。

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = mg\mu_B B, \quad h\nu = E_2 - E_1$$

施加外磁场时，两个能级都发生了劈裂，观察能级差值：

$$E'_1 = E_1 + m_1 g_1 \mu_B B, \quad E'_2 = E_2 + m_2 g_2 \mu_B B, \quad h\nu' = E'_2 - E'_1 = (E_2 - E_1) + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mu_B B$$

注意到电偶极跃迁的选择规则：

$$\vec{p}_{if} = \int \psi_f^* (-e\vec{r}) \psi_i d\vec{r}$$

只有当积分内的是偶函数时，积分才不为零，考虑其宇称，应为 $(-1)^l (-1) (-1)^l = 1$ ，也就是说初末态的宇称相反，将氢原子波函数代入积分可得选择规则：

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

这样就说明了正常的Zeeman效应只能有三个 $h\nu'$ 的数值，并且它们之间的间隔正是 $\mu_B B$ 。

事实上，只有电子数目为偶数并形成独态的原子，才有正常的Zeeman效应。有时定义Lorentz单位： $\frac{eB}{4\pi m_e}$ ，因为三条谱线的频率间隔正是一个Lorentz单位。

沿着外磁场方向观察：只能看到 $\Delta m = \pm 1$ 的两条谱线，均为圆偏振光， $\Delta m = +1$ ，为左旋光 σ^+ ， $\delta m = -1$ ，为右旋光 σ^- ；垂直外磁场方向(x)观察，只能看到 $\Delta m = 0, \pm 1$ 的三条谱线，均为线偏振光， $\delta m = \pm 1$ ，为线偏光 π_y ， $\delta m = 0$ ，为线偏光 π_z 。

反常塞曼效应：分裂数目不为3，间隔不同（非正常即为反常）。此时使用Grotrian图进行分析：

将上下两能级的各个可能的 m 值对应等间隔地标记在上下两条平行线上，以垂直线相连，表示 $\Delta m = 0$ 的跃迁（ π 偏振），左下倾斜线表示 $\Delta m = 1$ 的跃迁（ σ^+ 偏振）、右下倾斜线表示 $\Delta m = -1$ 的跃迁（ σ^- 偏振），凡是与这三条线不平行的跃迁都是禁戒的。

Paschen—Back效应：强磁场下， \vec{L} 和 \vec{S} 均绕 \vec{B} 的方向转动，那么此时的势能将变为：

$$U = \frac{e}{2m_e} (g_S \vec{S} + g_L \vec{L}) \cdot \vec{B} = \frac{e\hbar B}{2m_e} (2m_S + m_L)$$

此时的选择规则将是：

$$\Delta m_S = 0; \quad \Delta m_L = 0, \pm 1$$

Stark效应：外电场对原子光谱的影响（很弱）



10. 全同粒子

根据不同的内禀客观属性来划分不同种类的粒子，属于同一类的粒子称为全同粒子。

10.1 全同性原理

在经典力学中，每一种全同粒子，尽管它们的内禀属性完全相同，并不丧失它们的“个性”，因为经典粒子的运动有确切的轨道。由于粒子的性质和状态可以连续变化，谈不上两个粒子全同；在量子力学中，每一个粒子完全丧失了它的“个性”。由于态的量子化，两个态要么就完全相同，要么就很不同，没有连续的过渡。

同类粒子组成的多粒子体系的一个基本特征是：**Hamilton量**对于任何两个粒子交换是不变的。全同粒子系的任何可观测量对于两个粒子交换都是对称的，全同性是一个**可观测量**。

全同粒子系的波函数对于任何两个粒子交换，或者是对称，或者是反对称，而且交换对称性不随时间变。

10.2 两个全同粒子组成的体系

忽略它们的相互作用，但它们可以受外力作用，或者是自由的，其**Hamilton量**可表示为： $H = H_1(q_1) + H_2(q_2)$ ， q 表示单粒子的全部坐标。单粒子**Hamilton量**的本征方程为 $H(q)\psi_k(q) = E_k\psi_k(q)$ ，其中 k 代表单粒子的一组完备的量子数。

对于Bose子，对于交换是对称的。如果 $k_1 \neq k_2$ ，那么归一化的对称波函数可以写作：

$$\psi_{k_1, k_2}^S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2) + \psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_2}(q_1)]$$

如果 $k_1 = k_2$ ，那么归一化的对称波函数可以写作：

$$\psi_{kk}^S(q_1, q_2) = \psi_k(q_1)\psi_k(q_2)$$

对于Fermi子，对于交换是反对称的。可以利用行列式的性质去构造：

$$\psi_{k_1, k_2}^A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2) - \psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_2}(q_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(q_1) & \psi_{k_1}(q_2) \\ \psi_{k_2}(q_1) & \psi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}$$

此行列式称作Slater行列式，对于多个电子也可以写出相应的Slater行列式。

10.3 Pauli不相容原理

不能有两个全同Fermi子处于同一个单粒子态。

在原子中要完全确定一个电子的能态，需要四个量子数；在原子中，每一个确定的电子能态上，最多只能容纳一个电子，而每一个电子能态需要用四个量子数来描述。

10.4 密度矩阵

纯态：可以用一些波函数 $|\psi_i\rangle$ 或其线性组合来表示的态。

混态：有概率 p_i 处在态 $|\psi_i\rangle$ 上，不能写作一些波函数的线性组合。

注意：对于纯态，虽然常说有 $|c_i|^2$ 的概率处于 $|\psi_i\rangle$ 的态上，但这种说法严格来讲并不准确，此“概率”依赖于测量，它事实上就处于 $\sum c_i |\psi_i\rangle$ 这个叠加态上；而混态中的概率是不依赖于测量的，如处于某种系综下服从的统计分布。

定义密度矩阵

$$\rho = \sum p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

则立即可以证明它满足的下面两个性质：

1. $\text{tr } \rho = 1$

$$\text{tr } \rho = \text{tr } \sum p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum p_i \text{tr } |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

考虑矩阵 $|\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ ，由于 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ，那么不难发现它的本征值只有一个1而其余的都是0，即 $\text{tr } |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum \lambda_k = 1 + 0 + 0 + \dots = 1$ 。再考虑概率的性质 $\sum p_i = 1$ ，于是有 $\text{tr } \rho = 1$ 。

2. ρ 是准正定的

任取态 $|\varphi\rangle$ ，考察二次型 $\langle \varphi | \rho | \varphi \rangle$ ：

$$\langle \varphi | \rho | \varphi \rangle = \langle \varphi | (\sum p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|) | \varphi \rangle = \sum p_i \langle \varphi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \varphi \rangle = \sum p_i |\langle \varphi | \psi_i \rangle|^2 \geq 0$$

这里用到了概率的性质 $p_i \geq 0$ 。

还可以从数学上区分纯态和混态，即考察 $\text{tr } \rho^2$ ：

$$\text{tr } \rho^2 = \text{tr } (\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|) (\sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j|) = \text{tr } \sum_{ij} p_i p_j |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j|$$

考虑正交归一性，于是有

$$\text{tr } \rho^2 = \text{tr } \sum p_i^2 |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \leq \text{tr } \sum p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1$$

这一步利用了概率的性质 $0 \leq p_i \leq 1$ 。

运用Schrödinger方程，可以计算相应的密度矩阵的变化以及Liouville定理：

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

也可以使用么正矩阵 \hat{U} 来表示波函数的演化：

$$|\psi_i(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi_i(0)\rangle$$

那么相应地可以写出密度矩阵的演化：

$$\rho(0) = \sum p_i |\psi_i(0)\rangle \langle \psi_i(0)|, \quad \rho(t) = \sum p_i |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)|$$

$$\rho(t) = \sum p_i \hat{U}(t) |\psi_i(0)\rangle \langle \psi_i(0)| \hat{U}^\dagger(t) \Rightarrow \rho(t) = \hat{U}(t) \rho(0) \hat{U}^\dagger(t)$$

计算密度矩阵对时间的偏导

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum p_i \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| \right) = \sum p_i \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \frac{1}{i\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H} \right) = -\frac{1}{i\hbar} [\rho, \hat{H}]$$

11. 多电子原子

11.1 氦原子

氦原子光谱和能级：有两套独立的光谱

基态： $1s1s \rightarrow {}^1S_0$, 3S_1 不存在

单一态： $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, S = 0$ $1s2s \rightarrow 2^1S_0$

三重态： $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, S = 1$ $1s2s \rightarrow 2^3S_0$

主量子数不同，引起的差异大；电子组态相同，三重态的能级总低于单一态中相应能级。

氦原子Schrödinger方程中的势能

$$V = -\sum \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$(\sum -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V)\psi = E\psi$$

无法分离变量，不能精确计算，可采用的近似方法：

1. 忽略 $\frac{1}{2} \sum \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ ，误差较大

2. 中心势场近似（原子核为中心）， $V_i = u(i)$ ，剩余静势能 $\frac{1}{2} \sum \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - u(i)$

11.2 两个电子间的耦合

11.2.1 L-S耦合和j-j耦合

两个原子都具有轨道和自旋角动量，那么它们之间的耦合有这六种：

$$G_1(s_1, s_2) \quad G_2(l_1, l_2) \quad G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2) \quad G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

一般 G_5 、 G_6 较弱，不予考虑。下面便重点分两种情况讨论：

① $G_1, G_2 \gg G_3, G_4$ ：

$$s_1 + s_2 = S, \quad l_1 + l_2 = L, \quad S + L = J$$

剩余静势能较大, 适用于原子基态、轻原子低激发态

好量子数: $n_i, l_i, s_i, L, S, J, M_J, M_L, M_S$ (m_l, m_s 不是)

② $G_1, G_2 \ll G_3, G_4$:

$$s_1 + l_1 = j_1, s_2 + l_2 = j_2, j_1 + j_2 = J$$

剩余静势能较弱, 适用于重原子激发态、高激发态

耦合规则: 耦合前有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 种; 耦合后 $\sum_{|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1)$ 种, 与耦合前相同。选择规则: 与之前类似, 初、末态宇称相反, 但是两种耦合有不同的选择规则, 现在考虑只有一个光子的辐射:

$$\text{L-S耦合: } \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

这里电偶极矩算符不包含自旋坐标, 不会改变自旋状态。

$$\text{j-j耦合: } \begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

由电子组态合成的原子态, 它可以这样表示:

$$n_1 l_1 n_2 l_2 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$$

对于L-S耦合, 其有4个原子组态:

$${}^1P_1, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

而对于j-j耦合, 其原子态便写作 $(j_1, j_2)_J$:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_2, \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_1, \left(\frac{1}{2}\right)_1, \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0$$

同科电子: n 和 l 相同的电子, 同科电子形成的原子态少, 非同科电子不需要考虑Pauli不相容原理。同科电子形成的原子状态比非同科电子形成的原子态要少得多。确定同科电子合成的状态可以用Slater方法。

现在考虑两个电子自旋所组成的自旋算符:

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_{x_1}\hat{\sigma}_{x_2} + \hat{\sigma}_{y_1}\hat{\sigma}_{y_2} + \hat{\sigma}_{z_1}\hat{\sigma}_{z_2})$$

这里可以直接把它写成“平方和公式”的原因是 \hat{s}_1, \hat{s}_2 分别是两个粒子的自旋算符, 它们之间没有任何关联, 自然是对易的。利用之前引入的 σ_z 的本征态 α 和 β , 立即可以给出 \hat{S}^2 的其中两个本征态:

$$\begin{aligned} \chi_{1,1} &= \alpha(1)\alpha(2), & \hat{S}^2\chi_{1,1} &= 2\hbar^2\chi_{1,1} \\ \chi_{1,-1} &= \beta(1)\beta(2), & \hat{S}^2\chi_{1,-1} &= 2\hbar^2\chi_{1,-1} \end{aligned}$$

剩下有两个态，先把它们写成线性组合的形式：

$$\chi = c_1\alpha(1)\beta(2) + c_2\beta(1)\alpha(2), \quad \hat{S}^2\chi = \hbar^2[(c_1 + c_2)\alpha(1)\beta(2) + (c_1 + c_2)\beta(1)\alpha(2)]$$

由于它是本征态，那么自然 $\hat{S}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi$ ，这样代入便得到方程组：

$$\begin{cases} c_1 + c_2 = \lambda c_1 \\ c_1 + c_2 = \lambda c_2 \end{cases}$$

不难看出有两个解，一个是 $c_1 = c_2$ 、 $\lambda = 2$ ，对应的态 $\chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ ；另一个是 $c_1 + c_2 = 0$ 、 $\lambda = 0$ ，对应的态 $\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ 。这样就得到了全部四个本征态：

$$\text{单态: } \chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\text{三重态: } \begin{cases} \chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

现在解释一下这里的 χ 下表的命名原因： χ 的第一个下标是总角动量 S ，对于三重态， $\hat{S}^2\chi = 2\hbar^2\chi = S(S+1)\hbar^2\chi$ ，于是三重态的第一个下标为1。同理单态的第一个下标为0； χ 的第二个下标是总角动量在 z 轴方向的分量 M_S ，对于单态自然只能是0，而对于三重态，它们分别可取-1、0、1。

11.3 元素周期表

元素周期律（Менделеев发现）依据Pauli不相容原理、能量最低原理： n 一定（壳层），最多容纳 $2n^2$ 个电子； l 一定（支壳层），最多容纳 $2l+1$ 个电子。

3d壳层的能量大于4s壳层的，这是由于低轨道往往会引起轨道贯穿或极化效应，使量子数亏损（两种效应之间存在竞争关系）。构造原理：电子填入壳层的顺序

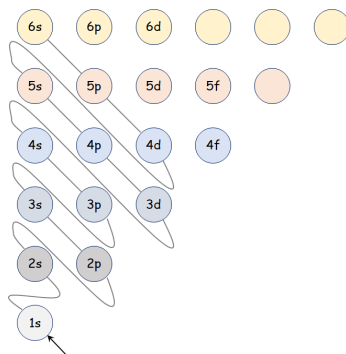


图 11.1: 构造原理。

Hund定则（经验规则）：对于一个给定的电子组态形成的一组原子态，当某原子态具有的 S 最大时，它所处的能级位置最低；对同一个 S ，又以 L 值最大为最低。

(附加规则)(只对同科电子成立), $(n, l)^{\nu}$, ν 个电子的填充:

正常次序: $\nu \leq 2l + 1$, (不到半数) 最小 J 值 ($|L - S|$) 的最稳定, 能级最低。

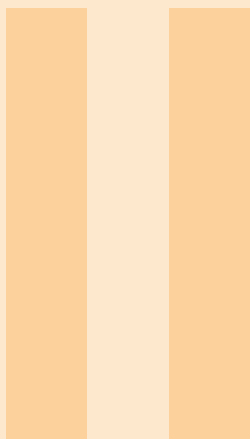
倒转次序: $\nu \geq 2l + 1$, (超过半数) 最大 J 值 ($L + S$) 的最稳定, 能级最低。

Landé间隔定则: 在三重态中, 一对相邻能级之间的间隔与两个 J 值中较大值成正比。


$$E_{J+1} - E_J = \hbar^2 / 2\xi(L, S) \cdot (J + 1)$$

只有对**L-S**耦合方式, 才有**Landé**间隔定则和**Hund**规则。

偶数定则: 对于2个同科电子, 由于Pauli不相容原理, $L + S$ 为偶数时原子态才可能存在。



相对论量子力学



A. 特殊函数

A.1 Sturm-Liouville型

A.1.1 Legendre函数

A.1.1.1 级数解

Legendre微分方程的形式如下：

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0$$

它具有奇点 $x = \pm 1, \infty$ ，通常由于 x 是三角函数的值，于是有 $-1 \leq x \leq 1$ ，满足这个微分方程的解称作Legendre函数。

求解它需要使用级数解法，设解能进行幂级数展开： $y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$ ，代入可以求得系数之间满足的关系：

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

不难看出，只要给出一个奇数级数的系数和一个偶数级数的系数，就可以确定所有级数的系数。根据常微分方程的理论，这个二阶的微分方程应该有两个线性无关的通解。那么：

选取 $a_0 = 1, a_1 = 0$ ，得到 $y_1(x) = 1 - l(l+1)\frac{1}{2!}x^2 + (l-2)l(l+1)(l+3)\frac{1}{4!}x^4 + \dots$ 。

选取 $a_0 = 0, a_1 = 1$ ，得到 $y_2(x) = x - (l-1)(l+2)\frac{1}{3!}x^3 + \dots$ 。

注意到这两个级数分别只含有奇数或偶数项，显然也是线性无关的，这样处理能比较方便地确定组合系数。同时必须注意，这个级数不一定总是收敛的。要想满足收敛的条件，则需要 $|x| < 1$ 。那么这个微分方程在 $|x| < 1$ 上的解即是： $y = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$ 。

A.1.1.2 Legendre多项式

对于很多情形（尤其是物理当中）， l 是一个自然数，那么根据上面得到的级数之间的关系，不难看出， $l+2$ 级以及更高的级数一定是0，这样解就退化为有限的多项式。这种形式就称作Legendre多项式， $P_l(x)$ 表示已经归一化($P_l(1) = 1$)的Legendre多项式，不难发

现它也满足性质 $P_l(-1) = (-1)^l$ 。若想得出各系数, 则令最高阶系数 $a_l = \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2}$, 其他系数可以依次求得。

A.1.1.3 Rodrigues公式

归一化的Legendre多项式可以写作Rodrigues公式的形式,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

运用Rodrigues公式可以很容易地求出Legendre多项式的模, 从而得出利用Legendre多项式进行的广义Fourier级数展开。

下面来求Legendre多项式的模, 求模时一定要注意积分的区域

$$I_l = \int_{-1}^1 P_l(x) P_l(x) dx = \frac{1}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^1 \left[\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \right] \left[\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \right] dx$$

将其中一个连续求导式挪入微分中, 并进行分部积分, 直至

$$= \frac{(-1)^l}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^l \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^l dx$$

发现它可以继续分部积分, 于是得到

$$\begin{aligned} &= \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^1 (1 - x^2)^l dx = \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^1 (1 - x)^l (1 + x)^l dx \\ &= \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \frac{l!}{(l+1)(l+2)\dots 2l} \int_{-1}^1 (1+x)^{2l} dx = \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \frac{l! \cdot l!}{(2l)!} \frac{1}{2l+1} (x+1)^{2l+1} \Big|_{-1}^1 \end{aligned}$$

这样就得到了Legendre多项式的模方

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_l(x) dx = \frac{2}{2l+1}$$

进一步地, Legendre多项式还满足正交关系:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_k(x) dx = 0, \quad k \neq l$$

正交关系可通过将 $P_l(x)$ 代入微分方程并化为Sturm-Liouville标准型、再在等式两边同时乘 $P_k(x)$ 并在 $[-1, 1]$ 上取积分, 之后通过分部积分得出。有了正交关系及多项式的模, 可以将任意函数用Legendre多项式构成的完备集进行广义的Fourier展开:

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(x) \quad a_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 f(x) P_l(x) dx$$

A.1.1.4 母函数

Legendre多项式的母函数(生成函数)可以这样确定: $G(x, h) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) h^l$, 得出母函数的表达式:

$$G(x, h) = \frac{1}{\sqrt{1-2xh+h^2}}$$

A.1.1.5 递推关系

Legendre多项式的递推关系有很多，下面列举一些：

$$\begin{aligned} P'_{n+1} &= (n+1)P_n + xP'_n & P'_{n-1} &= -nP_n + xP'_n \\ (1-x^2)P'_n &= n(P_{n-1} - xP_n) & (2n+1)P_n &= P'_{n+1} - P'_{n-1} \\ P'_{n+1} + P'_{n-1} &= P_n + 2xP'_n \end{aligned}$$

A.1.1.6 多项式表

下面给出前几个Legendre多项式，在一些情形下，根据三角函数的选取将 x 替换为 $\sin\theta$ 或 $\cos\theta$ 。

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 & P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) & P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) & P_5(x) &= \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x) \\ &\dots & & \end{aligned}$$

A.1.2 连带Legendre函数

A.1.2.1 级数解

连带(associated)Legendre微分方程的形式如下：

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

和Legendre方程一样，它也有奇点 $x = \pm 1, \infty$ 。当 $m=0$ 时方程退化为Legendre方程。与之前相同， $-1 \leq x \leq 1$ ，在物理情形中， $-l \leq m \leq l$ ，且 m 将被限制为整数。

为了便于得到解，现在假设 m 是非负的，并且设 $y = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}u$ ，将它代入连带Legendre方程便得到

$$(1-x^2)u'' - 2(m+1)xu' + [l(l+1) - m(m+1)]u = 0$$

这个方程没有必要再去用级数解法求一次解，对Legendre方程的等式两边同时对 x 求 m 阶导数，就得到了这个方程。

A.1.2.2 连带Legendre多项式

如果 l 和 m 都是整数，那么根据上述的理论，它的一组解为 $P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}P_l^{(m)}(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l$ 。而 P_l^{-m} 与 P_l^m 是线性相关的，现在略去较为繁琐的推理过程，注意看其最高次项求导后的系数，便得到它们之间的关系

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

有了这些之后，现在来求连带Legendre多项式的模：

$$\begin{aligned} I_{lm} &= \int_{-1}^1 P_l^m(x) P_l^m(x) dx = \int_{-1}^1 P_l^m(x) \cdot (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m} dx \\ &= \frac{(-1)^m}{2^{2l} (l!)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \int_{-1}^1 \left[\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \right] \left[\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2-1)^l \right] dx \end{aligned}$$

进行分部积分, 便出现了Legendre多项式的模

$$= (-1)^m (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^1 \left[\frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \right] \left[\frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \right] dx$$

于是这样就求得了连带Legendre多项式的模方

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_l^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

进一步地, 连带Legendre多项式还满足正交关系:

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_k^m(x) dx = 0, \quad k \neq l$$

有了正交关系及多项式的模, 可以将任意函数用连带Legendre多项式构成的完备集进行广义的Fourier展开:

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} a_{m+k} P_{m+k}^m(x) \quad a_l = \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_{-1}^1 f(x) P_l^m(x) dx$$

对于连带Legendre多项式, 还有一个没有什么实际用途的正交关系(需要乘权)

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_l^k(x) (1-x^2)^{-1} dx = 0, \quad |k| \neq |m|$$

A.1.2.3 母函数

连带Legendre多项式的母函数(生成函数)可以这样确定: $G(x, h) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{m+n}^m(x) h^n$, 得出母函数的表达式:

$$G(x, h) = \frac{(2m)!(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^m m! (1-2xh+h^2)^{m+\frac{1}{2}}}$$

A.1.2.4 递推关系

连带Legendre多项式的递推关系有很多, 下面列举一些:

$$\begin{aligned} P_n^{m+1} &= \frac{2mx}{\sqrt{1-x^2}} P_n^m + [m(m-1) - n(n+1)] P_n^{m-1} \\ (2n+1)x P_n^m &= (m+n) P_{n-1}^m + (n-m+1) P_{n+1}^m \\ (2n+1)\sqrt{1-x^2} P_n^m &= P_{n+1}^{m+1} - P_{n-1}^{m+1} \\ 2\sqrt{1-x^2} (P_n^m)' &= P_n^{m+1} - (n+m)(n-m+1) P_n^{m-1} \end{aligned}$$

A.1.2.5 多项式表

下面给出前几个连带Legendre多项式, 在一些情形下, 根据三角函数的选取将 x 替换为 $\sin\theta$ 或 $\cos\theta$ 。(不含 $m=0$ 情形)

$$\begin{aligned} P_1^1(x) &= (1-x^2)^{\frac{1}{2}} & P_2^1(x) &= 3x(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \\ P_2^2(x) &= 3(1-x^2) & P_3^1(x) &= \frac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \\ P_3^2(x) &= 15x(1-x^2) & P_3^3(x) &= 15(1-x^2)^{\frac{3}{2}} \\ &\dots & & \end{aligned}$$

A.1.3 球谐函数

A.1.3.1 球谐函数的表达式

球谐函数是Laplace方程的角部，解为

$$\Phi(\varphi)\Theta(\theta) = P_l^m(\sin\varphi)(C_1 \cos m\theta + C_2 \sin m\theta)$$

可以将它化为复数形式，并且取归一化的函数称作球谐函数

$$Y_l^m(\varphi, \theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\sin\varphi) e^{im\theta}$$

A.1.3.2 正交关系

球谐函数满足正交关系：

$$\int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\varphi, \theta)]^* Y_{l'}^{m'}(\varphi, \theta) \cos\varphi d\varphi d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

根据这些也可以将一个函数用球谐函数进行广义Fourier展开

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_l^m(\varphi, \theta) \quad a_{lm} = \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\varphi, \theta)]^* f(x) \cos\varphi d\varphi d\theta$$

A.1.3.3 多项式表

下面给出前几个球谐函数的表达式

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_1^0 &= \frac{3}{4\pi} \sin\varphi \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos\varphi e^{\pm i\theta} & Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\sin^2\varphi - 1) \\ Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\varphi \sin\varphi e^{\pm i\theta} & Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cos^2\varphi e^{\pm i2\theta} \end{aligned}$$

A.1.4 Laguerre函数

A.1.4.1 级数解

Laguerre微分方程的形式如下：

$$xy'' + (1-x)y' + ny = 0$$

它具有奇点 $x=0, \infty$ ，满足这个微分方程的解称作Laguerre函数。

求解它需要使用级数解法，设解能进行幂级数展开： $y = \sum_{m=0}^{\infty} a_m x^{m+\sigma}$ ，代入可以求得系数之间满足的关系：

$$a_{m+1} = \frac{m-n}{(m+1)^2} a_m$$

A.1.4.2 Laguerre多项式

对于很多情形（尤其是物理当中）， n 是一个整数，那么根据上面得到的级数之间的关系，不难看出， $n+1$ 级以及更高的级数一定是0，这样解就退化为有限的多项式。这种形式就称作Laguerre多项式，选取 $a_0=1$ ，这样得到的解记作 $L_n(x)$ ，显然有 $L_n(0)=1$ 。

$$L_n(x) = \frac{(-1)^n}{n!} \left[x^n - \frac{n^2}{1!} x^{n-1} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!} x^{n-2} + \dots + (-1)^n n! \right] = \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{n!}{(m!)^2 (n-m)!} x^m$$

A.1.4.3 Rodrigues公式

Laguerre多项式可以写作Rodrigues公式的形式,

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$$

Rodrigues公式可以将它用“二项式定理”进行展开, 再进行对比可证明:

$$\begin{aligned} \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) &= \frac{e^x}{n!} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \cdot (-1)^{n-k} e^x \cdot \frac{n!}{(n-k)!} x^{n-k} \\ &= \sum_{k=0}^n (-1)^{n-k} \frac{n!}{k!(n-k)!(n-k)!} x^{n-k} \end{aligned}$$

进行变量代换 $m = n - k$, 这样就得到了与上面给出的形式, 即验证了Rodrigues公式。

A.1.4.4 正交关系

Laguerre多项式还满足正交关系:

$$\int_0^\infty L_n(x) L_k(x) e^{-x} dx = 0, \quad k \neq n$$

注意! 它的正交是带权 e^{-x} 正交。运用Rodrigues公式也可以计算得到:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty L_n(x) L_n(x) e^{-x} dx &= 1 \\ I &= \int_0^\infty L_n(x) L_n(x) e^{-x} dx = \frac{1}{n!} \int_0^\infty L_n(x) \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) dx \\ &= \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\infty \frac{d^n L_n}{dx^n} x^n e^{-x} dx \end{aligned}$$

注意到 $L_n(x)$ 的最高阶正是 x^n , 那么只要知道它的系数即可。

$$= \frac{(-1)^n}{n!} \frac{(-1)^n}{n!} n! \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = 1$$

有了正交关系及多项式的模, 可以将任意函数用Laguerre多项式构成的完备集进行广义的Fourier展开:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n(x) \quad a_n = \int_0^\infty f(x) L_n(x) e^{-x} dx$$

有些书中记 $L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$, 这样不会改变正交关系, 但多项式的模方将变为 $(n!)^2$, 相应地, 广义Fourier级数也要除 $(n!)^2$ 。

有时为了方便, 选用这样一组函数: $\phi_n(x) = e^{-x/2} L_n(x)$, 它已经是正交的基组。

A.1.4.5 母函数

Laguerre多项式的母函数(生成函数)可以这样确定: $G(x, h) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) h^n$, 得出母函数的表达式:

$$G(x, h) = \frac{e^{-xh/(1-h)}}{1-h}$$

A.1.4.6 递推关系

Laguerre多项式的递推关系有很多，下面列举一些：

$$\begin{aligned} L_{n-1} &= L'_{n-1} - L'_n & xL'_n &= nL_n - nL_{n-1} \\ (n+1)L_{n+1} &= (2n+1-x)L_n - nL_{n-1} \end{aligned}$$

A.1.4.7 多项式表

下面给出前几个Laguerre多项式。

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 & L_3(x) &= \frac{1}{3!}(-x^3 + 9x^2 - 18x + 6) \\ L_1(x) &= \frac{1}{1!}(-x + 1) & L_4(x) &= \frac{1}{4!}(x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24) \\ L_2(x) &= \frac{1}{2!}(x^2 - 4x + 2) & L_5(x) &= \frac{1}{5!}(-x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120) \\ &\dots \end{aligned}$$

A.1.5 连带Laguerre函数

A.1.5.1 级数解

连带(associated)Laguerre微分方程的形式如下：

$$xy'' - (m+1-x)y' + ny = 0$$

和Laguerre方程一样，它也有奇点 $x=0, \infty$ 。当 $m=0$ 时方程退化为Laguerre方程。在物理情形中， m 和 n 都将被限制为整数。

同样地，这个方程也没有必要再去用级数解法求解，对Laguerre方程的等式两边同时对 x 求 m 阶导数，就得到了这个方程。

A.1.5.2 连带Laguerre多项式

如果 n 和 m 都是整数，那么根据上述的理论，它的一组解为 $L_n^m(x) = (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} L_n$ 。运用之前给出的级数形式，得出

$$L_n^m(x) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{(n+m)!}{k!(n-k)!(k+m)!} x^k$$

通过这些可以验证Rodrigues公式：

$$L_n^m(x) = \frac{e^x x^{-m}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{n+m} e^{-x})$$

A.1.5.3 正交关系

连带Legendre多项式满足正交关系：

$$\int_0^\infty L_n^m(x) L_k^m(x) x^m e^{-x} dx = 0, \quad k \neq n$$

注意！它的正交是带权 $x^m e^{-x}$ 正交。运用Rodrigues公式也可以计算得到：

$$\int_0^\infty L_n^m(x) L_n^m(x) x^m e^{-x} dx = \frac{(n+m)!}{n!}$$

有了正交关系及多项式的模，可以将任意函数用连带Laguerre多项式构成的完备集进行广义的Fourier展开：

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^m(x) \quad a_n = \frac{n!}{(n+m)!} \int_0^\infty f(x) L_n^m(x) x^m e^{-x} dx$$

有时为了方便，选用这样一组函数： $\phi_n^m(x) = x^{m/2} e^{-x/2} L_n^m(x)$ ，它已经是正交的基组。

A.1.5.4 母函数

连带Laguerre多项式的母函数(生成函数)可以这样确定： $G(x, h) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x) h^n$ ，得出母函数的表达式：

$$G(x, h) = \frac{e^{-xh/(1-h)}}{(1-h)^{m+1}}$$

A.1.5.5 递推关系

连带Legendre多项式的递推关系有很多，下面列举一些：

$$(n+1)L_{n+1}^m = (2n+m+1-x)L_n^m - (n+m)L_{n-1}^m$$

$$x(L_n^m)' = nL_n^m - (n+m)L_{n-1}^m$$

A.1.5.6 多项式表

下面给出前几个连带Laguerre多项式。(m不会超过n)

$$L_0^m(x) = 1$$

$$L_1^m(x) = \frac{1}{1!}(-x + m + 1)$$

$$L_2^m(x) = \frac{1}{2!}[x^2 - 2(m+2)x + (m+1)(m+2)]$$

$$L_3^m(x) = \frac{1}{3!}[-x^3 + 3(m+3)x^2 - 3(m+2)(m+3)x + (m+1)(m+2)(m+3)]$$

...

A.1.6 Hermite函数

A.1.6.1 级数解

Hermite微分方程的形式如下：

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0$$

它具有奇点 $x = \infty$ ，满足这个微分方程的解称作Hermite函数。

求解它需要使用级数解法，设解能进行幂级数展开： $y = \sum_{m=0}^{\infty} a_m x^m$ ，代入可以求得系数之间满足的关系：

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

A.1.6.2 Hermite多项式

对于很多情形（尤其是物理当中）， n 是一个整数，那么根据上面得到的级数之间的关系，不难看出， $n+2$ 级以及更高的级数一定是0，这样解就退化为有限的多项式。这种形式就称作Hermite多项式，对于偶数阶的，选取 $a_0 = \frac{(-1)^{n/2}n!}{(\frac{n}{2})!}$ ；对于奇数阶的，选取 $a_1 = \frac{(-1)^{(n-1)/2}2n!}{(\frac{n-1}{2})!}$ 这样得到的解记作 $H_n(x)$ 。

$$H_n(x) = (2x)^n - n(n-1)(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} + \dots$$

$$= \sum_{m=0}^{[n/2]} (-1)^m \frac{n!}{m!(n-2m)!} (2x)^{n-2m}$$

式中的 $[n/2]$ 是取整函数。

A.1.6.3 Rodrigues公式

Hermite多项式可以写作Rodrigues公式的形式，

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2})$$

A.1.6.4 正交关系

Hermite多项式还满足正交关系：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) H_k(x) e^{-x^2} dx = 0, \quad k \neq n$$

注意！它的正交是带权 e^{-x^2} 正交。运用Rodrigues公式也可以计算得到：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}) dx$$

仿照之前的分部积分法，变换得到

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^n H_n}{dx^n} e^{-x^2} dx$$

注意到 $H_n(x)$ 的最高阶是 x^n ，那么只需要知道它的系数即可。

$$= 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

有了正交关系及多项式的模，可以将任意函数用Hermite多项式构成的完备集进行广义的Fourier展开：

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n H_n(x) \quad a_n = \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) H_n(x) e^{-x^2} dx$$

有时为了方便，选用这样一组函数： $\phi_n(x) = e^{-x^2/2} H_n(x)$ ，它已经是正交的基组。

A.1.6.5 母函数

Hermite多项式的母函数(生成函数)可以这样确定: $G(x, h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(x) h^n$, 得出母函数的表达式:

$$G(x, h) = e^{2hx - h^2}$$

A.1.6.6 递推关系

Hermite多项式的递推关系有很多, 下面列举一些:

$$H_{n+1} = 2xH_n - 2nH_{n-1}$$

$$H'_n = 2nH_{n-1}$$

A.1.6.7 多项式表

下面给出前几个Hermite多项式。

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 & H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ H_1(x) &= 2x & H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 & H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x \\ &\dots \end{aligned}$$

A.1.7 Bessel函数

A.1.8 球Bessel函数

A.2 Euler积分

A.2.1 Γ 函数

A.2.1.1 常用性质

Γ 函数:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} dx$$

Γ 函数的定义域 $(0, +\infty)$, $\Gamma(\alpha)$ 在 $(0, +\infty)$ 上无穷次可导, 且 $\Gamma^{(n)}(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} \ln^n x \cdot e^{-x} dx$ 。

Γ 函数有递推公式 $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha\Gamma(\alpha)$ 。特别地, 如果 n 是正整数, 那么 $\Gamma(n + 1) = n!$ 。而如果是半整数 $(n + \frac{1}{2})$ 情形也比较好办, 因为有 $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ 。

A.2.1.2 扩展性质

Γ 函数的其他表示方法: $\Gamma(\alpha) = \int_0^1 \ln^{\alpha-1} \left(\frac{1}{u}\right) du = 2 \int_0^{\infty} u^{2\alpha-1} e^{-u^2} du$ 。

Euler-Gauss公式: $\Gamma(\alpha) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(n-1)! n^{\alpha}}{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1)}$

余元公式: 对于 $\alpha \in (0, 1)$, $\Gamma(\alpha)\Gamma(1-\alpha) = \frac{\pi}{\sin \pi\alpha}$

Stirling公式: 当 n 很大时, $n! \approx \sqrt{2\pi n} e^{-n} n^n$

A.2.2 B函数

A.2.2.1 常用性质

B函数:

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} dx$$

B函数的定义域 $(0, +\infty) \times (0, +\infty)$, B函数具有对称性, 即 $B(\alpha, \beta) = B(\beta, \alpha)$ 。

B函数有递推公式 $B(\alpha, \beta) = \frac{\alpha-1}{\alpha+\beta-1} B(\alpha-1, \beta)$ 。特别地, 如果 m 和 n 是正整数, 那么 $B(m, n) = \frac{(m-1)!(n-1)!}{(m+n-1)!}$ 。

B函数与 Γ 函数的关系: $B(\alpha, \beta) = \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta)}$

A.2.2.2 扩展性质

B函数的其他表示方法: $B(\alpha, \beta) = \int_0^\infty \frac{y^{\alpha-1}}{(1+y)^{\alpha+\beta}} dy = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2\alpha-1} \varphi \cos^{2\beta-1} \varphi d\varphi$

A.2.3 误差函数

定义误差函数

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du$$

不难发现: $\operatorname{erf}(0) = 0$ 、 $\operatorname{erf}(\infty) = 1$ 、 $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$ 。

A.3 δ 函数

δ 函数具有形式:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases}$$

更为重要的是其积分性质:

$$\int_a^b \delta(x) dx = \begin{cases} 0 & ab > 0 \\ 1 & ab < 0 \end{cases}$$

δ 函数具有如下性质:

1. 偶函数: $\delta(-x) = \delta(x)$ 、 $\delta'(-x) = -\delta'(x)$
2. δ 函数是阶跃函数 (Heaviside单位函数) 的导数。定义阶跃函数:

$$H(x) = \int_{-\infty}^x \delta(t) dt = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

3. 挑选性: 对于任意的定义在 $(-\infty, +\infty)$ 上的连续函数 $f(x)$, 有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

4. 如果 $\varphi(x) = 0$ 的实根 x_k 全是单根, 则:

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{|\varphi'(x_k)|}$$

由此得出一个常用的式子：

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$$

δ 函数可以看做某些函数的极限形式：

$$\delta(x) = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{1}{l} \text{rect}\left(\frac{x}{l}\right)$$

$$\delta(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin kx}{x}$$

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + x^2}$$

δ 函数的Fourier变换：

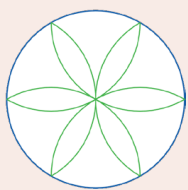
$$\mathcal{F}(\delta(x)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{-i\omega x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

这个Fourier变换采用了对称形式的，如果采用的是非对称形式，那么结果应当为 $\frac{1}{2\pi}$ ，不过无论如何，将其写作Fourier积分的形式总是下面的样子：

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega x} d\omega$$

多维的 δ 函数：可以将其拆解为各个方向的 δ 函数，例如：

$$\delta(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$$



Bird-eating Cat