

目录

第一章 绪论

第二章 波函数和薛定谔方程

第三章 量子力学中的力学量

第四章 微扰理论（课本第5章）

第五章 自旋与全同粒子
（课本第7章）

第一章 绪论

1.1 经典物理学的局限性

1.2 光的波粒二象性

1.3 氢原子光谱（玻尔理论）

1.4 粒子波粒二象性（德布罗意假设）

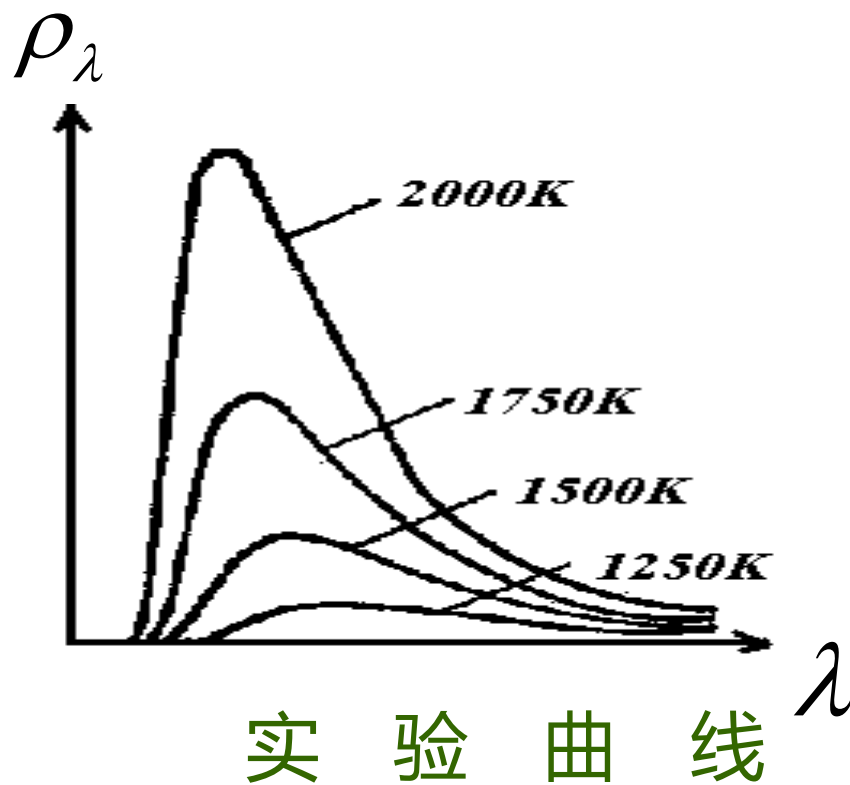
反映光的波粒二象性（粒子性）的实验有：

黑体辐射、光电效应、康普顿散射

黑体：能**全部吸收**投射在它上面的辐射而无反射的物体称为绝对黑体，简称黑体。

黑体辐射问题所研究的是辐射（电磁波）与周围物体处于平衡状态时**能量按波长（频率）的分布**。

黑体辐射实验事实：热平衡时，空腔辐射的能量密度 ρ_λ 与辐射的波长 λ 的分布曲线，其形状和位置只与黑体的绝对温度 T 有关，而与黑体的形状和材料无关。

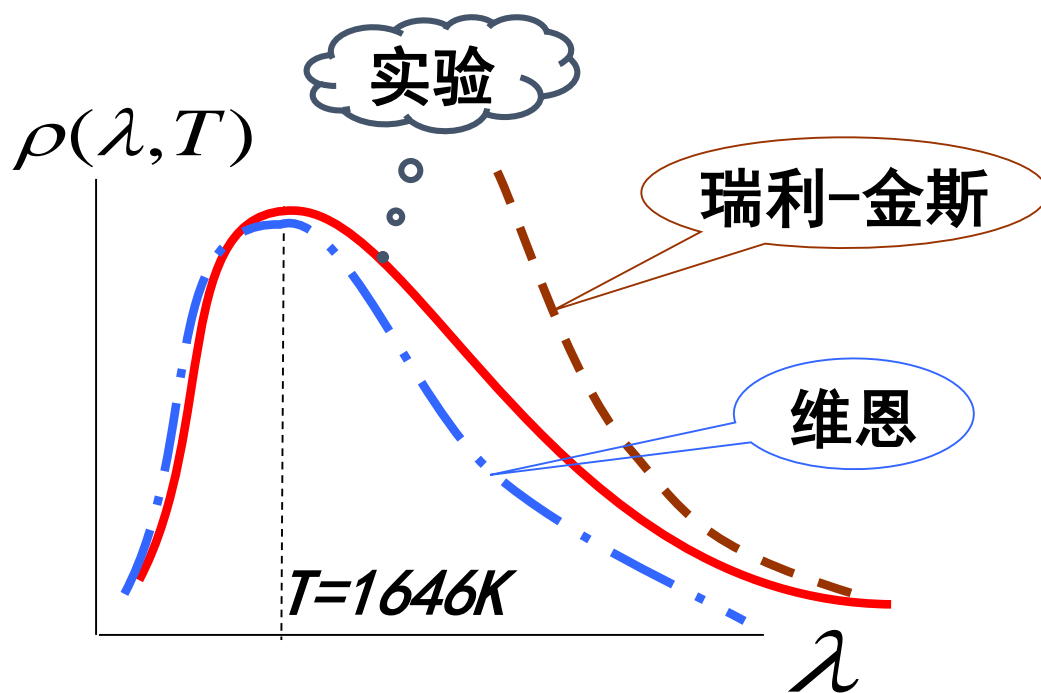


(1) 维恩的解释

短波符合，长波不符。

(2) 瑞利—金斯的解释

长波符合，短波不符合。



(3) 普朗克的解释

空腔壁的原子像线性谐振子那样向空腔内电磁场发射电磁波，电磁波的频率和振子的振动频率相同。

能量量子化

$$\varepsilon = nh\nu \quad h: \text{普朗克常数}$$

$$\text{振子平均能量} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

黑体辐射公式（也叫普朗克公式）

$$\begin{aligned} \rho(\nu)d\nu &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\varepsilon} d\nu \\ &= \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \end{aligned}$$

光电效应：金属受到光的照射，从表面逸出电子的现象叫光电效应。

爱因斯坦**光子**假设：

$$E = h\nu$$

爱因斯坦关系

$$\text{光子能量 } E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\text{光子动量 } \mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k}$$

康普顿效应

(1) X-射线被电子散射后，散射光中，除了原来X光的波长 λ 外，增加了一个新的波长为 λ' 的X光，且 $\lambda' > \lambda$ ；

(2) 波长增量 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ 。

$$\text{波长增量} \Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\text{康普顿波长} \lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0 c}$$

氢原子光谱

氢原子光谱是频率（波长）分立的线光谱，而且原子在正常状态下是稳定的和不辐射的。

玻尔理论（玻尔假设）

1、**定态假设**：原子系统只能有一系列不连续的能量状态，在这些状态中，电子虽然作加速运动但不**辐射能量**。这些状态称为稳定状态（定态）

2、**频率条件假设**： $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$

3、**量子化条件**：在这些稳定状态轨道上运动的电子的角动量必须是 \hbar 的整数倍 $L = n\hbar$ ($n = 1, 2, 3 \dots$)
(角动量是分立的)

微粒的波粒二象性

德布罗意关系或德布罗意公式

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

$$\boldsymbol{p} = \frac{h}{\lambda} \boldsymbol{n} = \hbar \boldsymbol{k}$$

这种与一定能量 E 、动量 \boldsymbol{p} 的实物粒子相联系的波称为物质波，又称德布罗意波。 λ ：德布罗意波长。

德布罗意假设的实验验证：戴维孙-革末电子衍射实验

第二章 波函数和薛定谔方程

2.1 波函数的统计解释

2.2 态叠加原理

2.3 薛定谔方程

2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律

2.5 定态薛定谔方程

2.6 一维无限深方势阱

2.7 线性谐振子

2.8 势垒贯穿

波函数：

粒子受到随时间或位置变化的力场的作用，用一个函数表示描写粒子的波，称这个函数为波函数。

波函数的统计解释（玻恩解释）：

物质波的强度 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ ，应正比于在点 (x, y, z) 附近粒子出现的概率密度；

或者：波函数在空间中某一点的强度和在该点找到粒子的概率成比例

概率波：

波函数能够给出粒子在某点附近出现的概率密度，这种描写粒子的波是概率波。

玻恩解释的数学形式

概率密度： $dW = C|\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$

相对概率密度：

$|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 表示粒子在某点出现的相对概率密度

波函数归一化：

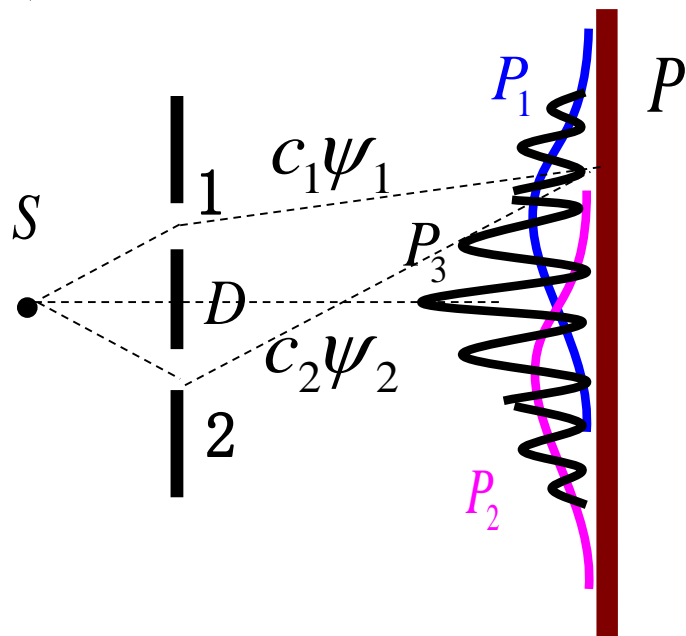
$$\int dW = \int C|\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau = \int C\Phi^*\Phi d\tau = 1$$

态叠加原理

如果 ψ_1 和 ψ_2 是体系的可能状态，那么，它们的线性叠加

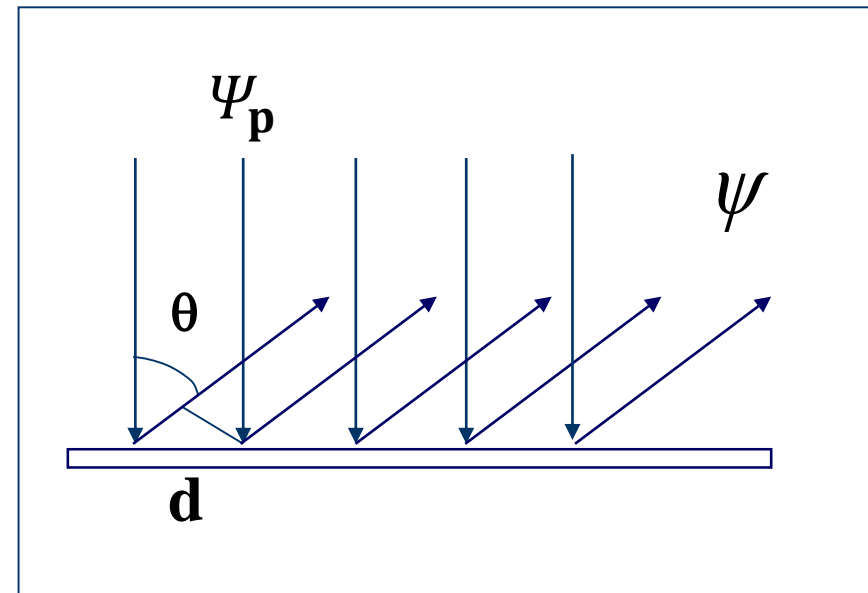
$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (c_1, c_2 \text{ 是复数})$$

也是这个体系的一个可能状态。



电子从晶体表面出射后，可能以各种不同的动量运动，既可能处在 $\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}, t)$ 态，也可能处在 $\psi_{\mathbf{p}''}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\psi_{\mathbf{p}'''}(\mathbf{r}, t)$ 等状态，按态叠加原理，在晶体表面反射后，电子的状态 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 可表示成 \mathbf{p} 取各种可能值的平面波的线性叠加，即

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} c(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$$



动量空间的波函数

以坐标为自变量的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 可以写成以动量为自变量的波函数 $c(\mathbf{p}, t)$

三维情形

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} c(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{p}$$

$$c(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

一维情形

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p, t) e^{\frac{i}{\hbar}p\cdot x} dp$$

$$c(p, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar}p\cdot x} dx$$

薛定谔方程

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

微观粒子的状态用波函数表示。

微观粒子状态随时间的变化由薛定谔方程描述。

定态： 能量确定，不随时间演化的状态

$$\text{定态波函数 } \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

定态薛定谔方程

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

哈密顿算符

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 与 $\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right]$ 叫做能量算符

\hat{H} 也叫哈密顿算符

本征值方程 $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t)$

E ：算符 \hat{H} 的本征值；

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ ：算符 \hat{H} 属于本征值 E 的本征函数；

能量本征态：体系处于能量算符本征函数所描写的状态。

当体系处于本征态时，粒子的能量有确定的值，这个数值就是与这个本征函数相对应的能量算符的本征值。

定态的性质

- 1、概率分布不随时间变化；
- 2、能量不随时间改变。

求解定态问题的步骤

- 1、列出定态薛定谔方程；
- 2、根据波函数三个标准条件求解能量 E 的本征值问题；
- 3、写出定态波函数即得到对应第 n 个本征值 E_n 的定态波函数；
- 4、确定归一化系数 C_n ，写出通解。

粒子流密度和概率守恒

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

概率守恒积分表示式

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t} d\tau = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$$

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)$$

$\frac{\partial w}{\partial t}$: 概率密度随时间的变化

\mathbf{J} 的物理意义：概率流密度，单位时间通过单位面积的概率，其方向表示概率流的流向。

波函数的标准条件

单值性、有限性、连续性

一维无限深方势阱

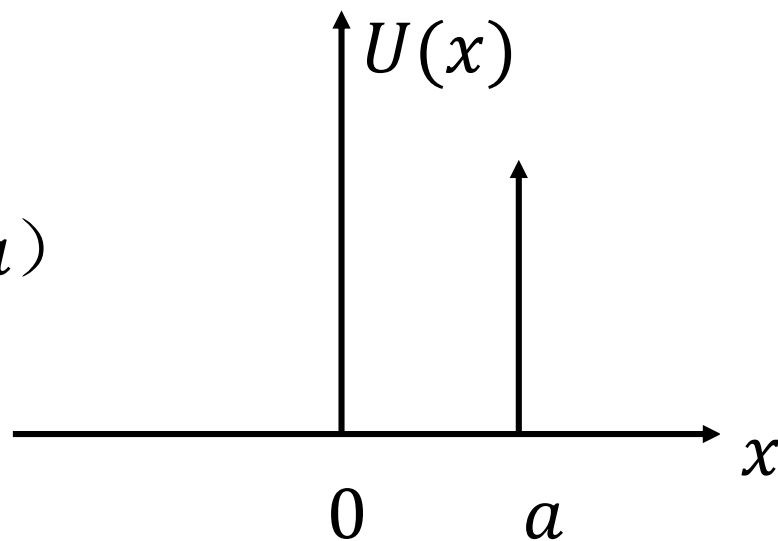
(第三次作业习题2.4)

1、设粒子在宽度为 a 的一维无限深方势阱中运动，求

(1) 粒子的能级和波函数；

(2) 处于基态的粒子的动量分布。

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



解：
定态薛定谔方程

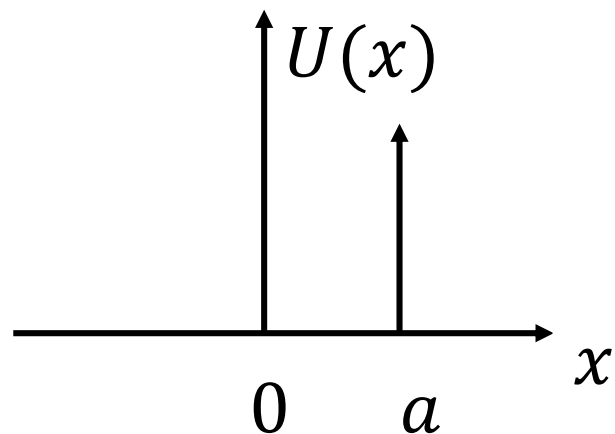
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

① $x < 0, x > a, U(x) = \infty$, 由波函数有限得

$$\psi(x) = 0$$

② $0 \leq x \leq a, U(x) = 0$, 得

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



边界条件

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(a) = 0$$

薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$ 写成下面形式：

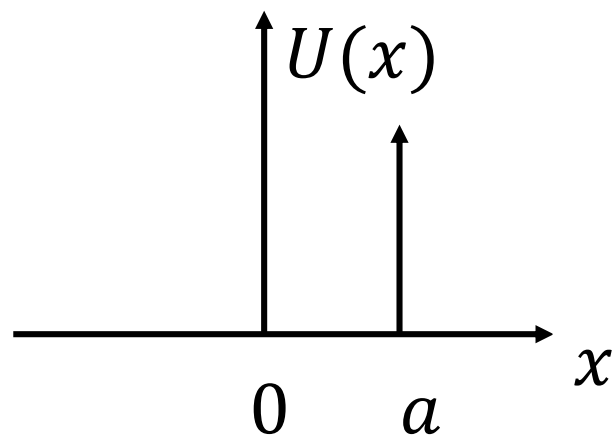
$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0$$

$$\text{其中令 } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

解可以写为 $\psi(x) = A \sin(kx + B)$

由边界条件 $\psi(0) = 0$ 得

$$\psi(0) = A \sin B = 0$$



$$\text{可取 } B = 0 \quad \psi(x) = A \sin(kx)$$

$$\text{边界条件 } \psi(a) = A \sin(ka) = 0$$

$$ka = n\pi$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, n = 1, 2, \dots$$

$n = 0$ ，得零解，无意义，不取。由于 $\sin(kx)$ 是奇函数， n 等于负整数的解仅差 -1 因子，为非独立解，不取。

由 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ 和 $k_n = \frac{n\pi}{a}$ 得

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2, n = 1, 2, \dots$$

求归一化波函数

$$\psi_n(x) = A \sin(k_n x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^0 |\psi(x)|^2 dx + \int_0^a |\psi(x)|^2 dx + \int_a^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$0 + \int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx + 0 = 1 \quad \text{得归一化系数 } A = \sqrt{\frac{2}{a}},$$

归一化波函数

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right), & (0 < x < a), \quad n = 1, 2, \dots \\ 0, & (x < 0, \quad x > a) \end{cases}$$

(2) 处于基态的粒子的动量分布。

$$\text{基态波函数 } \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

可用动量本征函数展开

$$\psi_1(x) = \int C_1(p) \psi_p(x) dp$$

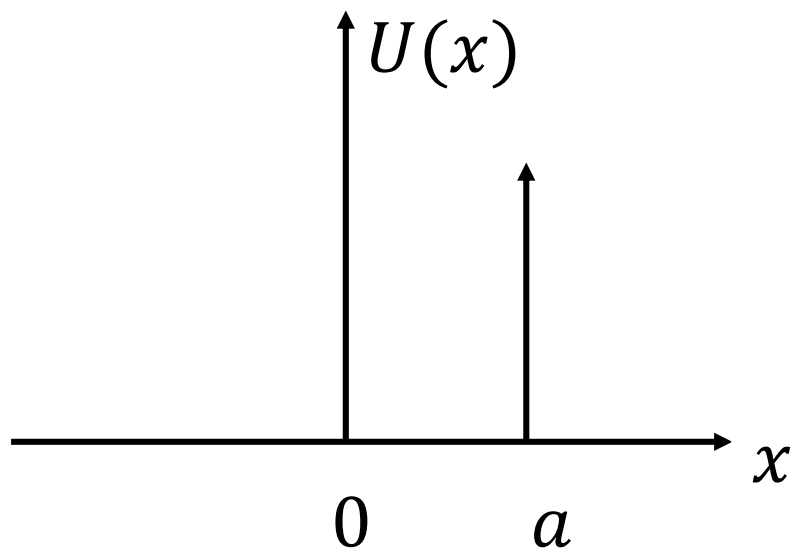
$$\psi_p(x) = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$C_1(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx$$

性质讨论：

$x < 0, x > a$ ，波函数为零，即粒子被束缚在势阱内部。通常把无限远处为零的波函数所描写的状态称为**束缚态**。

一般来说束缚态的能级是分立的。



线性谐振子

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

定态薛定谔方程：
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi$$

变形整理为
$$\frac{\hbar}{m \omega} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{2E}{\hbar \omega} - \frac{m \omega}{\hbar} x^2 \right) \psi = 0$$

定义 $\xi = \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} x = \alpha x$, 这里 $\alpha = \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}}$, 同时令 $\lambda = \frac{2E}{\hbar \omega}$

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

线性谐振子

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

基态能量 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$, 也称零点能, 注意经典理论中最低能量为零

波函数

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{(\alpha x)^2}{2}} H_n(\alpha x)$$

此函数称为厄米函数

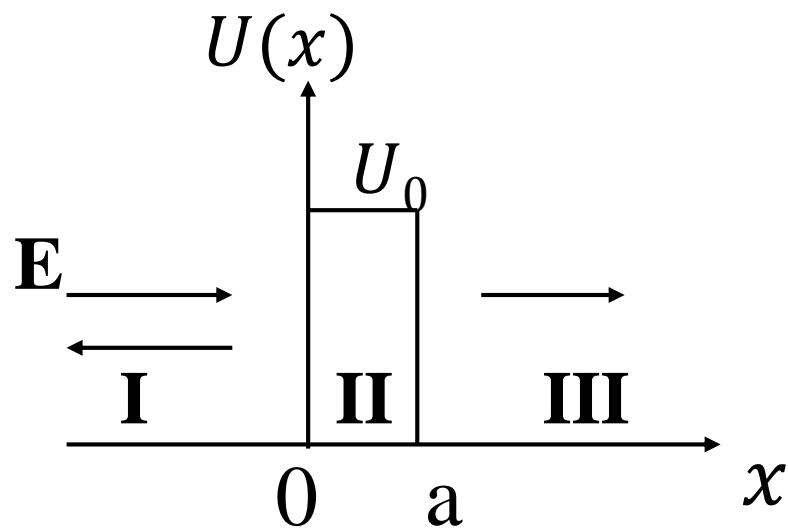
势垒贯穿

$$\text{方势垒: } U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

1、 $E > U_0$

入射粒子一部分贯穿势垒到的III区，另一部分则被势垒反射回来；

2、 $E < U_0$



一维方势垒

即使 $E < U_0$ ，透射系数 D 一般不等于零

无论粒子能量是 $E > U_0$ 还是 $E < U_0$ ，粒子都有一定的概率穿透势垒，也有一定的概率被反射回去。

隧道效应

粒子能够穿透比它动能更高的势垒的现象称为隧道效应

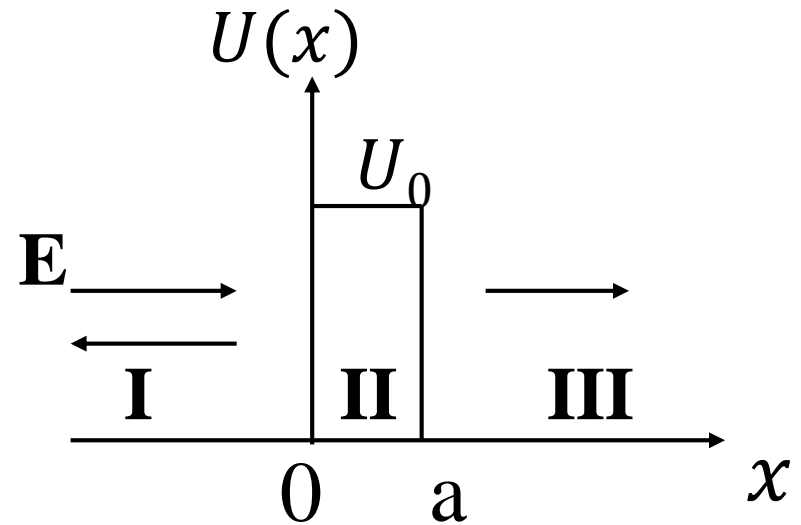
或：粒子在能量 E 小于势垒高度时仍能贯穿势垒的现象

隧道效应的应用：

约瑟夫森结

隧道二极管

扫描隧道显微镜



一维方势垒

第三章 量子力学中的力学量

3.1 表示力学量的算符

3.2 动量算符和角动量算符

3.3 电子在库仑场中的运动

3.4 氢原子

3.5 厄米算符本征函数的正交性

3.6 算符与力学量的关系

3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件
测不准关系

力学量的算符

如果一算符 \hat{A} 作用于函数 ψ ，所得结果等于一个常数 λ 与 ψ 的乘积，即

$$\hat{A}\psi = \lambda\psi$$

上式称为算符 \hat{A} 的**本征方程**， λ 称为算符 \hat{A} 的**本征值**， ψ 称为算符 \hat{A} 的**本征函数**（本征态）。

如果算符 \hat{F} 表示力学量 F ，那么当体系处于 \hat{F} 的本征态 ϕ 时，力学量 F 有确定值，这个值就是 \hat{F} 在 ϕ 态中的本征值。

厄米算符

如果对于两任意波函数 ψ 和 ϕ , 算符 \hat{F} 满足下列等式

$$\int \psi^* \hat{F} \phi dx = \int (\hat{F} \psi)^* \phi dx,$$

则称 \hat{F} 为厄米算符

量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符

性质：厄米算符的本征值是实数。

证明：设 λ 表示厄米算符 \hat{F} 的本征值， ψ 表示所属的本征函数，即 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$ 。

由厄米算符的定义 $\int \psi^* \hat{F} \phi dx = \int (\hat{F} \psi)^* \phi dx$ 。

因为， ψ 和 ϕ 是任意波函数，取 $\phi = \psi$ ，有

$$\lambda \int \psi^* \psi dx = \lambda^* \int \psi^* \psi dx$$

得到 $\lambda = \lambda^*$ ，即 λ 是实数。

常见的算符（计算时常用一维形式）

坐标算符（位置算符）： $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ ；一维情况 $\hat{x} = x$

动量算符： $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ 一维情况 $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$

动能算符： $\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 一维情况 $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

角动量： $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$

能量（哈密顿算符）：

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

动量算符

1、连续谱情况

动量算符的本征值方程是 $\frac{\hbar}{i} \nabla \psi_p(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \psi_p(\mathbf{r})$

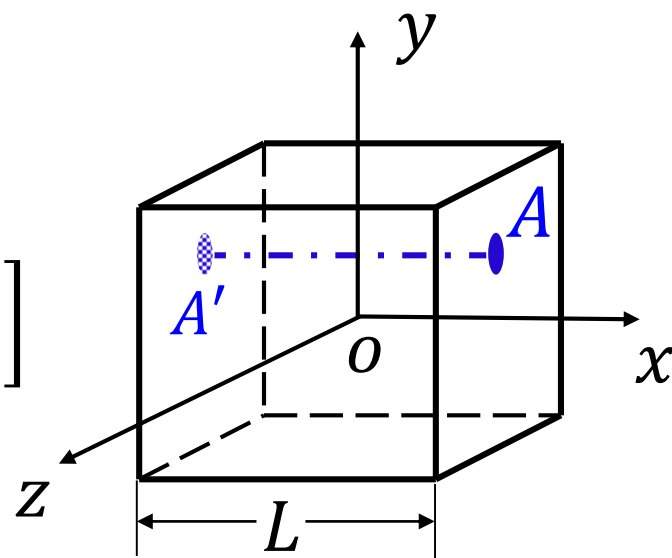
$$\psi_p(\mathbf{r}) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) d\tau = C^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad \text{取 } C^2 (2\pi\hbar)^3 = 1$$

$$C = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}}$$

2：分立谱情况（箱归一化）

$$\psi_p(x, y, z) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z) \right]$$



角动量算符

经典角动量： $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$;

角动量算符： $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$

$$\hat{\mathbf{r}} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{p}_x\mathbf{i} + \hat{p}_y\mathbf{j} + \hat{p}_z\mathbf{k}$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{i}\hat{L}_x + \mathbf{j}\hat{L}_y + \mathbf{k}\hat{L}_z = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix}$$

$$= \mathbf{i}(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) + \mathbf{j}(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) + \mathbf{k}(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$$

角动量算符各分量

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

角动量平方算符

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\hat{L}^2 \text{的本征值方程} \quad \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$\text{分离变量, 令 } Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$$

$$\text{其中, } m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$\text{当 } \lambda = l(l+1); \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Theta(\theta) = P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}}$$

库仑场中电子的波函数

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

主量子数： $n = 1, 2, 3, \dots$ ；

角量子数： $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ；

磁量子数： $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ；

电子处在点 (r, θ, φ) 附近的体积元 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ 中的概率：

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau$$

$$= |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

在半径 r 到 $r + dr$ 的球壳内找到电子的概率为

$$W_{nl}(r) dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

电子在方向 (θ, φ) 附近立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内的概率为

$$W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_{r=0}^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

波函数的正交性定义

定义：若两个函数 $\psi_1(\mathbf{r})$ 和 $\psi_2(\mathbf{r})$ 满足

$$\int \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) d\tau = 0,$$

则称它们是正交的。

本征值 λ 组成连续谱，则本征函数 ϕ_k 可以归一化为 δ 函数

$$\int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\tau = \delta(\lambda - \lambda')$$

满足 $\int \phi_k^* \phi_l d\tau = \delta_{kl}$ 或 $\int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\tau = \delta(\lambda - \lambda')$ 的函数系 ϕ_k 或 ϕ_λ 称为正交归一系。

力学量本征函数的完全性（完备性）

\hat{F} 是满足一定条件的厄米算符，它的正交归一本征函数 $\phi_n(x)$ ，对应的本征值是 λ_n ，则任一函数 $\psi(x)$ 可以用 $\phi_n(x)$ 的线性叠加表示

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x)$$

本征函数 $\phi_n(x)$ 的这种性质称为完全性（完备性），或者说 $\{\phi_n(x)\}$ 组成完全系

$$c_n = \int \phi_n^*(x) \psi(x) dx$$

c_n 的物理意义： $|c_n|^2$ 表示体系处于态 $\phi_n(x)$ 的概率。

c_n 被称为概率振幅

期望值

力学量 F 在量子态 ψ 中的平均值（量子力学中称期望值）

定义：
$$\overline{F} = \sum_n \lambda_n |c_n|^2$$

求力学量期望值的一般公式

$$\overline{F} = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx$$

$\psi(x)$ 是归一化的波函数（ \hat{F} 是力学量 F 对应的算符）

算符的对易关系

定义： \hat{A} , \hat{B} 为算符， $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 叫做 \hat{A} , \hat{B} 的对易算符或对易子。

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

对易： $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ；不对易： $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$

常见力学量算符的对易关系：

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \quad [\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$$

同一方向的坐标和动量不对易；不同方向的坐标和动量，坐标和坐标，动量和动量都是对易的。

角动量算符：

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\&= (\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y)(\hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z) - (\hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z)(\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y) \\&= \hat{y} \hat{p}_z \hat{z} \hat{p}_x + \hat{z} \hat{p}_y \hat{x} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_x \hat{y} \hat{p}_z - \hat{x} \hat{p}_z \hat{z} \hat{p}_y \\&= \hat{y} \hat{p}_x (\hat{p}_z \hat{z} - \hat{z} \hat{p}_z) + \hat{x} \hat{p}_y (\hat{z} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z}) \\&= (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x) (\hat{z} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z}) = i\hbar \hat{L}_z\end{aligned}$$

同理 $[L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y$

综上 $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}$

两个表示力学量的算符之间的关系

两力学量同时有确定值的条件：

当两个算符对易时，它们有共同的本征函数，这两个算符所对应的力学量在它们共同本征态中可以同时有确定值。

如 x 与 \hat{p}_y, \hat{p}_z , y 与 \hat{p}_x, \hat{p}_z ；氢原子： $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 。

不确定关系（也叫测不准关系）

力学量算符 \hat{F} 和 \hat{G} 的对易关系为 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{k}$

算符 \hat{F} 和 \hat{G} 之间有不確定关系

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2} \overline{(\Delta\hat{G})^2} \geq \frac{\overline{\hat{k}}^2}{4} \quad (\hat{F} \text{ 和 } \hat{G} \text{ 的均方差乘积})$$

如果 $\overline{\hat{k}} \neq 0$ ，则 $\overline{(\Delta\hat{F})^2}$ 和 $\overline{(\Delta\hat{G})^2}$ 不能同时为零。上式称为**不确定关系**。

其中，

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2} = \int \psi(\mathbf{r})^* (\Delta\hat{F})^2 \psi(\mathbf{r}) d\tau, \quad \overline{(\Delta\hat{G})^2} = \int \psi(\mathbf{r})^* (\Delta\hat{G})^2 \psi(\mathbf{r}) d\tau$$

$$\Delta\hat{F} = \hat{F} - \overline{\hat{F}}, \quad \Delta\hat{G} = \hat{G} - \overline{\hat{G}}$$

第五章 微扰理论

5.1 非简并定态微扰理论

5.2 简并情况下的定态微扰理论

5.3 含时间的微扰

哈密顿算符写成两部分

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

第一部分 \hat{H}_0 是主要的，它比较大，而且可以精确求出它的本征函数和本征值，可以认为这一部分能量算符基本上反映了体系的主要特征。

第二部分 \hat{H}' 和第一部分相比，则是足够小，认为这一部分的作用只是稍微修正第一部分能量算符得到的结果，犹如对体系产生了一个微小的扰动。

受到微扰后的能量

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum'_m \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

受到微扰后波函数：

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \dots = \psi_n^{(0)} + \sum'_m \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \dots$$

式中：

$$\psi_n^{(1)} = \sum'_m \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}, \quad H'_{mn} = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

微扰的适用条件

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1, \quad (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)})$$

能量的一级修正

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

波函数的一级修正

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

微扰矩阵元 H'_{mn}

$$H'_{mn} = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

能量的二级修正

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

与时间有关的微扰理论

哈密顿算符显含时间 t

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

$\hat{H}'(t)$ 的存在使得体系能量可能发生变化，状态也会发生变化，因此不可能再保持在原先的定态 ϕ_k ，而是逐渐演化到其他状态，这个状态可能是 \hat{H}_0 的另一个本征态 ϕ_m ，也可能是所有本征态的叠加，这种状态的演变叫量子跃迁。

体系在微扰下由初态 ϕ_k 跃迁到末态 $\phi_m (m \neq k)$ 的概率，即跃迁概率

第七章 自旋与全同粒子

§ 7.1 电子自旋

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数

§ 8.1–8.2 全同粒子的特性

(1) 每个电子具有自旋，电子自旋角动量 \mathbf{S} 在任何方向上的投影值只能取两个数值

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

(2) 每个电子具有自旋磁矩 \mathbf{M}_s ，它和自旋角动量 \mathbf{S} 的关系为

$$\mathbf{M}_s = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S}$$

e 和 m_e 是电子电荷和质量

在量子力学中，力学量由算符表示，所以自旋也对应一个算符 $\hat{\mathbf{S}}$ ，叫自旋角动量算符，简称自旋算符，它的三个分量是 \hat{S}_x ， \hat{S}_y ， \hat{S}_z 。

自旋角动量算符满足的对易关系 $\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar \hat{\mathbf{S}}$

全同粒子：

质量、电荷、自旋等固有性质完全相同的微观粒子。

所有的电子是全同粒子；所有中子是全同粒子；
电子和中子不是全同粒子

全同性原理：

全同粒子系统中，粒子交换以后，并不会引起体系的物理状态的改变（不会有任何可观察到的物理效应）。

(1) : 自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的奇数倍的粒子, 遵从费米-狄拉克统计, 称为**费米子**, 如**电子、质子、中子** (自旋均为 $\frac{\hbar}{2}$)。

(2) : **光子** (自旋为1)、处于基态的氢原子 (自旋为0)、 α 粒子 (自旋为0) 或 \hbar 的整数倍的粒子, 遵从玻色-爱因斯坦统计, 称为**玻色子**。

原子核、原子等复合粒子的对称性决定于它所包含的费米子的数目是奇数还是偶数，若是奇数则复合粒子是费米子，若为偶数，则复合粒子是玻色子。

例如氢原子，包含一个质子、一个电子，即包含两个费米子，所以氢原子是玻色子。

泡利不相容原理：不可能有两个或两个以上的费米子处于同一个状态。