量 子 力 学

目 录

****

A 绪论

1 波粒二象性

Einstein 认为光是由具有能量 $h\nu$ 的光量子组成。光子的动量为 $p = h\nu/c$。

$$E = \hbar\omega, \qquad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{1}$$

受光具有波粒二象性的启发，L. de Broglie 认为实物粒子也具有波粒二象性。de Broglie 方程：

$$E = \hbar\omega, \qquad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{2}$$

干涉实验。

2 波函数的统计解释和态叠加原理

具体内容：波函数是一个概率幅，它给出量子系统各种可能测量值出现的概率。总概率为 1，即

$$\int |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d^3r = 1. \tag{3}$$

量子力学中，态叠加原理表述为：任何一个量子态都是其它的两个或者更多个量子态叠加的结果，而任何两个或者多个量子态的叠加产生一个新的量子态。注意，这里的叠加是指线性叠加。

测量会对被测系统产生影响，会改变系统的状态，即塌缩。

3 力学量的算符表示和期待值

量子力学与经典力学的另一个重要的区别是力学量用算符表示，而在经典力学中力学量是用一系列的数来表示的。在坐标空间中位置和动量算符的表示分别为

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla \qquad \text{和} \qquad \hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}, \tag{4}$$

这里，我们用字母上面加一个帽子表示算符。它们的期待值为

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r})(-i\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r})d^3r, \tag{5}$$

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})d^3r. \tag{6}$$

经典力学中的所有物理量都可以写成坐标和动量的函数，因此量子力学中物理量的算符表示也可以用 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 来表示，$\hat{F} = F(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})$，其期待值则写为

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r})\hat{F}\psi(\boldsymbol{r})d^3r. \tag{7}$$

例如，动能算符可以写为

$$\hat{T} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \tag{8}$$

4 Heisenberg 不确定关系

我们测量粒子位置会得到各种可能测量值，每个可能值都有一个由波函数决定的概率 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$，而期待值是测量结果的理论（加权）平均值。为了衡量测量结果之间的偏差我们可以定义如下的标准差，

$$\Delta x = \sqrt{\langle (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2}. \tag{9}$$

同样，对于动量我们有

$$\Delta p=\sqrt{\langle(\hat{p}-\langle\hat{p}\rangle)^2\rangle}=\sqrt{\langle\hat{p}^2\rangle-\langle\hat{p}\rangle^2}. \tag{10}$$

Heisenberg 不确定关系（或不确定性原理）的内容是，Δx 和 Δp 满足下面的关系

$$\Delta x\Delta p\geq\frac{\hbar}{2}. \tag{11}$$

例题：假设粒子由波函数 $\psi(x)=Ae^{ik_0x}e^{-x^2/2\Delta^2}$ 描述（即 Gaussian 波包），分别计算位置和动量的不确定度。

5 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t)]\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{12}$$

Schrödinger 方程（12）满足几率守恒条件，几率密度为

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{13}$$

方程（12）取复共轭，有

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\boldsymbol{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t)]\psi^*(\boldsymbol{r},t). \tag{14}$$

利用 $\psi^*\times(12)-\psi\times(14)$，我们有

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[(\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)]&=-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi^*(\boldsymbol{r},t)\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi(\boldsymbol{r},t)\nabla^2\psi^*(\boldsymbol{r},t)]\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot[\psi^*(\boldsymbol{r},t)\nabla\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi(\boldsymbol{r},t)\nabla\psi^*(\boldsymbol{r},t)]\\&=-i\hbar\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t).\end{aligned} \tag{15}$$

其中，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=-\frac{i\hbar}{2m}[\psi^*(\boldsymbol{r},t)\nabla\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi(\boldsymbol{r},t)\nabla\psi^*(\boldsymbol{r},t)] \tag{16}$$

是几率流密度。因此，几率密度和几率流密度满足如下方程，

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=0. \tag{17}$$

对于势与时间无关的情况，时间和空间坐标可以分离，

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t). \tag{18}$$

将方程（18）带入方程（12）并做变量分离，有

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt}=\frac{1}{\psi(\boldsymbol{r})}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})=E. \tag{19}$$

因此，我们有

$$f(t)=e^{-iEt/\hbar}, \tag{20}$$

并且得到定态 Schrödinger 方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}). \tag{21}$$

6 一维定态问题

6.1 无限深势井

考虑如下的一维势：

$$V(x)=\begin{cases}0, & -a/2\le x\le a/2;\\ \infty, & x<-a/2,\, x>a/2.\end{cases} \tag{22}$$

势井外，$\psi(x)=0$（在势井外发现粒子的概率为零）。势井内，$V=0$，定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x),\quad 即\quad \frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+k^2\psi(x)=0, \tag{23}$$

其中 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$，这里 $E\ge 0$。通解为

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, \tag{24}$$

其中 A 和 B 是任意常数。常数由边界条件确定。

$\psi(x)$ 的连续性要求

$$\psi(-a/2)=\psi(a/2)=0. \tag{25}$$

即

$$\begin{cases}Ae^{-ika/2}+Be^{ika/2}=0,\\ Ae^{ika/2}+Be^{-ika/2}=0.\end{cases} \tag{26}$$

方程存在非零解的条件为

$$\begin{vmatrix}e^{-ika/2} & e^{ika/2}\\ e^{ika/2} & e^{-ika/2}\end{vmatrix}=0, \tag{27}$$

可以解得 $ka=n\pi$，$n=0,\pm1,\pm2,\cdots$，因此，我们得到

$$\psi(x)=2iAe^{-i\frac{n\pi}{2}}\sin\frac{n\pi}{a}(x+\frac{a}{2}), \tag{28}$$

k 不能等于零，否则波函数为零，负值的 k 不给出任何新的东西，因此，

$$k = \frac{n\pi}{a}, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots. \tag{29}$$

根据归一化条件 $\int_{-a/2}^{a/2} |\psi(x)|^2 dx = 1$，我们有

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a}(x + \frac{a}{2}). \tag{30}$$

利用 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$，我们得到本征能量为

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \tag{31}$$

6.2 自由粒子

自由粒子，在空间各处都有 $V(x) = 0$。因此，定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \quad \text{或者} \quad \frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + k^2\psi(x) = 0, \tag{32}$$

其中 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$。因此，可以将波函数写为

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx}, \qquad (\text{或者用动量表示为}\psi_p(x) = Ae^{ipx/\hbar}) \tag{33}$$

$\psi_p(x)$ 也是动量算符 $\hat{p}$ 的本征函数，本征值为 p，即

$$\hat{p}\psi_p(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}Ae^{ipx/\hbar} = p\psi_p(x). \tag{34}$$

这个波函数有一个严重的问题，就是它不能归一化，原因是

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^*(x)\psi_k(x)dx \to \infty. \tag{35}$$

***** 利用 δ 函数表示归一化 *****

虽然平面波不能归一化，但是平面波也具有类似于归一化的性质。这时，我们要借助 δ 函数。我们先来介绍一下 δ 函数。δ 函数的定义为

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0; \\ 0, & x \neq x_0. \end{cases} \tag{36}$$

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx f(x)\delta(x - x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x)\delta(x - x_0) = f(x_0) \qquad (\varepsilon > 0). \tag{37}$$

δ 函数不是传统的函数，它只是描述了一种分布。可以利用一些传统函数的极限来近似 δ 函数。例如，

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x_0)}. \tag{38}$$

根据方程（38），如果我们将 $\psi_k(x)$ 写为

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}, \qquad \text{即 } A = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{39}$$

那么 $\psi_k(x)$ 具有利用 δ 函数表示的如下性质，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^*(x)\psi_{k'}(x)dx = \delta(k-k'). \tag{40}$$

***** 箱归一化 *****

先考虑粒子局限于 $[-L/2, L/2]$ 范围内运动，最后让 $L \to \infty$。采用周期性边界条件，即 $\psi(x)$ 有 $\psi(-L/2) = \psi(L/2)$，有

$$e^{-ipL/2\hbar} = e^{ipL/2\hbar}, \quad \text{即} \quad e^{ipL/\hbar} = 1. \tag{41}$$

因此，

$$pL/\hbar = 2n\pi, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \tag{42}$$

于是动量 p 的可能取值为

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} n, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \tag{43}$$

与 p_n 相应的归一化本征函数为

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{ip_n x}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi n x}{L}}. \tag{44}$$

这个本征函数是正交归一的，

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_m^*(x)\psi_n(x) = \delta_{mn}. \tag{45}$$

当 $L \to \infty$ 时，动量取值自然地过渡到连续值。

6.3 有限深方势井

考虑如下有限深方势井，

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & -a/2 \le x \le a/2; \\ 0, & \text{其它情况}. \end{cases} \tag{46}$$

其中 V_0 是正常数。有限深方势井既允许束缚态也允许散射态。

先来讨论束缚态（$E < 0$）。在 $x < -a/2$ 区域，定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x), \qquad \text{或者} \qquad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x), \tag{47}$$

其中 $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$ 是正实数。通解为

$$\psi(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}, \tag{48}$$

但是第一项在 $x \to -\infty$ 时发散，因此物理上允许的解为

$$\psi(x) = Be^{\kappa x}, \qquad (x < -a/2). \tag{49}$$

在 $-a/2 \leq x \leq a/2$ 区域内，$V(x) = -V_0$，则定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - V_0\psi(x) = E\psi(x), \qquad \text{或者} \qquad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\psi(x), \tag{50}$$

其中 $k = \sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar$。虽然对于束缚态 E 必须是负值，但是 E 必须大于 $-V_0$，因此 k 是正实数。因为束缚态具有确定的宇称，所以通解为

$$\psi(x) = C(e^{ikx} \pm e^{-ikx}), \qquad (-a/2 \leq x \leq a/2). \tag{51}$$

最后，在 $x > a$ 区域，势也等于零，因此通解为

$$\psi(x) = De^{-\kappa x} + Fe^{\kappa x}, \tag{52}$$

由于第二项在 $x \to +\infty$ 时发散，于是我们有

$$\psi(x) = De^{-\kappa x} = \pm Be^{-\kappa x}, \qquad (x > a/2). \tag{53}$$

上面的待定系数可以根据边界条件来确定。

根据边界条件：$\psi(x)$ 和 $d\psi(x)/dx$ 在 $-a/2$ 和 $a/2$ 处连续，确定解的具体形式。以偶宇称解为例，我们寻找如下形式的解，

$$\psi(x) = \begin{cases} Be^{\kappa x}, & x < -a/2; \\ C(e^{ikx} + e^{-ikx}), & -a/2 \leq x \leq a/2; \\ Be^{-\kappa x}, & x > a/2. \end{cases} \tag{54}$$

根据 $\psi(x)$ 在 $x = a/2$ 的连续性条件，我们有

$$Be^{-\kappa a/2} - 2C\cos(\frac{1}{2}ka) = 0, \tag{55}$$

而 $d\psi(x)/dx$ 的连续性条件给出

$$B\kappa e^{-\kappa a/2} - 2Ck\sin(\frac{1}{2}ka) = 0. \tag{56}$$

B 和 C 的非平庸解要求

$$\begin{vmatrix} e^{-\kappa a/2} & 2\cos(\frac{1}{2}ka) \\ \kappa e^{-\kappa a/2} & 2k\sin(\frac{1}{2}ka) \end{vmatrix} = 0. \tag{57}$$

我们可以解得

$$\kappa = k\tan(\frac{1}{2}ka). \tag{58}$$

因为 κ 和 k 都是 E 的函数，所以上式也是能量的公式。对于奇宇称解，我们有，

$$\kappa = -k\cot(\frac{1}{2}ka). \tag{59}$$

根据 κ 和 k 的定义，我们有

$$\kappa^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \tag{60}$$

将方程（60）带入到方程（58）和（59），我们可以得到 κ 和 k 的超越方程（图解法）。

对于散射态，$E > 0$。在势井左边 $V(x) = 0$ 范围内

$$\psi(x) = Ae^{i\kappa x} + Be^{-i\kappa x}, \qquad (x < -a/2), \tag{61}$$

其中 $\kappa = \sqrt{2mE}/\hbar$。在势井内 $V(x) = -V_0$ 范围内，

$$\psi(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}, \qquad (-a/2 \le x \le a/2). \tag{62}$$

其中 $k = \sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar$。在势井右边 $V(x) = 0$ 范围内，如果假定粒子流是从左边入射进来的，那么，

$$\psi(x) = Fe^{i\kappa x}, \qquad (x > a/2). \tag{63}$$

$-a/2$ 处 $\psi(x)$ 连续，

$$Ae^{-i\kappa a/2} + Be^{i\kappa a/2} = Ce^{-ika/2} + De^{ika/2}, \tag{64}$$

$-a/2$ 处 $d\psi(x)/dx$ 连续，

$$A\kappa e^{-i\kappa a/2} - B\kappa e^{i\kappa a/2} = Cke^{-ika/2} - Dke^{ika/2}, \tag{65}$$

$a/2$ 处 $\psi(x)$ 连续，

$$Ce^{ika/2} + De^{-ika/2} = Fe^{i\kappa a/2}, \tag{66}$$

$a/2$ 处 $d\psi(x)/dx$ 连续，

$$Cke^{ika/2} - Dke^{-ika/2} = F\kappa e^{i\kappa a/2}. \tag{67}$$

可以求得

$$B = i\frac{\sin(ka)}{2\kappa k}(k^2 - \kappa^2)F, \tag{68}$$

$$F = \frac{e^{-i\kappa a}A}{\cos(ka) - i\frac{\sin(ka)}{2\kappa k}(\kappa^2 + k^2)}. \tag{69}$$

透射系数定义为 $T = |j_t/j_i|$，其中 j_t 是透射流密度，j_i 是入射流密度。对于有限深方势井，我们有

$$\begin{aligned} T &= \frac{4\kappa^2 k^2}{4\kappa^2 k^2 + (\kappa^2 - k^2)^2 \sin^2(ka)} \\ &= \frac{4E(E+V_0)}{4E(E+V_0) + V_0^2 \sin^2(a\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar)}. \end{aligned} \tag{70}$$

反射系数定义为 $R = |j_r/j_i|$，其中 j_r 是反射流密度，我们可以求出

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2(a\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar)}{4E(E+V_0) + V_0^2 \sin^2(a\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar)}. \tag{71}$$

显然，$T + R = 1$。当正弦函数等于零时，$T = 1$，势井是完全透明的，即没有反射。这时，

$$\frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(E_n + V_0)} = n\pi, \tag{72}$$

其中 n 是任意整数。

6.4 方势垒

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & -a/2 \le x \le a/2; \\ 0, & \text{其它情况}. \end{cases} \tag{73}$$

对于 $E < V_0$ 的情况，假设入射波从左边入射，我们有

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a/2; \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}, & -a/2 \le x \le a/2; \\ Fe^{ikx}, & x > a/2. \end{cases} \tag{74}$$

这里，$k = \sqrt{2mE}/\hbar$，$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$。可以解得，反射系数为

$$R = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a + 4k^2\kappa^2}. \tag{75}$$

透射系数为

$$T = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a + 4k^2\kappa^2}, \tag{76}$$

6.5 Delta 函数势

考虑如下 δ 函数势，

$$V(x) = \gamma\delta(x), \tag{77}$$

其中，$\gamma > 0$ 表示势垒，$\gamma < 0$ 表示势井。定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \gamma\delta(x)\psi(x) = E\psi(x). \tag{78}$$

由于 $\delta(x)$ 在 $x = 0$ 处的奇点，波函数 $\psi(x)$ 的二阶导数不存在，因此一阶导数不连续。对方程（78）两边做积分 $\lim\limits_{\eta\to 0^+}\int_{-\eta}^{+\eta} dx$，有

$$\frac{d}{dx}\psi(0^+) - \frac{d}{dx}\psi(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{79}$$

这就是波函数的一阶导数的连接条件。

***** δ 势的散射 *****

我们现在考虑散射问题，即粒子能量 $E > 0$。在 $x \neq 0$ 区域中，方程（78）变为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + k^2\psi(x) = 0, \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{80}$$

考虑入射波从左边入射，我们可以将波函数写为

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0; \\ Ce^{ikx}, & x > 0. \end{cases} \tag{81}$$

根据 $x = 0$ 处的连接条件，我们有

$$\begin{cases} A + B = C, \\ A - B = C - \frac{2m\gamma C}{i\hbar^2 k}. \end{cases} \tag{82}$$

可以解得用 A 表示 B 和 C 为

$$\begin{cases} B = \frac{m\gamma}{i\hbar^2 k - m\gamma}A, \\ C = \frac{i\hbar^2 k}{i\hbar^2 k - m\gamma}A. \end{cases} \tag{83}$$

利用上面的关系，我们可以计算反射系数和透射系数。

$$\text{反射系数：}R = \frac{|j_r|}{|j_i|} = \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E + m\gamma^2}, \tag{84}$$

$$\text{透射系数：}T = \frac{|j_t|}{|j_i|} = \frac{2\hbar^2 E}{2\hbar^2 E + m\gamma^2}. \tag{85}$$

显然，$R + T = 1$，这是粒子数守恒的反应。

***** δ 势井中的束缚态 *****

下面讨论势井中的束缚态（$E < 0$）。在 $x \neq 0$ 区域中，方程（78）变为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) - \kappa^2\psi(x) = 0, \qquad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \tag{86}$$

方程的通解为

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}. \tag{87}$$

因为我们考虑的是束缚态，所以波函数应该具有下面的形式，

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\kappa x}, & x < 0; \\ Be^{-\kappa x}, & x > 0. \end{cases} \tag{88}$$

根据波函数在 $x = 0$ 处的连接条件，我们有

$$\begin{cases} A = B, \\ -\kappa B - \kappa A = -\frac{2m\gamma}{\hbar^2}A. \end{cases} \tag{89}$$

解得

$$\kappa = \frac{m\gamma}{\hbar^2}, \quad 即 \quad E = -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}. \tag{90}$$

根据

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx|\psi(x)|^2 = A^2(\int_0^{\infty} dxe^{-2\kappa x} + \int_{-\infty}^{0} dxe^{2\kappa x}) = \frac{A^2}{\kappa} = 1, \tag{91}$$

我们有归一化常数为 $A = \sqrt{\kappa} = \frac{\sqrt{m\gamma}}{\hbar}$。我们可以发现，$\delta$ 势井只有一个束缚态，而且这个束缚态是偶宇称。

B 形式理论

1 右矢、左矢和 Hilbert 空间

采用 Dirac 符号，用右矢（Ket）$|\alpha\rangle$ 来表示一个量子态，遵守如下的所有线性空间的条件。

（1）两个右矢可以相加：

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\gamma\rangle, \tag{92}$$

（2）加法满足交换律和结合律：

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle, \tag{93}$$

$$(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle = |\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle). \tag{94}$$

（3）存在一个空矢量 $|\text{null}\rangle$，满足

$$|\alpha\rangle + |\text{null}\rangle = |\alpha\rangle. \tag{95}$$

并且，每个右矢 $|\alpha\rangle$ 都有一个相反的右矢 $|\alpha'\rangle$，满足 $|\alpha\rangle + |\alpha'\rangle = |\text{null}\rangle$。

（4）如果我们对 $|\alpha\rangle$ 乘上一个复数 c，其结果 $c|\alpha\rangle$ 是另外一个右矢。如果 $c=0$，其结果将是一个空矢量。

（5）右矢和复数的乘法满足下列条件：

$$(cd)|\alpha\rangle = c(d|\alpha\rangle), \tag{96}$$

$$(c+d)|\alpha\rangle = c|\alpha\rangle + d|\alpha\rangle, \tag{97}$$

$$c(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = c|\alpha\rangle + c|\beta\rangle, \tag{98}$$

$$1|\alpha\rangle = |\alpha\rangle. \tag{99}$$

左矢（Bra）空间是右矢空间的一个对偶空间，

$$|\alpha\rangle \xleftrightarrow{\text{DC}} \langle\alpha|. \tag{100}$$

$c|\alpha\rangle$ 的左矢为 $c^*\langle\alpha|$。

内积，

$$\langle\beta|\alpha\rangle = (\langle\beta|)\cdot(|\alpha\rangle). \tag{101}$$

其结果是一个复数。

内积具有如下三个基本的性质。首先，

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^*. \tag{102}$$

据此，我们可以立即推论出 $\langle\alpha|\alpha\rangle$ 是实数。第二，

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0, \tag{103}$$

其中等号只有在 $|\alpha\rangle$ 是空矢量的时候成立。第三，

$$\langle\gamma|\cdot(c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle) = c_\alpha\langle\gamma|\alpha\rangle + c_\beta\langle\gamma|\beta\rangle. \tag{104}$$

通过内积，可以定义态矢量的模，

$$\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}. \tag{105}$$

我们要求右矢空间包含所研究系统的所有量子态。因此，这个内积空间在模 $\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}$ 下是完备的，于是我们称这个右矢空间为 Hilbert 空间。相应地，左矢空间也是一个 Hilbert 空间。

2 线性算符和可观测量

2.1 线性算符的定义和运算规则

满足下面两个条件的算符 $\hat{A}$ 称为线性算符：

$$\hat{A}(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = \hat{A}|\alpha\rangle + \hat{A}|\beta\rangle, \tag{106}$$

$$\hat{A}(c|\alpha\rangle) = c\hat{A}|\alpha\rangle. \tag{107}$$

算符 $\hat{A}$ 总是从左边作用到右矢上，其结果为另一个右矢。

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对于任意右矢 $|\alpha\rangle$ 都有

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \hat{B}|\alpha\rangle, \tag{108}$$

则 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 相等，即 $\hat{A} = \hat{B}$。

算符总是从右边作用到左矢上，

$$(\langle\alpha|)\hat{A} = \langle\alpha|\hat{A}, \tag{109}$$

其结果为另一个左矢。定义 $\hat{A}^\dagger$ 满足

$$\hat{A}|\alpha\rangle \xleftrightarrow{\text{DC}} \langle\alpha|\hat{A}^\dagger, \tag{110}$$

同时定义下面的运算规则，

$$(\hat{A}|\alpha\rangle)^\dagger = |\alpha\rangle^\dagger\hat{A}^\dagger = \langle\alpha|\hat{A}^\dagger, \tag{111}$$

其中态矢量的 Hermite 共轭的一般性定义为

$$(c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle)^\dagger = c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta|. \tag{112}$$

算符 $\hat{A}^\dagger$ 称为 $\hat{A}$ 的 Hermite 共轭算符。如果 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, 算符 $\hat{A}$ 称为 Hermitian 算符。

算符有三种基本的运算：加法、数乘和乘法。

（1）两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的加法 $\hat{A} + \hat{B}$ 定义为

$$(\hat{A} + \hat{B})|\alpha\rangle = \hat{A}|\alpha\rangle + \hat{B}|\alpha\rangle \tag{113}$$

其中 $|\alpha\rangle$ 为任意态矢量。算符相加满足交换律和结合律。

（2）复数 c 与算符 $\hat{A}$ 的数乘 $c\hat{A}$ 定义为

$$(c\hat{A})|\alpha\rangle = c\hat{A}|\alpha\rangle. \tag{114}$$

根据方程（111）和（112），我们有

$$(c_a\hat{A} + c_b\hat{B})^\dagger = c_a^*\hat{A}^\dagger + c_b^*\hat{B}^\dagger. \tag{115}$$

（3）两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的乘法 $\hat{A}\hat{B}$ 定义为

$$(\hat{A}\hat{B})|\alpha\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\alpha\rangle). \tag{116}$$

乘法不满足交换律，

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}. \tag{117}$$

但是满足结合律

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{B}\hat{C}. \tag{118}$$

而且，

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger. \tag{119}$$

结合律是右矢、左矢和算符之间乘法的普遍性质。考虑右矢和左矢的另外一种乘积，$|\alpha\rangle\langle\beta|$，我们称其为外积。我们将其与任意一个右矢 $|\gamma\rangle$ 相乘，

$$(|\alpha\rangle\langle\beta|)|\gamma\rangle. \tag{120}$$

根据结合律公理，我们有

$$|\alpha\rangle(\langle\beta|\gamma\rangle), \tag{121}$$

其中 $\langle\beta|\gamma\rangle$ 是一个数。因此，外积作用到一个右矢上得到另一个右矢，所以 $|\alpha\rangle\langle\beta|$ 可以被看作一个算符，而且

$$(|\alpha\rangle\langle\beta|)^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha|. \tag{122}$$

$\hat{P}_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|$ 称为投影算符，它可以将任意的 $|\gamma\rangle$ 投影到 $|\alpha\rangle$ 上，投影系数为 $\langle\alpha|\gamma\rangle$。对于 Hermite 算符 $\hat{A}$，我们有

$$\langle\alpha|\hat{A}|\beta\rangle = \langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle^*. \tag{123}$$

2.2 Hermite 算符的本征值和本征矢量

在量子力学中，我们经常需要研究如下的线性算符的本征方程，

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \tag{124}$$

其中 $\hat{A}$ 是线性算符，α 是一个数。

定理： Hermite 算符的本征值都是实数，对应于不同本征值的本征矢量相互正交。

如果一个算符同时有几个（不同的）本征矢量对应同一个本征值（我们其为简并），一般来讲，这些本征矢量不一定必须保持正交。但是，我们很容易实现它们之间的正交化，例如，Gram–Schmidt 正交化方法。

考虑一个解析函数 $f(z)$，它的级数展开为

$$f(z) = \sum_n f_n z^n. \tag{125}$$

于是，Hermite 算符 $\hat{A}$ 的函数 $f(\hat{A})$ 定义为

$$f(\hat{A}) = \sum_n f_n \hat{A}^n, \tag{126}$$

并且 $f(\hat{A})$ 满足

$$f(\hat{A})|\alpha\rangle = f(\alpha)|\alpha\rangle \tag{127}$$

其中 $|\alpha\rangle$ 是相应于本征值 α 的本征矢量。上述定义的条件是 $\hat{A}$ 的谱半径不大于 $f(z)$ 的级数的收敛半径。

2.3 测量和可观测量

量子力学关于测量理论的假设：**如果一个系统处在力学量 $\hat{A}$ 的本征态，则对 $\hat{A}$ 的测量一定给出确定的值，其值为该本征态对应的本征值。相反的，如果对一个系统的某个量子态做 $\hat{A}$ 的测量一定给出确定的值，那么该量子态为 $\hat{A}$ 的本征态，该测量值为相应的本征值**。这一假设限制了力学量算符的具体形式，即力学量的可能测量值必须为算符的本征值，同时给出了力学量算符本征值的物理意义。

对任意一个系统，力学量 $\hat{A}$ 的任何一次测量结果一定是它的某个本征值（相反地，每个本征值都是它的可能测量结果），测量后系统坍缩到该本征值所对应的本征态。这也意味着系统原来的状态依赖于该本征态。如果原来的状态是任意态，那么任何态都依赖于 $\hat{A}$ 的本征态。于是，$\hat{A}$ 的所有本征态形成一个完备集。

因为 $\hat{A}$ 的本征态形成一个完备集，所以任意态 $|\alpha\rangle$ 可以用 $\hat{A}$ 的本征态展开，

$$|\alpha\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle, \tag{128}$$

其中 $|n\rangle$ 代表 $\hat{A}$ 的对应于本征值 a_n 的本征态。考虑到本征态的正交性，我们有

$$\phi_n = \langle n|\alpha\rangle. \tag{129}$$

它的物理解释是，如果测量力学量 $\hat{A}$，那么得到 a_n（即塌缩到 $|n\rangle$）的几率为

$$P_n = |\langle n|\alpha\rangle|^2. \tag{130}$$

利用方程（129），可以将方程（128）写为

$$|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\alpha\rangle. \tag{131}$$

因此，态矢量的完备性条件可以写为

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1. \tag{132}$$

如果力学量 $\hat{A}$ 除了离散本征值外还有连续本征值，那么完备性条件可以写为

$$\sum_n |n\rangle\langle n| + \int dr|r\rangle\langle r| = 1, \tag{133}$$

其中 r 代表连续本征值。

期待值的定义为

$$\langle\hat{A}\rangle_\alpha = \langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle. \tag{134}$$

$\hat{A}$ 的所有本征值都是可能测量值，而期待值是测量值的理论平均值，因为利用 $\sum\limits_n |n\rangle\langle n| = 1$ 我们可以将期待值写为

$$\langle\hat{A}\rangle_\alpha = \sum_{n,n'}\langle\alpha|n'\rangle\langle n'|\hat{A}|n\rangle\langle n|\alpha\rangle = \sum_n a_n \underbrace{|\langle n|\alpha\rangle|^2}_{\text{几率}}. \tag{135}$$

共同本征态的概念，一个态 $|\alpha\rangle$ 可以同时是两个可观测量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的本征态，即

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle, \qquad \hat{B}|\alpha\rangle = b|\alpha\rangle. \tag{136}$$

因为，

$$\hat{A}\hat{B}|\alpha\rangle = \hat{A}b|\alpha\rangle = ab|\alpha\rangle = \hat{B}a|\alpha\rangle = \hat{B}\hat{A}|\alpha\rangle \quad \Rightarrow \quad (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\alpha\rangle = 0. \tag{137}$$

所以，

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}. \tag{138}$$

方程（138）确定的 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的关系称为可对易。这意味着如果两个力学量算符可对易，$|\alpha\rangle$ 就是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征态。

因为物理量的测量值都是实数，所以可观测量都是 Hermite 算符。

2.4 不确定关系

通常算符之间不满足对易关系，所以不能同时精确测量。定义两个算符的对易子，

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \tag{139}$$

给定可观测量 $\hat{A}$，定义一个算符

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle_\alpha, \tag{140}$$

$(\Delta\hat{A})^2$ 的期待值代表 $\hat{A}$ 的测量值的涨落，

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle_\alpha = \langle\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle\hat{A}\rangle_\alpha + \langle\hat{A}\rangle_\alpha^2\rangle_\alpha = \langle\hat{A}^2\rangle_\alpha - \langle\hat{A}\rangle_\alpha^2, \tag{141}$$

这也被称为方差。显然，如果我们所考虑的态是 $\hat{A}$ 的本征态，则方差等于零。

引理： Schwarz 不等式

$$\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle \geq |\langle\alpha|\beta\rangle|^2. \tag{142}$$

这个结果类似于是空间中的 $|\boldsymbol{a}|^2|\boldsymbol{b}|^2 \geq |\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}|^2$。

对两个右矢 $\Delta\hat{A}|\alpha\rangle$ 和 $\Delta\hat{B}|\alpha\rangle$ 应用上面的引理有

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle_\alpha\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle_\alpha \geq |\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle_\alpha|^2, \tag{143}$$

注意，这里我们利用了 $\Delta\hat{A}$ 和 $\Delta\hat{B}$ 是 Hermite 算符。很容易证明如下关系，

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} = \frac{1}{2}[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}, \tag{144}$$

其中，$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$，$\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}$ 是反对易子，其定义为

$$\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\} = \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} + \Delta\hat{B}\Delta\hat{A}. \tag{145}$$

对于 Hermite 算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，我们有

$$([\hat{A}, \hat{B}])^\dagger = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}], \tag{146}$$

$$(\{\hat{A}, \hat{B}\})^\dagger = (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{A}, \hat{B}\}. \tag{147}$$

因此，$\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle_\alpha$ 是纯虚数，而 $\langle\{\hat{A}, \hat{B}\}\rangle_\alpha$ 是纯实数。于是，我们有

$$|\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle_\alpha|^2 = \frac{1}{4}|\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle_\alpha|^2 + \frac{1}{4}|\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle_\alpha|^2. \tag{148}$$

将方程（143）中的 $|\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle_\alpha|^2$ 用方程 (148) 代替，我们有

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle_\alpha\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle_\alpha \geq \frac{1}{4}|\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle_\alpha|^2 + \frac{1}{4}|\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle_\alpha|^2. \tag{149}$$

这就是量子力学的不确定关系。它表明了一对可观测量被同时测量时的精度极限。

3 量子化条件

在经典力学中，正则坐标和正则动量满足基本的 Poisson 括号关系：

$$\{q_\alpha, q_\beta\} = 0, \qquad \{p_\alpha, p_\beta\} = 0, \qquad \{q_\alpha, p_\beta\} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{150}$$

正则量子化条件为

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{q}_\beta] = 0, \qquad [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0, \qquad [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}, \tag{151}$$

其中 α 和 β 代表不同的分量。

根据对易子的定义，我们有如下关系：

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \tag{152}$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}], \tag{153}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}, \tag{154}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}. \tag{155}$$

利用这些关系以及基本对易关系（151），我们可以得到任意两个力学量算符的对易关系。例如，角动量定义为

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}}, \tag{156}$$

它的三个分量为

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \qquad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \qquad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \tag{157}$$

我们很容易证明

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \qquad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \tag{158}$$

4 表象和表象变换

4.1 态矢量的表示

选择可观测量 $\hat{A}$ 的本征态 $\{|n\rangle\}$ 作为 Hilbert 空间的基矢，可以将任意态矢量 $|\psi\rangle$ 表示为这组态矢量的线性组合，

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle, \tag{159}$$

其中 $\psi_n = \langle n|\psi\rangle$ 是展开系数。可以将态矢量表示为

$$|\psi\rangle = (|1\rangle, |2\rangle, \cdots, |N\rangle) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}, \tag{160}$$

假定两个表象 $\hat{A}$ 和 $\hat{A}'$，基矢分别为 $\{|n\rangle\}$ 和 $\{|n'\rangle\}$。我们可以在基矢 $\{|n\rangle\}$ 下将 $|n'\rangle$ 中的每一个矢量表示为

$$|n'\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|n'\rangle. \tag{161}$$

于是，我们得到下面的变换关系，

$$(|1'\rangle, |2'\rangle, \cdots, |N'\rangle) = (|1\rangle, |2\rangle, \cdots, |N\rangle) \begin{pmatrix} \langle 1|1'\rangle & \langle 1|2'\rangle & \cdots & \langle 1|N'\rangle \\ \langle 2|1'\rangle & \langle 2|2'\rangle & \cdots & \langle 2|N'\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle N|1'\rangle & \langle N|2'\rangle & \cdots & \langle N|N'\rangle \end{pmatrix}. \tag{162}$$

因此，两个表象之间的变换矩阵为

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \langle 1|1'\rangle & \langle 1|2'\rangle & \cdots & \langle 1|N'\rangle \\ \langle 2|1'\rangle & \langle 2|2'\rangle & \cdots & \langle 2|N'\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle N|1'\rangle & \langle N|2'\rangle & \cdots & \langle N|N'\rangle \end{pmatrix}. \tag{163}$$

U 是一个幺正矩阵，

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1. \tag{164}$$

对任意一个态矢量 $|\psi\rangle$，我们有

$$(|1\rangle, |2\rangle, \cdots, |N\rangle) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} = (|1\rangle, |2\rangle, \cdots, |N\rangle)\, \hat{U} \begin{pmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \\ \vdots \\ \psi'_N \end{pmatrix}. \tag{165}$$

于是，

$$\begin{pmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \\ \vdots \\ \psi'_N \end{pmatrix} = \hat{U}^\dagger \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}. \tag{166}$$

在给定一组基后，右矢 $|\psi\rangle$ 和左矢 $\langle\psi|$ 分别表示为

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}, \qquad \langle\psi| = (\psi_1^*, \psi_2^*, \cdots, \psi_N^*). \tag{167}$$

两个态矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的内积，

$$\langle\psi|\phi\rangle = (\psi_1^*, \psi_2^*, \cdots, \psi_N^*)\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \vdots\\ \phi_N\end{pmatrix} = \sum_n \psi_n^*\phi_n.$$

4.2 算符的表示

考虑算符 $\hat{F}$ 对任意态矢量 $|\psi\rangle$ 的作用，

$$|\phi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle. \tag{168}$$

这个结果在 $\hat{A}$ 表象下的表示为

$$\langle m|\phi\rangle = \langle m|\hat{F}|\psi\rangle. \tag{169}$$

利用 $\sum\limits_n |n\rangle\langle n| = 1$，我们有

$$\langle m|\phi\rangle = \sum_n \langle m|\hat{F}|n\rangle\langle n|\psi\rangle, \quad \Rightarrow \quad \phi_m = \sum_n F_{mn}\psi_n. \tag{170}$$

于是，$\hat{F}$ 在基矢 $\{|n\rangle\}$ 下的矩阵表示为

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} \langle 1|\hat{F}|1\rangle & \langle 1|\hat{F}|2\rangle & \cdots & \langle 1|\hat{F}|N\rangle \\ \langle 2|\hat{F}|1\rangle & \langle 2|\hat{F}|1\rangle & \cdots & \langle 2|\hat{F}|N\rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \langle N|\hat{F}|1\rangle & \langle N|\hat{F}|2\rangle & \cdots & \langle N|\hat{F}|N\rangle \end{pmatrix}. \tag{171}$$

算符 $\hat{F}$ 在两个表象下的矩阵表示之间的变换关系为

$$\hat{F}' = \hat{U}^\dagger\hat{F}\hat{U}. \tag{172}$$

我们可以定义算符的另外两种运算：复共轭（F^*）和转置（F^{T}）。它们分别对应于矩阵的复共轭和转置。而算符的 Hermite 共轭可以表示为

$$\hat{F}^\dagger = (\hat{F}^*)^{\mathrm{T}} = (\hat{F}^{\mathrm{T}})^*. \tag{173}$$

例题： 考虑一个 2 维 Hilbert 空间，其两个正交归一的基矢为 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$。定义在这个 Hilbert 空间的两个算符为

$$\hat{A} = \frac{1}{2}(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|), \qquad \hat{B} = \frac{i}{2}(|1\rangle\langle 2| - |2\rangle\langle 1|).$$

（1）证明 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是厄米算符。

（2）求在 $\hat{B}$ 表象中 $\hat{A}$ 的表示。

4.3 坐标和动量表象

将坐标算符 $\hat{x}$ 的本征态标记为 $|x\rangle$，其本征方程为

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \tag{174}$$

本征态 $|x'\rangle$ 在 x 表象的表示为

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'). \tag{175}$$

坐标算符 $\hat{x}$ 在 x 表象下的表示为

$$\langle x|\hat{x}|x'\rangle = x\delta(x - x'). \tag{176}$$

任意态矢量 $|\psi\rangle$ 在 x 表象下的表示为

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \tag{177}$$

这就是我们介绍过的波函数。

我们引入一个辅助的线性算符 $\hat{\alpha}$，

$$\langle x|\hat{\alpha}|\psi\rangle = \frac{\partial}{\partial x}\psi(x), \tag{178}$$

于是，我们有

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{\alpha}\hat{x}|\psi\rangle &= \frac{\partial}{\partial x}\langle x|\hat{x}|\psi\rangle = \frac{\partial}{\partial x}[x\langle x|\psi\rangle] = x\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle + \langle x|\psi\rangle \\ &= \langle x|\hat{x}\hat{\alpha}|\psi\rangle + \langle x|\psi\rangle.\end{aligned} \tag{179}$$

因为 $|x\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 任意，所以

$$\hat{\alpha}\hat{x} = \hat{x}\hat{\alpha} + 1 \qquad \Rightarrow \qquad [\hat{x}, \hat{\alpha}] = -1. \tag{180}$$

比较方程（180）与 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 的对易关系 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$，我们可以将 $\hat{p}_x$ 写为

$$\hat{p}_x = -i\hbar\hat{\alpha}. \tag{181}$$

对于任意的 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$，我们有

$$\begin{aligned}\langle\phi|\hat{\alpha}|\psi\rangle &= \int\langle\phi|x\rangle\langle x|\hat{\alpha}|\psi\rangle dx = \int\langle\phi|x\rangle\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle dx \\ &= \langle\phi|x\rangle\langle x|\psi\rangle|_{-\infty}^{\infty} - \int\langle x|\psi\rangle\frac{\partial}{\partial x}\langle\phi|x\rangle dx = -\int\langle x|\psi\rangle\frac{\partial}{\partial x}\langle\phi|x\rangle dx \\ &= -\int\langle\psi|x\rangle^*(\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\phi\rangle)^* dx = -\int\langle\psi|x\rangle^*\langle x|\hat{\alpha}|\phi\rangle^* dx \\ &= -(\int\langle\psi|x\rangle\langle x|\hat{\alpha}|\phi\rangle dx)^* = -\langle\psi|\hat{\alpha}|\phi\rangle^* = -\langle\phi|\hat{\alpha}^\dagger|\psi\rangle,\end{aligned} \tag{182}$$

因此，$\hat{\alpha} = -\hat{\alpha}^\dagger$。于是，我们可以得到动量算符 $\hat{p}_x$ 在坐标表象的表示，

$$\langle x|\hat{p}_x|x'\rangle = -i\hbar\langle x|\hat{\alpha}|x'\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x'). \tag{183}$$

$\hat{p}_x$ 的本征方程为

$$\hat{p}_x|\psi\rangle = p_x|\psi\rangle. \tag{184}$$

在 x 表象，

$$\langle x|\hat{p}_x|\psi\rangle = \langle x|p_x|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad -i\hbar\frac{d}{dx}\langle x|\psi\rangle = p_x\langle x|\psi\rangle. \tag{185}$$

这个微分方程的解为 $\langle x|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_x x/\hbar}$。

在动量表象下，

$$\begin{aligned}\langle p_x|\hat{x}|p_x'\rangle &= \int dxdx'\langle p_x|x\rangle x\delta(x-x')\langle x'|p_x'\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dxe^{-ip_x x/\hbar}xe^{ip_x' x/\hbar}.\end{aligned} \tag{186}$$

利用关系 $e^{-ip_x x/\hbar}x = i\hbar\frac{d}{dp_x}e^{-ip_x x/\hbar}$，

$$\begin{aligned}\langle p_x|\hat{x}|p_x'\rangle &= \frac{i}{2\pi}\int dx\frac{d}{dp_x}e^{-ip_x x/\hbar}e^{ip_x' x/\hbar} = \frac{i}{2\pi}\frac{d}{dp_x}[\int dxe^{-ip_x x/\hbar}e^{ip_x' x/\hbar}] \\ &= i\hbar\frac{d}{dp_x}\delta(p_x-p_x').\end{aligned} \tag{187}$$

动量算符 $\hat{p}_x$ 的表示，

$$\langle p_x|\hat{p}_x|p_x'\rangle = p_x\delta(p_x-p_x') \tag{188}$$

$\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 的本征函数分别为

$$\langle p_x|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ip_x x/\hbar}, \qquad \langle p_x|p_x'\rangle = \delta(p_x-p_x'). \tag{189}$$

推广到三维：

坐标表象	动量表象
$\langle \boldsymbol{r}\|\hat{\boldsymbol{r}}\|\boldsymbol{r}'\rangle = \boldsymbol{r}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$	$\langle \boldsymbol{p}\|\hat{\boldsymbol{r}}\|\boldsymbol{p}'\rangle = i\hbar\nabla\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$
$\langle \boldsymbol{r}\|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$	$\langle \boldsymbol{p}\|\boldsymbol{r}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$
$\langle \boldsymbol{r}\|\hat{\boldsymbol{p}}\|\boldsymbol{r}'\rangle = -i\hbar\nabla\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$	$\langle \boldsymbol{p}\|\hat{\boldsymbol{p}}\|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$
$\langle \boldsymbol{r}\|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$	$\langle \boldsymbol{p}\|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$

5 运动方程

只要系统不被干扰，因果律是成立的，系统从一个时刻的状态到下一时刻状态的演化通过运动方程支配。定义一个时间演化算符 $\hat{U}$，它将不同时刻的两个量子态联系起来，即

$$|\psi(t')\rangle = \hat{U}(t',t)|\psi(t)\rangle. \tag{190}$$

显然 $\hat{U}(t,t)=1$。态叠加原理在整个运动时间内都适用，

$$|\gamma(t)\rangle = c_1|\alpha(t)\rangle + c_2|\beta(t)\rangle, \tag{191}$$

$$|\gamma(t')\rangle = c_1|\alpha(t')\rangle + c_2|\beta(t')\rangle. \tag{192}$$

因此，$\hat{U}(t',t)$ 是线性算符。在任何时刻量子态都是归一化的，因此，

$$\langle\psi(t)|\hat{U}^\dagger(t',t)\hat{U}(t',t)|\psi(t)\rangle = 1. \tag{193}$$

所以，$\hat{U}(t',t)$ 是幺正算符。考虑一个无穷小的时间间隔 δt，

$$\hat{U}(t+\delta t,t) = 1 + \delta t\hat{\alpha}(t), \tag{194}$$

其中 $\hat{\alpha}(t)$ 是线性算符。因为 $\hat{U}$ 是幺正算符，所以

$$[1+\delta t\hat{\alpha}^\dagger(t)][1+\delta t\hat{\alpha}(t)] = 1, \tag{195}$$

$$\delta t[\hat{\alpha}^\dagger(t)+\hat{\alpha}(t)] = 0 \qquad \text{（忽略 } \delta^2 t \text{ 项）}. \tag{196}$$

因此，$\hat{\alpha}(t)$ 是一个纯虚数算符。利用 $\hat{U}$ 的性质，我们有如下关系，

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle &= \lim_{\delta t\to 0}\frac{|\psi(t+\delta t)\rangle - |\psi(t)\rangle}{\delta t}\\ &= \lim_{\delta t\to 0}\frac{\hat{U}(t+\delta t,t)-1}{\delta t}|\psi(t)\rangle = \hat{\alpha}(t)|\psi(t)\rangle.\end{aligned} \tag{197}$$

如果方程两边都乘以 $i\hbar$，则算符 $i\hbar\hat{\alpha}(t)$ 是 Hermite 算符并且具有能量量纲。因此，算符 $i\hbar\hat{\alpha}(t)$ 的一个自然的选择就是 Hamiltonian 算符 $\hat{H}(t)$。所以，我们有如下的运动方程，即 Schrödinger 方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{198}$$

在一个给定的表象下，Schrödinger 方程可以写成矩阵形式，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} c_1(t)\\ c_2(t)\\ \vdots\\ c_n(t)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n}\\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n}\\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots\\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1(t)\\ c_2(t)\\ \vdots\\ c_n(t)\end{pmatrix}, \tag{199}$$

其中 $H_{ij}=\langle i|\hat{H}|j\rangle$。如果 Hamiltonian 是对角的，那么运动方程会很简单，例如在连续表象中如果 $\langle \boldsymbol{r}|\hat{H}|\boldsymbol{r}'\rangle = H(\boldsymbol{r},t)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=H(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t). \tag{200}$$

***** 定态 *****

不含时 Hamiltonian 的本征态（即能量本征态）也称为定态，在定态下，所有不含时的可观测量的期待值和可测量值的几率分布不随时间变化。

例题： 考虑一个 Hilbert 空间为三维的系统。选择基矢组 $\{|1\rangle,|2\rangle,|3\rangle\}$，系统的 Hamiltonian $\hat{H}$ 以及另外两个力学量算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别为

$$\hat{H}=\hbar\omega\begin{pmatrix}1&0&0\\0&2&0\\0&0&2\end{pmatrix},\quad \hat{A}=a\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\quad \hat{B}=b\begin{pmatrix}0&1&1\\1&1&0\\1&0&1\end{pmatrix}.$$

假定 $t=0$ 时刻系统的状态为 $|\psi(0)\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle+\frac{1}{2}|2\rangle+\frac{1}{2}|3\rangle$。

（1）计算 $t=0$ 时刻 $\Delta H=\sqrt{\langle\hat{H}^2\rangle-\langle\hat{H}\rangle^2}$；

（2）求 $t=0$ 时刻 $\hat{A}$ 的可能测量值、相应概率以及测量后的状态；

（3）证明 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易，并求出它们的共同本征态；

（4）求在 $(\hat{A},\hat{B})$ 表象下 $\hat{H}$ 的表示；

（5）计算任意时刻 $\hat{B}$ 的期待值 $\langle\hat{B}\rangle(t)$。

C　基本应用一

1　一维谐振子

一维谐振子的 Hamiltoian 为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2, \tag{201}$$

定义如下的算符，

$$\hat{a}=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(i\hat{p}+m\omega\hat{q}), \tag{202}$$

$$\hat{a}^\dagger=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(-i\hat{p}+m\omega\hat{q}). \tag{203}$$

它们满足

$$[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=1. \tag{204}$$

根据 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^\dagger$ 的定义，有

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \tag{205}$$

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}). \tag{206}$$

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}). \tag{207}$$

$$[\hat{a}, \hat{H}] = \hbar\omega\hat{a}, \tag{208}$$

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{H}] = -\hbar\omega\hat{a}^\dagger. \tag{209}$$

假定 $|\lambda\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的一个本征态，相应的本征值为 $\lambda\hbar\omega$，

$$\hat{H}|\lambda\rangle = \lambda\hbar\omega|\lambda\rangle. \tag{210}$$

$$\hbar\omega\langle\lambda|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\lambda\rangle = \langle\lambda|\hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega|\lambda\rangle = (\lambda - \frac{1}{2})\hbar\omega. \tag{211}$$

$$\langle\lambda|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\lambda\rangle \geq 0, \tag{212}$$

因此

$$\lambda \geq \frac{1}{2}. \tag{213}$$

根据方程（208）和（209），

$$\hat{H}\hat{a}|\lambda\rangle = (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})|\lambda\rangle = (\lambda - 1)\hbar\omega\hat{a}|\lambda\rangle, \tag{214}$$

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle = (\hat{a}^\dagger\hat{H} - \hbar\omega\hat{a}^\dagger)|\lambda\rangle = (\lambda + 1)\hbar\omega\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle. \tag{215}$$

由方程 (214) 可知，如果 $\hat{a}|\lambda\rangle \neq 0$，则 $\hat{a}|\lambda\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的对应于本征值 $(\lambda-1)\hbar\omega$ 的本征态。重复操作，可以得到本征值序列：$\hbar\omega\{\lambda, \lambda-1, \lambda-2, \cdots\}$，最小值为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$。因此，$\hat{H}$ 的本征值为

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \cdots. \tag{216}$$

通过前面的讨论，我们有

$$\hat{a}|n\rangle = c|n-1\rangle, \tag{217}$$

$$\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = |c|^2. \tag{218}$$

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \tag{219}$$

我们得到

$$\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n. \tag{220}$$

因此，

$$|c|^2 = n. \tag{221}$$

取 c 为正实数，我们有

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \tag{222}$$

类似地，

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \tag{223}$$

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle, \tag{224}$$

$$(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle, \tag{225}$$

在坐标表象中，

$$\langle x|\hat{a}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\langle x|i\hat{p} + m\omega\hat{x}|0\rangle = 0. \tag{226}$$

将 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 的表示代入，

$$(\frac{d}{dx} + \beta^2 x)\langle x|0\rangle = 0, \tag{227}$$

其中 $\beta = \sqrt{m\omega/\hbar}$。这个微分方程的解为

$$\langle x|0\rangle = C\exp(-\frac{1}{2}\beta^2x^2), \tag{228}$$

利用

$$\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2)dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \tag{229}$$

我们有

$$C = (\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})^{1/2}. \tag{230}$$

因此，归一化的基态波函数为

$$\psi_0(x) = \langle x|0\rangle = (\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\beta^2x^2). \tag{231}$$

产生算符 $\hat{a}^\dagger$ 在坐标表象下可以写为

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\frac{1}{\beta}\frac{d}{dx} + \beta x). \tag{232}$$

因此，第 n 个能量本征波函数为

$$\begin{aligned}\psi_n(x) = \langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}}(\frac{1}{\sqrt{2}})^n(-\frac{1}{\beta}\frac{d}{dx} + \beta x)^n\langle x|0\rangle \\ &= (\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})^{1/2}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}(-\frac{1}{\beta}\frac{d}{dx} + \beta x)^n\exp(-\frac{1}{2}\beta^2x^2) \\ &= (\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})^{1/2}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\beta x)\exp(-\frac{1}{2}\beta^2x^2),\end{aligned} \tag{233}$$

其中 H_n 是 Hermite 多项式，其定义为

$$H_n(x)\exp(-\frac{1}{2}x^2) = (-\frac{d}{dx} + x)^n \exp(-\frac{1}{2}x^2). \tag{234}$$

Hermite 多项式满足正交关系

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x)H_n(x)e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi}2^n n!\delta_{mn}, \tag{235}$$

具有下面的递推关系：

$$\begin{cases} \frac{dH_n(x)}{dx} = 2nH_{n-1}(x); \\ 2xH_n(x) - \frac{dH_n(x)}{dx} = H_{n+1}(x). \end{cases} \tag{236}$$

例题： 在 $t=0$ 时刻，一个谐振子处在如下的 $n=1$（第一激发态）和 $n=2$（第二激发态）的叠加态

$$|\psi\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|1\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|2\rangle.$$

求期待值 $\langle\hat{x}\rangle$ 和 $\langle\hat{x}^2\rangle$ 随时间的变化。

2 角动量

一个粒子的角动量由下式给出，

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}}. \tag{237}$$

角动量的三个分量之间满足如下关系，

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \qquad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \tag{238}$$

我们用 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 来表示总角动量（平方），定义为

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \tag{239}$$

$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 都对易，

$$[\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_x] = 0, \qquad [\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_y] = 0, \qquad [\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \tag{240}$$

因此，我们选择力学量完全集为 $(\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_z)$，

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2|\lambda\rangle = \mu|\lambda\rangle, \quad \hat{L}_z|\lambda\rangle = \nu|\lambda\rangle. \tag{241}$$

定义两个算符，

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y. \tag{242}$$

它们满足

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \tag{243}$$

$$[\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_\pm] = 0. \tag{244}$$

根据方程（244），我们有

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2(\hat{L}_\pm|\lambda\rangle) = \hat{L}_\pm(\hat{\boldsymbol{L}}^2|\lambda\rangle) = \mu\hat{L}_\pm|\lambda\rangle. \tag{245}$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm|\lambda\rangle) = \pm\hbar\hat{L}_\pm|\lambda\rangle + \hat{L}_\pm\hat{L}_z|\lambda\rangle = (\nu\pm\hbar)(\hat{L}_\pm|\lambda\rangle), \tag{246}$$

因此，如果 $|\lambda\rangle$ 是 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征态，那么 $\hat{L}_\pm|\lambda\rangle$ 是 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 具有相同本征值 μ 的本征态，是 $\hat{L}_z$ 本征值为 $\nu\pm\hbar$ 的本征态。对于一个给定的 μ，我们可以得到一系列状态，它们都是 $\hat{L}_z$ 的本征态，每一个都与它的最近邻相差一个 $\hbar$。存在一个 $\hat{L}_z$ 取最大本征值的状态，满足

$$\hat{L}_+|\lambda_t\rangle = 0. \tag{247}$$

设 $l\hbar$ 是 $\hat{L}_z$ 的最大本征值，则

$$\hat{L}_z|\lambda_t\rangle = l\hbar|\lambda_t\rangle, \quad \hat{\boldsymbol{L}}^2|\lambda_t\rangle = \mu|\lambda_t\rangle. \tag{248}$$

容易证明

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_\pm\hat{L}_\mp + \hat{L}_z^2 \mp \hbar\hat{L}_z. \tag{249}$$

于是，

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2|\lambda_t\rangle = (\hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z)|\lambda_t\rangle = l(l+1)\hbar^2|\lambda_t\rangle, \tag{250}$$

因此，$\mu = l(l+1)\hbar^2$。还存在一个 $\hat{L}_z$ 取最小本征值的状态，满足

$$\hat{L}_-|\lambda_b\rangle = 0. \tag{251}$$

设 $\bar{l}\hbar$ 是 $\hat{L}_z$ 的最小本征值，则

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2|\lambda_b\rangle = (\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)|\lambda_b\rangle = \bar{l}(\bar{l}-1)\hbar^2|\lambda_b\rangle, \tag{252}$$

于是，$\mu = \bar{l}(\bar{l}-1)\hbar^2$。因此，我们有

$$l(l+1) = \bar{l}(\bar{l}-1). \tag{253}$$

我们可以求得 $\bar{l} = l+1$（不合理），或者

$$\bar{l} = -l. \tag{254}$$

我们令 $\hat{L}_z$ 的本征值为 $m\hbar$，其中 m 取值从 $-l$ 经过 N 步“上升算符”的作用到 $+l$，相邻两个相差 1。因此，$l = -l + N$，即 $l = N/2$，所以 l 必须是整数或者半整数。于是，

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2|l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2|l,m\rangle, \quad \hat{L}_z|l,m\rangle = m\hbar|l,m\rangle, \tag{255}$$

其中 $l=0,1,2,\cdots$（或 $l=1/2,3/2,5/2,\cdots$），$m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$。

令 $\hat{L}_-|l,m\rangle = c\hbar|l,m-1\rangle$，因为 $\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_-$，有

$$\langle l,m|\hat{L}_+\hat{L}_-|l,m\rangle = |c|^2\hbar^2. \tag{256}$$

利用方程（249），有

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z. \tag{257}$$

因此，$|c|^2 = l(l+1)-m(m-1)$，取实数解，有

$$c = \sqrt{l(l+1)-m(m-1)}. \tag{258}$$

利用同样方法，

$$\hat{L}_+|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\hbar|l,m+1\rangle. \tag{259}$$

因此，

$$\hat{L}_\pm|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\hbar|l,m\pm 1\rangle. \tag{260}$$

在坐标表象下，角动量的本征函数为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$，它的完整形式为

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}, \tag{261}$$

其中 $P_l^m(\cos\theta)$ 是连带 Legendre 多项式。

例题： 粒子所处状态的角度部分为 $\psi(\theta,\phi)=\sqrt{2}Y_{11}(\theta,\phi)-Y_{10}(\theta,\phi)$。
(1) 求 $\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}_x$ 的期待值。
(2) 如果对 $\hat{L}_x$ 做一次测量，那么可能的测量值和相应的概率是多少?

D 守恒量和对称性

1 力学量期待值的时间演化与守恒量

在任意态 $|\psi(t)\rangle$ 下，

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle = \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\right)\hat{F}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{F}\left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right) + \langle\psi|\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}\right)|\psi\rangle. \tag{262}$$

假定 Hamiltonian 不含时间，

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}. \tag{263}$$

于是，

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{F},\hat{H}]|\psi\rangle + \langle\psi|\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}\right)|\psi\rangle \tag{264}$$

这就是力学量的期待值随时间的演化方程。

考虑力学量都不显含时间，即 $\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}=0$，如果 $\hat{F}$ 与 $\hat{H}$ 对易，即

$$[\hat{F},\hat{H}]=0, \tag{265}$$

则在任何状态下 $\hat{F}$ 的期待值都不随时间变化。因此，我们称满足 $[\hat{F},\hat{H}]=0$ 的力学量 $\hat{F}$ 为守恒量。

2 对称性及其与守恒量的关系

在变换 $\hat{Q}$ 下，

$$|\psi\rangle \quad\to\quad |\psi'\rangle=\hat{Q}|\psi\rangle. \tag{266}$$

考虑 $\hat{Q}$ 是幺正变换，对于算符 $\hat{A}$，

$$\hat{A} \quad\to\quad \hat{A}'=\hat{Q}^\dagger\hat{A}\hat{Q}. \tag{267}$$

系统具有在 $\hat{Q}$ 变换下对称性的条件，

$$[\hat{Q},\hat{H}]=0. \tag{268}$$

可以考虑一个无穷小变化，这时只需考虑一级近似，

$$\hat{Q}=1+i\eta\hat{F}, \tag{269}$$

其中 η 是无穷小量。由于 $\hat{Q}$ 是幺正算符，则

$$\begin{aligned}\hat{Q}^\dagger\hat{Q}&=(1-i\eta\hat{F}^\dagger)(1+i\eta\hat{F})\\&=1+i\eta(\hat{F}-\hat{F}^\dagger)\qquad\text{（保留至一阶无穷小）}\\&=1.\end{aligned} \tag{270}$$

于是，$\hat{F}$ 是 Hermite 算符。$\hat{Q}$ 通常写为

$$\hat{Q}=e^{i\eta\hat{F}}. \tag{271}$$

如果 $\hat{Q}$ 为对称变换，即 $[\hat{Q},\hat{H}]=0$，那么

$$[\hat{F},\hat{H}]=0, \tag{272}$$

即 $\hat{F}$ 是守恒量。

空间平移对称性，考虑一个一维系统，设平移算符为 $\hat{T}$，在无穷小平移变换下，坐标的变换为

$$x\to x'=x+\delta x, \tag{273}$$

波函数 $\psi(x)=\langle x|\psi\rangle$ 在平移变换下的变换为

$$\psi'(x)=\langle x|\hat{T}(\delta x)|\psi\rangle=\psi(x-\delta x) \tag{274}$$

于是，

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{T}(\delta x)|\psi\rangle&=\langle x|1+i\delta x\hat{F}|\psi\rangle=\langle x|\psi\rangle+i\delta x\langle x|\hat{F}|\psi\rangle\\&=\psi(x)-\delta x\frac{\partial}{\partial x}\psi(x).\qquad\text{（方程 (274) 保留至一阶）}\end{aligned} \tag{275}$$

因为 $|x\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 任意，所以 x 方向平移变换的生成算符为 $\hat{F}=-\hat{p}_x/\hbar$，x 方向的无穷小平移算符为

$$\hat{T}(\delta x)=e^{-i\delta x\hat{p}_x/\hbar}. \tag{276}$$

因此，在有平移对称性的情况下，动量 $\hat{p}_x$ 是守恒量。一个有限平移 x 可以通过连续的无穷小平移得到，即

$$\hat{T}(x)=\lim_{N\to\infty}\left[e^{-i\frac{x}{N}\frac{\hat{p}_x}{\hbar}}\right]^N=e^{-ix\hat{p}_x/\hbar}. \tag{277}$$

空间旋转不变性，考虑绕 $\boldsymbol{n}$ 轴的无穷小旋转，

$$\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}+\delta\phi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r}, \tag{278}$$

波函数的变换为

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\hat{R}_{\boldsymbol{n}}(\delta\phi)|\psi\rangle=\psi(\boldsymbol{r}-\delta\phi\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r}). \tag{279}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}|\hat{R}_{\boldsymbol{n}}(\delta\phi)|\psi\rangle&=\psi(\boldsymbol{r})-\delta\phi(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})-i\frac{\delta\phi}{\hbar}(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{r})\\&=\psi(\boldsymbol{r})-i\frac{\delta\phi}{\hbar}(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{n}\psi(\boldsymbol{r})=(1-i\frac{\delta\phi}{\hbar}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{n})\psi(\boldsymbol{r}),\end{aligned} \tag{280}$$

于是，无穷小旋转的变换算符可以写为（类似于平移算符）

$$\hat{R}_{\boldsymbol{n}}(\delta\phi)=e^{-i\delta\phi\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{n}/\hbar}, \tag{281}$$

有限角度旋转的变换算符可以通过连续的无穷小旋转变换得到，

$$\hat{R}_{\boldsymbol{n}}(\phi)=e^{-i\phi\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{n}/\hbar}, \tag{282}$$

因此，如果系统具有旋转不变性，那么角动量守恒。

除了连续对称性外，还有离散对称性。这里，考虑空间反演变换。在空间反演变换下，波函数 $\psi(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle$ 的变换为

$$\psi'(\boldsymbol{r})=\langle\boldsymbol{r}|\hat{P}|\psi\rangle=\psi(-\boldsymbol{r}). \tag{283}$$

根据空间反演变换的定义，显然有

$$\hat{P}^2 = 1. \tag{284}$$

又因为 $\hat{P}$ 是幺正算符，所以 $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$，即 $\hat{P}$ 是 Hermite 算符。$\hat{P}$ 的本征方程为

$$\hat{P}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \tag{285}$$

$$\hat{P}^2|\psi\rangle = \lambda^2|\psi\rangle = |\psi\rangle. \tag{286}$$

因此，

$$\lambda^2 = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \pm 1, \tag{287}$$

即 $\hat{P}$ 的本征值只有两个，$+1$ 或者 -1。$\lambda = +1$ 的本征态称为偶宇称态，$\lambda = -1$ 的本征态称为奇宇称态。

3 时间反演对称性

在时间反演变换下，时间 t 做如下变换，

$$t \quad \rightarrow \quad -t. \tag{288}$$

时间反演变换下位置和动量的本征态以及位置算符和动量算符的变换分别为

$$\hat{\Theta}|\boldsymbol{r}\rangle = |\boldsymbol{r}\rangle, \qquad \hat{\Theta}|\boldsymbol{p}\rangle = |-\boldsymbol{p}\rangle, \tag{289}$$

$$\hat{\Theta}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\Theta}^{-1} = \hat{\boldsymbol{r}}, \qquad \hat{\Theta}\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\Theta}^{-1} = -\hat{\boldsymbol{p}}. \tag{290}$$

$\hat{\Theta}$ 是反幺正算符，时间反演算符可以表示为

$$\hat{\Theta} = \hat{U}\hat{K}, \tag{291}$$

其中 $\hat{U}$ 是幺正算符，$\hat{K}$ 代表取复共轭。

对任意波函数 $\psi(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle$，

$$\psi'(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|\hat{\Theta}|\psi\rangle = \psi^*(\boldsymbol{r}). \tag{292}$$

$\hat{\Theta}^2$ 是厄米算符，$\hat{\Theta}^2 = \pm 1$，本征值为 ± 1。

应用：假设一个系统具有时间反演不变性，如果本征态 $|n\rangle$ 不简并，那么它相应的本征函数是实函数。

E 基本应用二

1 中心力场

1.1 中心力场的普遍性质

对于中心力场，$[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}] = 0$。波函数可以写为，

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_l(r)Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{293}$$

径向和角度部分分别满足如下方程，

$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR_l}{dr}) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]R_l = l(l+1)R_l, \tag{294}$$

$$-[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y_{lm}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial\phi^2}] = l(l+1)Y_{lm}. \tag{295}$$

径向方程（294）可通过变换 $u_l(r) = rR_l(r)$ 来进一步简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_l}{dr^2} + [v(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}]u_l = Eu_l. \tag{296}$$

1.2 自由粒子

在二维和三维情况下，自由粒子的本征态也是角动量的本征态。因此，自由粒子除了可以用动量算符的本征态 $|\boldsymbol{k}\rangle$ 表示外，也可以用 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征态表示，即 $|E,l,m\rangle$。

在坐标表象，$|E,l,m\rangle$ 可以表示为

$$\langle\boldsymbol{r}|E,l,m\rangle = Aj_l(kr)Y_{l,m}(\theta,\phi). \tag{297}$$

归一化常数为 $A = \sqrt{2k^2/\pi}$。

利用 $|E,l,m\rangle$ 的完备性和能量守恒，我们有

$$|\boldsymbol{k}\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}|E,l,m\rangle, \tag{298}$$

其中 $E = \hbar^2k^2/2m$。因此，

$$\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}\langle\boldsymbol{r}|E,l,m\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{299}$$

自由粒子的平面波本征态为

$$\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{300}$$

我们选取 $\boldsymbol{k}$ 方向为 z 轴，我们有

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{ikr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}C_l j_l(kr)Y_{l0}(\theta,\phi), \tag{301}$$

其中 $C_l=\frac{i^l}{2\pi}\sqrt{2(2l+1)}$。因为 $[\hat{p}_z,\hat{L}_z]=0$，所以 $\hat{p}_z$ 和 $\hat{L}_z$ 有共同本征态，又因为等式左边与 ϕ 无关，所以 $\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle$ 是 $\hat{L}_z$ 本征值为零的本征态，因此只需要保留 $m=0$ 的项。

1.3 原子轨道

类氢原子由原子核和一个带负电的电子组成，通过 Coulomb 势束缚在一起，库仑势能为

$$V(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}, \tag{302}$$

其中 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_1$ 是原子核和电子的坐标，Z 是原子核电荷数。系统的 Hamiltonian 为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|), \tag{303}$$

其中 m_1 和 m_2 分别是原子核和电子的质量。

利用下面四个量将两体问题转化为两个单体问题：质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 和相对坐标 r，

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2},\quad \boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2; \tag{304}$$

总质量 m 和约化质量 μ，

$$m=m_1+m_2,\quad \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}. \tag{305}$$

利用

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2, \tag{306}$$

可以将 Hamiltonian 写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}. \tag{307}$$

由于变量 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 是分离的，可以将本征函数写为

$$\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=\phi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r}). \tag{308}$$

可以得到质心运动和相对运动的本征方程分别为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R})=E_c\phi(\boldsymbol{R}) \tag{309}$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}]\psi(\boldsymbol{r}) = (E_t - E_c)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}), \tag{310}$$

其中 E_t 是总能量。质心运动相当于一个质量为 m 的自由粒子的运动，因此，这里只关心相对运动的束缚态。

本征能量为

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z^2e^2}{2a}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \cdots, \tag{311}$$

其中

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \tag{312}$$

本征波函数为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{313}$$

对于给定的 n，l 的可能取值为

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1. \tag{314}$$

对于每个 l，m 有 $2l+1$ 个不同的可能值，因此能级 E_n 的简并度为

$$d = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2. \tag{315}$$

2 自旋

2.1 自旋的表示

在 $(\hat{\boldsymbol{s}}^2, \hat{s}_z)$ 表象下，对于 $s = \frac{1}{2}$，$\hat{s}_z$ 的本征值 s_z 只能是如下两个值，

$$s_z = \frac{1}{2}\hbar, \quad -\frac{1}{2}\hbar. \tag{316}$$

在 $\hat{s}_z$ 表象下，相应的两个本征态为

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{317}$$

$\hat{s}_z$ 的表示为

$$\hat{s}_z = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{318}$$

利用梯子算符

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y, \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y, \tag{319}$$

可以得到 $\hat{s}_x$ 和 $\hat{s}_y$ 的表示。根据上一节关于角动量的讨论，梯子算符对 $\hat{s}_z$ 表象下基矢的作用结果为

$$\hat{s}_+|\uparrow\rangle = 0, \quad \hat{s}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle \tag{320}$$

$$\hat{s}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle, \quad \hat{s}_-|\downarrow\rangle = 0. \tag{321}$$

利用 $\hat{s}_x = \frac{1}{2}(\hat{s}_+ + \hat{s}_-)$，我们有

$$\langle\uparrow|\hat{s}_x|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|\hat{s}_x|\downarrow\rangle = 0, \quad \langle\uparrow|\hat{s}_x|\downarrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar, \quad \langle\downarrow|\hat{s}_x|\uparrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar. \tag{322}$$

因此，$\hat{s}_x$ 的表示为

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{323}$$

类似地，利用 $\hat{s}_y = \frac{1}{2i}(\hat{s}_+ - \hat{s}_-)$，我们可以得到 $\hat{s}_y$ 的表示为

$$\hat{s}_y = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \tag{324}$$

我们通常将自旋算符写成如下形式，

$$\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{325}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ 分别为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{326}$$

这三个矩阵称为 Pauli 矩阵。

例题： 在 $\hat{s}_z$ 表象中，求 $\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{n}$ 的本征态，其中 $\mathbf{n}$ 是任意单位矢量。

2.2 Kramers 简并

在时间反演变换下，自旋的变换为

$$\hat{\Theta}\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\Theta}^{-1} = -\hat{\boldsymbol{s}}, \tag{327}$$

在 $\hat{s}_z$ 表象中时间反演算符可以表示为

$$\hat{\Theta} = e^{-i\pi\hat{s}_y/\hbar}\hat{K}, \tag{328}$$

而且

$$\hat{\Theta}|s, s_z\rangle = (-1)^{s_z}|s, -s_z\rangle, \tag{329}$$

$$\hat{\Theta}^2|s, s_z\rangle = (-1)^{2s}|s, s_z\rangle, \tag{330}$$

对于具有半整数自旋的粒子系统，时间反演对称性会导致一个重要的结论—Kramers 简并，即必然存在两个能量上简并的状态，而且它们彼此互为时间反演态。

3 角动量相加

3.1 总角动量和 Clebsch-Gordan 系数

两个独立的角动量分别为 $\hat{\mathbf{J}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2$，它们的和 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ 满足

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{J}_\gamma, \qquad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z, \tag{331}$$

所以，$\hat{\mathbf{J}}$ 也是角动量，我们称其为总角动量。

$\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征态 $|j, m\rangle$ 满足

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle, \quad \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle. \tag{332}$$

整个系统的 Hilbert 空间的基矢可以选择为 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$，即两个独立的角动量各自本征态的直积，其中

$$\hat{\mathbf{J}}_1^2 |j_1, m_1\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle, \quad \hat{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1\rangle, \tag{333}$$

$$\hat{\mathbf{J}}_2^2 |j_2, m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle, \quad \hat{J}_{2z} |j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |j_2, m_2\rangle. \tag{334}$$

$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_1^2] = [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0$，$[\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0$，$\hat{\mathbf{J}}^2$、$\hat{J}_z$、$\hat{\mathbf{J}}_1^2$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_2^2$ 有共同本征态，因此，可以将 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征态写为 $|j, m; j_1, j_2\rangle$。我们可以将 $|j, m; j_1, j_2\rangle$ 用 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ 展开为

$$|j, m; j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m; j_1, j_2\rangle, \tag{335}$$

矩阵元 $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m; j_1, j_2\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数。

Clebsch-Gordan 系数的递推关系为

$$\begin{aligned}
&\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \pm 1; j_1, j_2\rangle \\
&= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle j_1, m_1 \mp 1; j_2, m_2 | j, m; j_1, j_2\rangle \\
&+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 \mp 1 | j, m; j_1, j_2\rangle.
\end{aligned} \tag{336}$$

3.2 $s = 1/2$ 粒子的自旋和轨道角动量相加

对于原子中的电子，其自旋轨道耦合由下式给出，

$$\hat{H}_{\mathrm{so}} = \lambda \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \tag{337}$$

考虑了自旋轨道耦合后，原子中电子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{L}}. \tag{338}$$

这里，$\hat{H}_0$ 是没有磁场时的类氢原子 Hamiltonian。在有自旋轨道耦合的系统中 $\hat{\mathbf{L}}$ 和 $\hat{\mathbf{s}}$ 都不是守恒量，Hamiltonian 的本征态不能用轨道态和自旋态的

直积 $|nlm\rangle|\sigma\rangle$ 来表示。总角动量 $\hat{\mathbf{J}}=\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{s}}$ 满足 $[\hat{\mathbf{J}},\hat{H}_0]=0$ 和 $[\hat{\mathbf{J}},\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}]=0$，它在有自旋轨道耦合的情况下仍然是一个守恒量，因此，总角动量的本征态可以用来表示考虑了自旋轨道耦合后 Hamiltonian 的本征态。

$\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征态满足

$$\hat{\mathbf{J}}^2|j,j_z\rangle=j(j+1)\hbar^2|j,j_z\rangle,\qquad \hat{J}_z|j,j_z\rangle=j_z\hbar|j,j_z\rangle. \tag{339}$$

根据前面 Clebsch-Gordan 系数，可以得出 $|j,j_z\rangle$ 与 $|nlm\rangle|\sigma\rangle$ 的关系。

对于 $j=l+1/2$，

$$|j,j_z\rangle=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}(\sqrt{l+m+1}|l,m\rangle|\uparrow\rangle+\sqrt{l-m}|l,m+1\rangle|\downarrow\rangle). \tag{340}$$

对于 $j=l-1/2$（其中 $l\neq 0$），

$$|j,j_z\rangle=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}(-\sqrt{l-m}|l,m\rangle|\uparrow\rangle+\sqrt{l+m+1}|l,m+1\rangle|\downarrow\rangle). \tag{341}$$

3.3 两个 $s=1/2$ 自旋相加

由两个 $s=\frac{1}{2}$ 的自旋所组成的系统的总自旋为

$$\hat{\boldsymbol{s}}=\hat{\boldsymbol{s}}_1+\hat{\boldsymbol{s}}_2. \tag{342}$$

设 $\hat{\mathbf{s}}^2$ 和 $\hat{s}_z$ 的共同本征态为 $|s,s_z\rangle$，则

$$\hat{\mathbf{s}}^2|s,s_z\rangle=s(s+1)\hbar^2|s,s_z\rangle,\qquad \hat{s}_z|s,s_z\rangle=s_z\hbar|s,s_z\rangle. \tag{343}$$

s 的可能取值为 $s=0,1$。$s=0$ 时，s_z 只有一个取值，通常被称为自旋单重态；$s=1$ 时，s_z 有三个取值，通常被称为自旋三重态。两个独立自旋的直积态 $|s_{1z}\rangle|s_{2z}\rangle=|s_{1z},s_{2z}\rangle$ 可以表示为 $\{|\uparrow\uparrow\rangle,|\uparrow\downarrow\rangle,|\downarrow\uparrow\rangle,|\downarrow\downarrow\rangle\}$。根据前面 Clebsch-Gordan 系数，我们可以将 $\hat{\mathbf{s}}^2$ 和 $\hat{s}_z$ 的共同本征态用 $\hat{\mathbf{s}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{s}}_2$ 的直积态表示。对于 $s=0$，我们有

$$|0,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle). \tag{344}$$

对于 $s=1$，我们有

$$|1,1\rangle=|\uparrow\uparrow\rangle, \tag{345}$$

$$|1,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle), \tag{346}$$

$$|1,-1\rangle=|\downarrow\downarrow\rangle. \tag{347}$$

在交换两个自旋的情况下，单重态反对称，三重态对称。

例题：一个系统由两个无相互作用的非全同自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子组成，在 $\hat{s}_z$ 表象下，两个粒子的状态分别为

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix},$$

其中 θ 为常数。求系统处在自旋单重态和三重态的概率分别是多少?

4 带电粒子在电磁场中的运动

4.1 规范变换

Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^2 + q\Phi. \tag{348}$$

根据经典力学，在如下规范变换下物理场的大小并不受影响，

$$\begin{cases} \boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla\chi(\boldsymbol{r}, t), \\ \Phi \to \Phi' = \Phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r}, t). \end{cases} \tag{349}$$

在量子力学中，由于电磁场变换而引起的态矢量和算符的变换也要保持这种规范不变性。

变换前后态矢量的模要保持不变，因此，变换 $\hat{G}$ 是一个幺正变换，$\hat{G}$ 取如下幺正变换形式可以满足规范不变性的要求，

$$\hat{G} = e^{\frac{iq\chi(\boldsymbol{r},t)}{\hbar}}. \tag{350}$$

可以证明运动方程满足规范不变性，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t\rangle = [\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^2 + q\Phi]|\alpha, t\rangle \tag{351}$$

在规范变换下满足

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha', t\rangle = [\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A} - q\nabla\chi(\boldsymbol{r}, t))^2 + q(\Phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r}, t))]|\alpha', t\rangle. \tag{352}$$

4.2 原子的 Zeeman 效应

原子中电子的 Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\boldsymbol{p}} + e\boldsymbol{A})^2 - e\Phi + V(\hat{\boldsymbol{r}}), \tag{353}$$

其中 $V(\hat{\boldsymbol{r}})$ 是有效 Coulomb 势，并且我们忽略了电子之间的相互作用。我们选择矢势为

$$\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{r}, \tag{354}$$

因此，Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m_e}\boldsymbol{B}\cdot(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}) + \frac{e^2}{8m_e}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{r}})^2, \tag{355}$$

其中 $\hat{H}_0$ 是零磁场下的 Hamiltonian，而 $\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}$ 是角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$。在原子中，第三项比第二项小很多，因此，

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m_e}\boldsymbol{B}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{H}_0 - \boldsymbol{\mu}_L\cdot\boldsymbol{B}, \tag{356}$$

其中最后一项是外磁场与轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{L}$ 的相互作用，这里 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 是 Bohr 磁子。

类似于轨道角动量，自旋磁矩与磁场的相互作用为

$$\hat{H}_s = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s\cdot\boldsymbol{B}, \tag{357}$$

其中自旋磁矩为 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = -\frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{s}}$，$m_e$ 为电子质量。因此，我们可以将磁场与磁矩的相互作用统一写为

$$\hat{H}_m = -g\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\boldsymbol{M}}\cdot\boldsymbol{B}, \tag{358}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{M}}$ 代表轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 或者自旋 $\hat{\boldsymbol{s}}$。g 称为 Landé 因子或者 g 因子，对于轨道角动量 $g=1$，对于自旋 $g=2$。

4.3 自由带电粒子在磁场中的运动—朗道能级

*****Landau 规范 *****

考虑一个质量为 m，电荷为 q 的粒子在沿 z 方向的均匀磁场 $\boldsymbol{B} = B\boldsymbol{e}_z$ 中运动。选择如下规范，

$$\boldsymbol{A} = (0, Bx, 0). \tag{359}$$

Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_y - qB\hat{x})^2 + \frac{1}{2m}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2m}\hat{p}_z^2. \tag{360}$$

由于 $\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 与 $\hat{H}$ 对易，本征函数可以写为

$$\psi(x,y,z) = \phi(x)e^{\frac{i}{\hbar}(p_y y + p_z z)}. \tag{361}$$

其中 p_y 和 p_z 是 $\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 的本征值。$\phi(x)$ 满足的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + \frac{1}{2}m\omega_c^2(x-x_0)^2\phi(x) = (E - \frac{p_z^2}{2m})\phi(x) = \varepsilon\phi(x), \tag{362}$$

其中 $\omega_c = \frac{qB}{m}$，$x_0 = \frac{p_y}{qB}$。方程（362）是频率为 ω_c 的一维谐振子的本征方程，只是谐振子有了一个整体位移 x_0。因此，我们可以立即得到粒子的本征能量为

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\frac{\hbar qB}{m} + \frac{p_z^2}{2m}, \tag{363}$$

相应的本征函数为

$$\psi_n(x,y,z) = \frac{1}{2\pi}(\frac{\beta_c}{\sqrt{\pi}})^{1/2}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n[\beta_c(x-x_0)]\exp[-\frac{1}{2}\beta_c^2(x-x_0)^2]e^{\frac{i}{\hbar}(p_y y+p_z z)}, \tag{364}$$

其中 $\beta_c = \sqrt{m\omega_c/\hbar}$。

对于二维系统（粒子限制在 xy 平面内运动，$p_z = 0$），粒子的本征能量是一系列的分离能级，我们称其为 Landau 能级。由于在 x_0 中的第二个量子数 $k_y = p_y/\hbar$ 的存在，Landau 能级是简并的，简并度为

$$D = Z\frac{\Phi}{\Phi_0}. \tag{365}$$

***** 对称规范 *****

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{B}{2}(-\hat{y}, \hat{x}, 0). \tag{366}$$

4.4 AB 效应

AB 效应最经常使用的一个例子是双缝干涉实验，在非常靠近双缝间隔的很小区域内引入一个垂直方向的磁场，在引入磁场前后可以观察到干涉条纹的移动。

引入磁场前后具有相同能量的本征波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 和 $\phi(\mathbf{r})$ 的关系为

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})e^{i\frac{q}{\hbar}\int_0^{\mathbf{r}}\mathbf{A}(\mathbf{r}')\cdot d\mathbf{r}'}, \tag{367}$$

即矢势的效果是使波函数附加了一个相位（注意，这个相位依赖于积分路径）。

在屏上 c 点的波函数是从 a_1 和 a_2 出发的两个波函数的叠加，选择任意两条积分路径的叠加结果为

$$\psi_c(\mathbf{r}) = \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r}) = e^{\frac{iq}{\hbar}\int_{\mathbf{a}(1)}^{\mathbf{r}}\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}}\left[\phi_0^{(1)}(\mathbf{r}) + \phi_0^{(2)}(\mathbf{r})e^{\frac{iq}{\hbar}\oint\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}}\right], \tag{368}$$

其中 $\psi^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $\psi^{(2)}(\mathbf{r})$ 分别表示沿从 a_1 和 a_2 出发的波函数。中括号外边的整体相位因子对干涉条纹没有影响，但是中括号内的相位因子是两个波函数的相位差，它会改变干涉条纹的分布。根据 Stokes 公式，我们有

$$\oint\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = \int\nabla\times\mathbf{A}\cdot d\mathbf{S} = \int\mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = \Phi. \tag{369}$$

因此，两条路径的相位差正比于所包围的磁通量。

这个结果表明，虽然粒子在其运动的区域内感受不到磁场强度 **B** 的作用，但是磁场却会对粒子的状态产生影响，也就是说在量子力学中粒子会受到它没有进入的区域的磁场的影响，这在经典力学中是不存在的。

F 全同粒子

1 Bose 子和 Fermi 子

首先只考虑两个粒子。假定粒子 1 处在单粒子态 $|k\rangle$，粒子 2 处在单粒子态 $|k'\rangle$，则两粒子态可以写为

$$|k\rangle|k'\rangle. \tag{370}$$

还可以写出下面的两粒子态

$$|k'\rangle|k\rangle, \tag{371}$$

它表示粒子 1 处在 $|k'\rangle$，而粒子 2 处在 $|k\rangle$。

可以利用态（370）和态（371）构造一个态满足粒子全同性的要求。定义两个粒子的交换算符 $\hat{P}$：

$$\hat{P}|k\rangle|k'\rangle = |k'\rangle|k\rangle. \tag{372}$$

全同粒子态是在 $\hat{P}$ 作用下不变的态，即 $\hat{P}$ 的本征态。显然，$\hat{P}^2 = 1$，因此，$\hat{P}$ 的实本征值为 ± 1。根据 $\hat{P}$ 的不同本征值，有两种方式构造这种满足全同性的两粒子态：

$$|\psi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k\rangle|k'\rangle \pm |k'\rangle|k\rangle), \tag{373}$$

它们在交换作用下分别满足对称（本征值 $+1$）和反对称（本征值 -1）。因此，有两类全同粒子：Bose 子（整数自旋），满足交换对称；Fermi 子（半整数自旋），满足交换反对称。对于全同粒子，交换两个粒子 Hamiltonian 必须保持不变，

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0, \tag{374}$$

$\hat{P}$ 和 $\hat{H}$ 有共同本征态，即 $\hat{H}$ 的本征态具有确定的交换对称性。

对于 Fermi 子，如果 $k = k'$，则

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k\rangle|k\rangle - |k\rangle|k\rangle) = 0. \tag{375}$$

这就是著名的 Pauli 不相容原理。

根据 Pauli 不相容原理，N 个 Fermi 子必须占据 N 个单粒子态。N 个 Fermi 子系统的波函数可以写为 Slater 行列式的形式，

$$\psi_{k_1,k_2,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1) & \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_N)\\ \phi_{k_2}(\boldsymbol{r}_1) & \phi_{k_2}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_{k_2}(\boldsymbol{r}_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_1) & \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)\end{vmatrix}, \tag{376}$$

可以有任意多个 Bose 子占据同一个单粒子态。考虑 N 个 Bose 子占据 m 个单粒子态，单粒子态上的粒子数分别为 $n_1,n_2,\cdots,n_m$，满足 $n_1+n_2+\cdots+n_m=N$，因此多粒子态为

$$|\psi\rangle=\sqrt{\frac{\prod_{i=1}^{m}n_i!}{N!}}\sum_P\hat{P}(|1\rangle\cdots|m\rangle). \tag{377}$$

2 两电子系统

不考虑自旋轨道耦合,假定两个电子占据两个自旋无关的单粒子态 $|k_1\rangle$, $|k_2\rangle$。对于自旋单重态，由于自旋部分交换反对称，则空间部分必须交换对称，因此两电子态为

$$|\psi\rangle=\frac{1}{2}(|k_1\rangle|k_2\rangle+|k_2\rangle|k_1\rangle)|00\rangle. \tag{378}$$

类似的，对于自旋三重态，空间部分必须交换对称，我们有

$$|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|k_1\rangle|k_2\rangle-|k_2\rangle|k_1\rangle)\begin{cases}|11\rangle;\\|10\rangle;\\|1,-1\rangle.\end{cases} \tag{379}$$

例题：考虑如下一维势井

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

势井中有两个全同粒子，粒子间无相互作用。

（1）如果自旋 $s=0$，写出体系最低两个能级，指出简并度，并给出相应的波函数；

（2）如果自旋 $s=1/2$，写出体系最低两个能级，指出简并度，并给出相应的波函数。

G 微扰理论

1 不含时微扰理论

1.1 非简并微扰理论

将系统的 Hamiltonian 分成两部分，

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{380}$$

其中 $\hat{H}_0$ 可以严格求解，

$$\hat{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle. \tag{381}$$

而 $\hat{V}$ 被看做微扰。

目的是求出 $\hat{H}$ 的本征态

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{382}$$

$|n\rangle$ 按 $\hat{H}_0$ 的本征态展开，

$$|n\rangle = \sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle, \tag{383}$$

有

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle = E_n \sum_k c_{kn}|k^{(0)}\rangle. \tag{384}$$

$$\sum_k V_{mk}c_{kn} = (E_n - E_m^{(0)})c_{mn}, \tag{385}$$

其中 $V_{mk} = \langle m^{(0)}|\hat{V}|k^{(0)}\rangle$。

将 E_n 和 c_{kn} 展开成 $\hat{V}$ 的级数形式。引入一个实参数 λ，用来标记 $\hat{V}$ 的阶数。

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots, \tag{386}$$

$$c_{kn} = c_{kn}^{(0)} + \lambda c_{kn}^{(1)} + \lambda^2 c_{kn}^{(2)} + \cdots, \tag{387}$$

而 Hamiltonian 则写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}. \tag{388}$$

零级近似相当于 $\lambda = 0$，所以 $c_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}$。将以上三式带入方程（385），并按 λ 的不同阶数合并后，有

$$\begin{aligned}&(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\delta_{mn} + \lambda[E_n^{(1)}\delta_{mn} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)} - V_{mn}]\\&+ \lambda^2[E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)} - \sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)}] + \cdots = 0\end{aligned} \tag{389}$$

由于 λ 可取任意值，所以 λ 的各阶系数都为零。

零级近似方程（λ^0 的系数）显然成立。一级近似方程为

$$E_n^{(1)}\delta_{mn} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(1)} - V_{mn} = 0. \tag{390}$$

取 $m = n$，则得到本征能量的一级近似为

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle. \tag{391}$$

取 $m \neq n$，得到本征态展开系数的一级近似为

$$c_{mn}^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\langle m^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{392}$$

一级近似下的本正能量为

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle, \tag{393}$$

本征态为

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle. \tag{394}$$

二级近似方程为

$$E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}c_{mn}^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})c_{mn}^{(2)} - \sum_k V_{mk}c_{kn}^{(1)} = 0. \tag{395}$$

取 $m = n$，得到本征能量的二级近似为

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{V_{nk}V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k\neq n} \frac{|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{396}$$

所以，二级近似下的本征能量为

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{397}$$

微扰理论适用的条件为

$$|\langle k^{(0)}|\hat{V}|n^{(0)}\rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|. \tag{398}$$

例题：将氢原子置于弱的静电场中，计算氢原子基态能量的变化。

1.2 简并微扰理论

考虑简并情况，则上一节的展开系数满足的方程（385）变为

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c_{k_\gamma n_\beta} = (E_n - E_m^{(0)}) c_{m_\alpha n_\beta}, \tag{399}$$

其中，α、β 和 γ 分别标记 m、n 和 k 能级的简并度。仍然可以按 $\hat{V}$ 的微扰级数展开 E_n 和 $c_{k_\gamma n_\beta}$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots, \tag{400}$$

$$c_{k_\gamma n_\beta} = c_{k_\gamma n_\beta}^{(0)} + \lambda c_{k_\gamma n_\beta}^{(1)} + \lambda^2 c_{k_\gamma n_\beta}^{(2)} + \cdots. \tag{401}$$

类似于非简并微扰情况，零级近似方程显然成立，而一级近似下的方程为

$$\sum_{k\gamma} V_{m_\alpha k_\gamma} c_{k_\gamma n_\beta}^{(0)} = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) c_{m_\alpha n_\beta}^{(1)} + E_n^{(1)} c_{m_\alpha n_\beta}^{(0)}. \tag{402}$$

令 $m = n$，可以的到能级的一级修正满足的方程，同时利用对于 $k \neq n$ 的情况 $c_{k_\gamma n_\beta}^{(0)} = 0$ 的结论，有

$$\sum_{\gamma} V_{n_\alpha n_\gamma} c_{n_\gamma n_\beta}^{(0)} = E_n^{(1)} c_{n_\alpha n_\beta}^{(0)}. \tag{403}$$

这是一个本征值方程，设第 n 个能级有 g 重简并，而且为了方便去掉方程中的标记 n，于是对于简并的能级 $E_n^{(0)}$ 可以得到如下的本征值方程

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1g} \\ V_{21} & V_{22} & \cdots & V_{2g} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{g1} & V_{g2} & \cdots & V_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n_1}^{(0)} \\ c_{n_2}^{(0)} \\ \cdots \\ c_{n_g}^{(0)} \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} c_{n_1}^{(0)} \\ c_{n_2}^{(0)} \\ \cdots \\ c_{n_g}^{(0)} \end{pmatrix}, \tag{404}$$

其中 $V_{ij} = \langle n_i^{(0)} | \hat{V} | n_j^{(0)} \rangle$。求解这个本征值方程，可以得到能级的一级修正和重组后的零级近似本征态。

例题： 将氢原子置于弱的静电场中，计算氢原子第一激发态能量的变化。

2 含时微扰理论

2.1 一般形式

系统的 Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \tag{405}$$

其中 $\hat{V}(t)$ 是含时的微扰项。系统的状态随时间演化的方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \tag{406}$$

其解可以用 $\hat{H}_0$ 的本征态来展开

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t)|n\rangle, \tag{407}$$

其中 $|n\rangle$ 是 $\hat{H}_0$ 的本征值为 E_n 的本征态。

将展开式（407）写为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle, \tag{408}$$

代入方程（406）有

$$\sum_n[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t) + E_nc_n(t)]e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}[E_n + \hat{V}(t)]|n\rangle. \tag{409}$$

于是，可以得到展开系数满足的方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}c_m(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n(t)e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}\langle m|\hat{V}(t)|n\rangle. \tag{410}$$

方程两边积分有

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\sum_n\int_0^t dt'c_n(t')e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle. \tag{411}$$

求级数解，

$$\begin{aligned} c_m(t) =& c_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\sum_n\int_0^t dt'c_n(0)e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle \\ &+\frac{1}{(i\hbar)^2}\sum_{nk}\int_0^t dt'\int_0^{t'} dt''c_k(0)e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}e^{i(E_n-E_k)t''/\hbar} \\ &\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle\langle n|\hat{V}(t'')|k\rangle + \cdots . \end{aligned} \tag{412}$$

准确到一级近似，

$$c_m(t) \approx c_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\sum_n\int_0^t dt'c_n(0)e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\langle m|\hat{V}(t')|n\rangle \tag{413}$$

设 $t=0$ 时，系统处在 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|i\rangle$，在一级近似下，在 t 时刻系统状态中 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|f\rangle$ 的分量为

$$c_{fi}^{(1)}(t) = c_f(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt'e^{i(E_f-E_i)t'/\hbar}\langle f|\hat{V}(t')|i\rangle. \tag{414}$$

于是，在 t 时刻系统可以测量到 $|f\rangle$ 的几率为

$$P_{fi}(t)=|c_{fi}^{(1)}(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt' e^{i(E_f-E_i)t'/\hbar}\langle f|\hat{V}(t')|i\rangle\right|^2. \tag{415}$$

2.2 简谐振荡微扰

考虑如下随时间简谐振荡的微扰，

$$\hat{V}(t)=2\hat{V}\cos(\omega t), \tag{416}$$

其中，ω 是振荡频率，$\hat{V}$ 与时间无关。

假定在 $t=0$ 时刻只有初态 $|i\rangle$，则根据含时微扰理论，在一阶近似下，

$$c_{fi}^{(1)}(t)=-\frac{V_{fi}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}-\omega}\right], \tag{417}$$

其中 $\omega_{fi}=\omega_f-\omega_i$。两个极限情况，$\omega\approx\omega_{fi}$ 和 $\omega\approx-\omega_{fi}$，分别只有第二项和第一项有贡献，它们分别对应于系统吸收和释放 $\hbar\omega$ 能量从 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|f\rangle$ 态。

以 $\omega\approx\omega_{fi}$ 为例，则从 $t=0$ 时刻到 t，由初态 $|i\rangle$ 到末态 $|f\rangle$ 的跃迁几率为

$$P_{fi}(t)=\left|c_{fi}^{(1)}(t)\right|^2=\frac{4\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar^2(\omega_{fi}-\omega)^2}\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{fi}-\omega)t. \tag{418}$$

利用

$$\frac{\sin^2\alpha x}{x^2}\xrightarrow{\alpha\to\infty}\pi\alpha\delta(x), \tag{419}$$

当微扰长时间作用后，可以将 P_{fi} 近似为

$$P_{fi}(t)=\frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2 t}{\hbar}\delta(E_f-E_i-\hbar\omega). \tag{420}$$

于是，跃迁速率为

$$w_{fi}(t)=\frac{d}{dt}P_{fi}(t)=\frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\delta(E_f-E_i-\hbar\omega). \tag{421}$$

跃迁几率还决定于矩阵元 $V_{fi}=\langle f|\hat{V}|i\rangle$，由 $V_{fi}\neq 0$ 所确定的跃迁能够发生的条件称为跃迁的选择定则。

对于连续谱的情况，可以利用态密度 $\rho_f(E)$（表示对应于末态的态密度）将末态附近 ΔE 范围内的状态对跃迁速率的贡献写为

$$w_{fi}(t)=\int_{E_f-\Delta E/2}^{E_f+\Delta E/2} dE_f\rho_f(E_f)\frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\delta(E_f-E_i-\hbar\omega)=\frac{2\pi\left|V_{fi}\right|^2}{\hbar}\rho_f(E_i+\hbar\omega), \tag{422}$$

这个表达式也被称为 Fermi 黄金规则。

2.3 原子对电磁波的吸收和辐射

在原子中，考虑了电子与电磁场相互作用后的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\boldsymbol{p}} + e\boldsymbol{A})^2 - e\Phi + V(\boldsymbol{r}). \tag{423}$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$ 是原子中电子感受到的 Coulomb 势。在电偶极近似下，Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m_e} + V(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{E}(t) \cdot e\boldsymbol{r}, \tag{424}$$

其中，

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t). \tag{425}$$

在一级微扰近似下，

$$c_{fi}^{(1)}(t) = -\frac{\langle f|\boldsymbol{E}_0 \cdot e\hat{\boldsymbol{r}}|i\rangle}{2\hbar}[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}], \tag{426}$$

其中 $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$。我们所关心的问题中 ω_{fi} 很大（$\omega_{fi} \sim 10^{15}/s$），因此方程（426）中只有 $\omega \sim \omega_{fi}$（吸收电磁波）或者 $\omega \sim -\omega_{fi}$（发射电磁波）时 $c_{fi}^{(1)}$ 才有显著的值。

对于原子吸收电磁波的情况，跃迁速率为

$$\begin{aligned} w_{fi}^{(a)}(t) &= \frac{\pi}{2\hbar^2}|\langle f|\boldsymbol{E}_0 \cdot e\hat{\boldsymbol{r}}|i\rangle|^2\delta(\omega_{fi} - \omega) \\ &= \frac{\pi}{2\hbar}|\langle f|\boldsymbol{E}_0 \cdot e\hat{\boldsymbol{r}}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \end{aligned} \tag{427}$$

对于原子发射电磁波的情况，跃迁速率为

$$w_{fi}^{(e)}(t) = \frac{\pi}{2\hbar}|\langle f|\boldsymbol{E}_0 \cdot e\hat{\boldsymbol{r}}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i + \hbar\omega). \tag{428}$$

电偶极近似下的选择定则：

$$\Delta l = \pm 1(\text{改变宇称}), \Delta m = \begin{cases} 0, & \text{发射或吸收 } z \text{ 方向偏振光;} \\ \pm 1, & \text{发射或吸收 } x\ (y) \text{ 方向偏振光.} \end{cases}$$

H 变分法

1 量子力学的变分原理

出发点是如下不等式，

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0, \tag{429}$$

其中 E_0 是基态能量。这个不等式很容易证明，即

$$E[\psi]=\frac{\sum\limits_n E_n\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2}{\sum\limits_n\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2}\geq\frac{E_0\sum\limits_n\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2}{\sum\limits_n\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2}=E_0. \tag{430}$$

这个不等式说明任何态下能量的平均值都大于或者等于基态能量，而且只有 $|\psi\rangle=|0\rangle$ 时等号才成立。可以通过不断改变 $|\psi\rangle$ 来得到或者尽可能的接近真正基态，这个过程就是数学上的变分法。

2 氦原子的基态能量

氦原子核内有两个质子和若干中子组成, 核外有两个电子, Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}(\frac{Z}{r_1}+\frac{Z}{r_2}-\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}), \tag{431}$$

其中，$Z=2$ 是核电荷数，m 是电子质量，$\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 是两个电子的位置。如果忽略两个电子之间的相互作用，对于基态，两个电子都占据单粒子的基态，自旋部分一定是单重态，空间部分为

$$\phi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)=\frac{Z^3}{\pi a^3}e^{-Z(r_1+r_2)/a}. \tag{432}$$

由于另一个电子的存在，会对核电荷产生屏蔽效应，电子实际感受到的核电荷会比 $Z=2$ 小，假定屏蔽后的核电荷为 $Z-\eta$，并且以 η 为变分参数来计算基态能量。将 Hamiltonian 改写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}(\frac{Z-\eta}{r_1}+\frac{Z-\eta}{r_2}+\frac{\eta}{r_1}+\frac{\eta}{r_2}-\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}), \tag{433}$$

而变分波函数则写为

$$\phi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{(Z-\eta)^3}{\pi a^3}e^{-(Z-\eta)(r_1+r_2)/a}. \tag{434}$$

于是，

$$\langle\hat{H}\rangle=2(Z-\eta)^2E_1-\frac{5}{4}(Z-\eta)E_1-\frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}(\langle\frac{1}{r_1}\rangle+\langle\frac{1}{r_2}\rangle). \tag{435}$$

而且根据变分波函数（434），可以算出

$$\frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}\langle\frac{1}{r_1}\rangle=\frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}\langle\frac{1}{r_2}\rangle=-2\eta(Z-\eta)E_1, \tag{436}$$

因此，

$$\langle\hat{H}\rangle=2(Z-\eta)^2E_1-\frac{5}{4}(Z-\eta)E_1+4\eta(Z-\eta)E_1. \tag{437}$$

利用 $\partial\langle\hat{H}\rangle/\partial\eta=0$，可得 $\eta=5/16$，将其带入 $\langle\hat{H}\rangle$ 的表达式可得

$$\langle\hat{H}\rangle=\frac{729}{128}E_1=-77.5\text{eV}. \tag{438}$$

可以看出，由于其它电子的屏蔽作用，电子感受到的核电荷数从 $Z=2$ 减小到了 $Z=27/16$。

I 散射问题

1 Lippmann-Schwinger 方程和散射截面

将散射问题的 Hamiltonian 写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}, \tag{439}$$

其中，$\hat{H}_0=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}$ 是动能项，$\hat{V}$ 是散射势。可以选择入射粒子为自由粒子，在没有散射势的情况下，自由粒子状态 $|\boldsymbol{p}\rangle$ 是系统的本征态，本征能量为 $E_{\boldsymbol{p}}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$，只考虑弹性散射。

令 $|\phi\rangle$ 表示入射粒子状态，并且它是 $\hat{H}_0$ 的能量为 E 的本征态，即

$$\hat{H}_0|\phi\rangle=E|\phi\rangle, \tag{440}$$

只考虑弹性散射，

$$(\hat{H}_0+\hat{V})|\psi\rangle=E|\psi\rangle. \tag{441}$$

容易验证，$|\psi\rangle$ 满足下面的方程，

$$|\psi\rangle=\frac{1}{E-\hat{H}_0}\hat{V}|\psi\rangle+|\phi\rangle, \tag{442}$$

为了消除奇异性，在分母上引入一个小的虚部，即

$$|\psi^{\pm}\rangle=\frac{1}{E-\hat{H}_0\pm i\eta}\hat{V}|\psi^{\pm}\rangle+|\phi\rangle, \tag{443}$$

其中 $\eta\to 0$。方程（443）称为 Lippmann-Schwinger 方程。

在坐标表象下方程（443）为

$$\langle\boldsymbol{r}|\psi^{\pm}\rangle=\langle\boldsymbol{r}|\phi\rangle+\int d^3r'\langle\boldsymbol{r}|\frac{1}{E-\hat{H}_0\pm i\eta}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\hat{V}|\psi^{\pm}\rangle. \tag{444}$$

如前所述，入射粒子为动量为 $\boldsymbol{p}$ 的平面波，令 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}/\hbar$，则

$$\langle\boldsymbol{r}|\phi\rangle=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{445}$$

先来计算

$$G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle \boldsymbol{r}|\frac{1}{E-\hat{H}_0 \pm i\eta}|\boldsymbol{r}'\rangle, \tag{446}$$

容易验证，$G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 满足如下方程，

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2 + k^2)G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{447}$$

因此，$G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 是 Green 函数。

$$\begin{aligned} G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') &= \int d^3k' d^3k'' \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}'\rangle\langle \boldsymbol{k}'|\frac{1}{E-\hat{H}_0 \pm i\eta}|\boldsymbol{k}''\rangle\langle \boldsymbol{k}''|\boldsymbol{r}'\rangle \\ &= \frac{i}{4\pi^2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty} dk' \frac{k' e^{ik'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{[k'+(k\pm i\eta)][k'-(k\pm i\eta)]}, \end{aligned} \tag{448}$$

利用留数定理计算上式最后的积分，得到

$$G^{\pm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^{\pm ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}. \tag{449}$$

通常，散射势满足 $\langle \boldsymbol{r}|\hat{V}|\boldsymbol{r}'\rangle = V(r)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$，因此，

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi^{\pm}\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\phi\rangle - \frac{2m}{\hbar^2}\int d^3r' \frac{e^{\pm ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\langle \boldsymbol{r}'|\psi^{\pm}\rangle. \tag{450}$$

如果 $V(\boldsymbol{r})$ 是短程势，当 $r\to\infty$ 时，

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| \approx r - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'/r, \tag{451}$$

$$e^{\pm ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \approx e^{\pm ikr}e^{\mp i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}, \qquad \boldsymbol{k}' = k\boldsymbol{r}/r, \tag{452}$$

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \approx \frac{1}{r}. \tag{453}$$

于是，

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{r}|\psi^{\pm}\rangle &\xrightarrow{r\to\infty} \langle \boldsymbol{r}|\phi\rangle - \frac{2m}{4\pi\hbar^2}\frac{e^{\pm ikr}}{r}\int d^3r' e^{\mp i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\langle \boldsymbol{r}'|\psi^{\pm}\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\frac{e^{\pm ikr}}{r}], \end{aligned} \tag{454}$$

其中，

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}'|\hat{V}|\psi^{\pm}\rangle. \tag{455}$$

这里，$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 称为散射振幅。

因为 $k=k'$，所以方程（454）可以写为

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \xrightarrow{r\to\infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}], \tag{456}$$

其中，(θ,ϕ) 描述的是以入射粒子动量为参考轴（通常定为 z 方向）的方向。

微分散射截面的定义为

$$\sigma(\theta,\phi)=\frac{dn(\theta,\phi)/dt}{|\boldsymbol{j}_i|d\Omega}. \tag{457}$$

对 $d\Omega$ 积分，得到总散射截面，

$$\sigma_t=\int\sigma(\theta,\phi)d\Omega. \tag{458}$$

假定入射粒子沿 z 方向入射，则在 $r\to\infty$ 处波函数可以写为

$$\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}[e^{ikz}+f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}], \tag{459}$$

径向散射流密度为

$$j_s=\frac{\hbar k}{m}\frac{|f(\theta,\phi)|^2}{r^2}. \tag{460}$$

粒子被散射到 (θ,ϕ) 方向立体角元 $d\Omega$ 内的几率流为

$$dP=j_sr^2d\Omega=\frac{\hbar k}{m}|f(\theta,\phi)|^2d\Omega. \tag{461}$$

根据流密度的定义，入射流密度为

$$j_i=\frac{\hbar k}{m}. \tag{462}$$

因此微分散射截面为

$$\sigma(\theta,\phi)=\frac{1}{j_i}\frac{dP}{d\Omega}=|f(\theta,\phi)|^2, \tag{463}$$

总散射截面为

$$\sigma_t=\int\sigma(\theta,\phi)d\Omega=\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}|f(\theta,\phi)|^2\sin\theta d\theta. \tag{464}$$

2 Born 近似

将方程（454）改写为

$$\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\xrightarrow{r\to\infty}\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle-\frac{4\pi^2m}{(2\pi)^{3/2}\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}\int d^3r'\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\psi\rangle. \tag{465}$$

做迭代求级数解，有

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\xrightarrow{r\to\infty}&\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle-\frac{4\pi^2m}{(2\pi)^{3/2}\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}|\boldsymbol{k}\rangle\\&+\left[-\frac{4\pi^2m}{(2\pi)^{3/2}\hbar^2}\right]^2\frac{e^{ikr}}{r}\int d^3r'\frac{e^{ikr'}}{r'}\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{k}''|\hat{V}|\boldsymbol{k}\rangle+\cdots,\end{aligned} \tag{466}$$

其中 $\boldsymbol{k}''=k\boldsymbol{r}'/r'$。在一阶近似下，散射幅为

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=-\frac{4\pi^2m}{\hbar^2}\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}|\boldsymbol{k}\rangle=-\frac{4\pi^2m}{\hbar^2}\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3re^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r}),\qquad(467)$$

微分散射截面为

$$\sigma(\theta,\phi)=|f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')|^2=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int d^3re^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\right|^2,\qquad(468)$$

这就是散射截面的一级 Born 近似。

如果 $V(\boldsymbol{r})$ 具有球对称，定义 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$，取 z 轴沿着 $\boldsymbol{q}$ 方向，则

$$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}=qr\cos\theta'.\qquad(469)$$

于是，

$$\sigma(\theta,\phi)=\frac{4m^2}{\hbar^4q^2}\left|\int_0^\infty rV(r)\sin qrdr\right|^2.\qquad(470)$$

其中，$q=2k\sin\frac{\theta}{2}$，θ 为散射角。

3 分波法

仍然考虑入射粒子为平面波（沿 z 方向入射），利用

$$\begin{aligned}e^{ikz}&=\sum_{l=0}^{\infty}i^l\sqrt{4\pi(2l+1)}j_l(kr)Y_{l0}(\theta,\phi)\\&\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}i^l\sqrt{4\pi(2l+1)}Y_{l0}(\theta,\phi)\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)\\&=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}Y_{l0}(\theta,\phi)\frac{1}{2ik}\left(\frac{e^{ikr}}{r}-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{r}\right),\end{aligned}\qquad(471)$$

有

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle&\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}[e^{ikz}+f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}]\\&=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\frac{Y_{l0}(\theta,\phi)}{2ik}\left[(1+2ika_l(k))\frac{e^{ikr}}{r}-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{r}\right].\end{aligned}\qquad(472)$$

因为入射平面波是角动量 $\hat{L}_z$ 的本征态（量子数 $m=0$），所以在散射波的展开中只需要保留 $m=0$ 的项。弹性散射要求几率守恒，因此

$$|S_l(k)|=1.\qquad(473)$$

令

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l}, \tag{474}$$

其中 δ_l 为实数，于是，

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \xrightarrow{r\to\infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{i^l e^{i\delta_l}}{kr} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) Y_{l0}(\theta,\phi). \tag{475}$$

在离散射中心无穷远处来看散射势的效果只是改变了波函数的相位，因此称 δ_l 为相移。

根据相移 δ_l 的定义，有

$$a_l(k) = \frac{S_l(k)-1}{2ik} = \frac{e^{i\delta_l}\sin\delta_l}{k}. \tag{476}$$

分波散射振幅为

$$f_l(\theta,\phi) = \frac{1}{k}\sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_{l0}(\theta,\phi). \tag{477}$$

(θ,ϕ) 方向总散射振幅为

$$f(\theta,\phi) = \sum_l f_l(\theta,\phi) = \frac{1}{k}\sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_{l0}(\theta,\phi), \tag{478}$$

利用 $Y_{l0}(\theta,\phi)$ 的正交性，可以写出总散射截面

$$\sigma_t = \int |f(\theta,\phi)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)\sin^2\delta_l. \tag{479}$$

考虑到 $Y_{l0}(0,\phi) = \sqrt{(2l+1)/4\pi}$，有

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0,\phi), \tag{480}$$

这里 $f(\theta,\phi)$ 与 ϕ 无关。方程（480）称为光学定理，它给出了向前散射振幅与总散射截面的关系。

例题：对于如下球形势井，

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a, \\ 0, & r \geq a, \end{cases} \tag{481}$$

其中 $V_0 > 0$ 是常数，在低能散射下，只考虑 s 波，计算散射截面。

4　全同粒子散射

全同粒子散射必须考虑粒子的交换对称性，而且不能认为靶是不动的，这时需要在质心系中研究两个粒子的相对运动。假定两个粒子的相互作用与自旋无关，则波函数的自旋和空间部分可以分离。相对运动部分的波函数在 $r\to\infty$ 处可以写为

$$\psi(r,\theta,\phi)=A\{(e^{ikz}\pm e^{-ikz})+[f(\theta,\phi)\pm f(\pi-\theta,\pi+\phi)]\frac{e^{ikr}}{r}\}. \tag{482}$$

因为交换两个粒子相当于 $\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$，也就是 $(r,\theta,\phi)\to(r,\pi-\theta,\pi+\phi)$，所以上式“$+$”代表交换对称波函数，“$-$”代表交换反对称波函数。

（1）自旋 $S=0$ 的全同粒子

因为 $S=0$，所以粒子为玻色子，波函数必须交换对称。由于 $S=0$，自旋部分只有交换对称一中情况，因此空间部分也必须交换对称。于是，这种情况下，定义微分散射截面为

$$\begin{aligned}\sigma(\theta,\phi)&=|f(\theta,\phi)+f(\pi-\theta,\pi+\phi)|^2\\&=|f(\theta,\phi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\phi)|^2+2\,\mathrm{Re}[f^*(\theta,\phi)f(\pi-\theta,\pi+\phi)].\end{aligned} \tag{483}$$

（2）自旋 $S=1/2$ 的全同粒子

自旋 $S=1/2$ 的粒子为费米子，波函数要满足交换反对称。有两种情况，自旋单重态要求空间部分交换对称，自旋三重态要求空间部分交换反对称。假定入射粒子是非极化的，则单重态和三重态的统计权重分别为 1/4 和 3/4，因此微分散射截面为

$$\begin{aligned}\sigma(\theta,\phi)&=\frac{1}{4}|f(\theta,\phi)+f(\pi-\theta,\pi+\phi)|^2+\frac{3}{4}|f(\theta,\phi)-f(\pi-\theta,\pi+\phi)|^2\\&=|f(\theta,\phi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\phi)|^2-\mathrm{Re}[f^*(\theta,\phi)f(\pi-\theta,\pi+\phi)].\end{aligned} \tag{484}$$

J　绝热近似

1　绝热定理

绝热定理的内容：假定系统的 Hamiltonian 随时间缓慢变化，如果在初始时刻 t_0，系统处在 $\hat{H}(t_0)$ 的第 n 个瞬时本征态 $|n(t_0)\rangle$，那么在此后任意时刻 t，系统会保持在 $\hat{H}(t)$ 的第 n 个瞬时本征态 $|n(t)\rangle$。

对于含时的 Hamiltonian，系统的本征能量和能量本征态都是含时的，即

$$\hat{H}(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle. \tag{485}$$

但是在任意瞬时时刻，能量本征态仍然构成一组正交完备基，即

$$\langle m(t)|n(t)\rangle = \delta_{mn}, \tag{486}$$

并且 Schrödinger 方程的任意解都可以写成如下的展开形式，

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n(t)\rangle e^{i\theta_n(t)}, \tag{487}$$

其中相位 $\theta_n(t)$ 为

$$\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n(t')dt'. \tag{488}$$

将方程（487）代入 Schrödinger 方程有，

$$\begin{aligned} i\hbar\sum_n \Bigg[\left(\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)\right)|n(t)\rangle e^{i\theta_n(t)} + c_n(t)\left(\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle\right)e^{i\theta_n(t)} \\ + ic_n(t)|n(t)\rangle e^{i\theta_n(t)}\frac{\partial}{\partial t}\theta_n(t)\Bigg] = \sum_n c_n(t)\left(\hat{H}(t)|n(t)\rangle\right)e^{i\theta_n(t)}. \end{aligned} \tag{489}$$

根据 $\theta_n(t)$ 的定义，我们可得上式第二行的两项相等，因此，

$$\sum_n \left(\frac{\partial}{\partial t}c_n(t)\right)|n(t)\rangle e^{i\theta_n(t)} = -\sum_n c_n(t)\left(\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle\right)e^{i\theta_n(t)}. \tag{490}$$

考虑到 $|n(t)\rangle$ 的正交性，有

$$\frac{\partial}{\partial t}c_m(t) = -\sum_n c_n(t)\left(\langle m(t)|\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle\right)e^{i(\theta_n(t)-\theta_m(t))}. \tag{491}$$

对方程（485）两边对时间 t 求导，有

$$\begin{aligned} \langle m(t)|\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{H}(t)\right)|n(t)\rangle + \langle m(t)|\hat{H}(t)\left(\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle\right) \\ = \frac{\partial}{\partial t}E_m(t)\delta_{mn} + E_n(t)\langle m(t)|\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle. \end{aligned} \tag{492}$$

对于 $m \neq n$，

$$\langle m(t)|\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{H}(t)\right)|n(t)\rangle = \left(E_n(t) - E_m(t)\right)\langle m(t)|\frac{\partial}{\partial t}|n(t)\rangle. \tag{493}$$

因此，方程（491）可以写为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}c_m(t) = -c_m(t)\langle m(t)|\frac{\partial}{\partial t}|m(t)\rangle \\ - \sum_{n\neq m} c_n(t)\frac{\langle m(t)|\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{H}(t)\right)|n(t)\rangle}{E_n(t)-E_m(t)}e^{i(\theta_n(t)-\theta_m(t))}. \end{aligned} \tag{494}$$

如果 $\hat{H}(t)$ 随时间缓慢变化，并且能级没有简并，那么可以完全丢掉等式右边第二项，有

$$\frac{\partial}{\partial t}c_m(t) = -c_m(t)\langle m(t)|\frac{\partial}{\partial t}|m(t)\rangle. \tag{495}$$

这就是绝热近似。可以解得，

$$c_m(t) = c_m(0)e^{i\gamma_m(t)}, \tag{496}$$

其中，

$$\gamma_m(t) = i\int_0^t \langle m(t')|\frac{\partial}{\partial t'}|m(t')\rangle dt'. \tag{497}$$

因此，如果在初始时刻系统处在第 n 个本征态，那么在此后任意时刻 t 系统将保持在 $\hat{H}(t)$ 的第 n 个本征态，只是在演化过程中多出了相位。根据上面的推导，可以将初态 $|n(0)\rangle$ 经过时间 t 演化后的状态写为

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\theta_n(t)}e^{i\gamma_n(t)}|n(t)\rangle. \tag{498}$$

通常，$\theta_n(t)$ 称为动力学相位，$\gamma_n(t)$ 称为几何相位。

2 Berry 相位

考虑 Hamiltonian 的时间演化由一些参数的演化引起，即 Hamiltonian 依赖于参数 $\boldsymbol{R}(t) = (R_1(t), R_2(t), \cdots)$，则几何相位可以写为

$$\begin{aligned}\gamma_n &= i\int_0^t \langle n(t')|\frac{\partial}{\partial t'}|n(t')\rangle dt' \\ &= i\int_{\boldsymbol{R}_i}^{\boldsymbol{R}_f} \langle n(\boldsymbol{R})|\nabla_R|n(\boldsymbol{R})\rangle \cdot d\boldsymbol{R},\end{aligned} \tag{499}$$

上面的积分通常依赖于在参数空间的积分路径，因此 γ_n 并不能简单的写成 $\boldsymbol{R}$ 的函数形式。

考虑系统在参数空间沿一个闭合回路 C 的演化，即 $\boldsymbol{R}(t)$ 随时间从 $\boldsymbol{R}(0)$ 变到 $\boldsymbol{R}(T) = \boldsymbol{R}(0)$。几何相位由如下环路积分给出，

$$\gamma_n(C) = i\oint_C \langle n(\boldsymbol{R})|\nabla_R|n(\boldsymbol{R})\rangle \cdot d\boldsymbol{R}. \tag{500}$$

$\gamma_n(C)$ 称为 Berry 相位。利用 Stokes 定理我们可以将线积分变换成面积分，

$$\begin{aligned}\gamma_n(C) &= -\mathrm{Im}\iint_C d\mathbf{S}\cdot\nabla\times\langle n|\nabla n\rangle \\ &= -\mathrm{Im}\iint_C d\mathbf{S}\cdot\sum_{m\neq n}\langle\nabla n|m\rangle\times\langle m|\nabla n\rangle,\end{aligned} \tag{501}$$

γ_n 可以表示为，

$$\gamma_n(C) = -\iint_C d\mathbf{S} \cdot \mathbf{V}_n \tag{502}$$

其中，

$$\mathbf{V}_n = \sum_{m \neq n} \langle \nabla n | m \rangle \times \langle m | \nabla n \rangle \tag{503}$$

称为 Berry 曲率。

对方程 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ 两边求微分，有

$$\nabla(\hat{H}|n\rangle) = (\nabla\hat{H})|n\rangle + \hat{H}|\nabla n\rangle = E_n|\nabla n\rangle. \tag{504}$$

因此，

$$\langle m|\nabla n\rangle = \frac{\langle m|(\nabla\hat{H})|n\rangle}{E_n - E_m}, \quad m \neq n \tag{505}$$

所以我们有

$$\mathbf{V}_n = \mathrm{Im} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|\nabla\hat{H}|m\rangle \times \langle m|\nabla\hat{H}|n\rangle}{(E_n - E_m)^2}. \tag{506}$$

K Heisenberg 表象和相互作用表象

1 Heisenberg 表象

时间演化算符为

$$\hat{U}(t', t) = e^{-i\hat{H}(t'-t)/\hbar}. \tag{507}$$

对于任意一个量子态 $|\psi(t)\rangle$，算符 $\hat{A}$ 的期待值为

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle, \tag{508}$$

其中 $|\psi(t)\rangle$ 可以通过 $t = 0$ 时刻的态 $|\psi(0)\rangle$ 利用时间演化算符 $\hat{U}(t) = \hat{U}(t, 0)$ 得到，

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle. \tag{509}$$

于是，

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(0)|e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|(e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}e^{-i\hat{H}t/\hbar})|\psi(0)\rangle. \tag{510}$$

从这个结果可以看出可以从另外一个角度来考虑量子力学的时间演化：将动力学演化的时间依赖关系合并到算符中，而量子态是不依赖于时间的。因此，可以定义算符的时间演化为

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \tag{511}$$

而量子态不依赖于时间，即任何时刻的态都是 $|\psi\rangle = |\psi(0)\rangle$。这就是量子力学的一种表述形式，称为 Heisenberg 表象，而前面所采用的表述形式称为 Schrödinger 表象。

Schrödinger 表象和 Heisenberg 表象下态矢量和算符的关系，

$$|\psi_H\rangle = |\psi_S(0)\rangle, \qquad \hat{A}_H(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}_S e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \tag{512}$$

两个表象在 $t=0$ 时刻是一致的。

根据方程（512），有

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_H(t), \hat{H}] + e^{i\hat{H}t/\hbar}(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S)e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \tag{513}$$

这个方程称为 Heisenberg 运动方程。

因为 Heisenberg 表象中的算符具有时间依赖关系，所以 Heisenberg 表象中的对易关系也与 Schrödinger 表象不一样，而且还依赖于具体的 Hamiltonian。

2 相互作用表象

类似于 Heisenberg 表象，相互作用表象中的态矢量和算符也通过一个幺正变换与 Schrödinger 表象联系。将 Schrödinger 表象中的 Hamiltonian 分为两部分，

$$\hat{H}_S = \hat{H}_{0,S} + \hat{H}_{1,S}, \tag{514}$$

其中 $\hat{H}_{0,S}$ 包含我们已经知道其严格解的部分。在相互作用表象中，态矢量和算符分别定义为

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}|\psi_S(t)\rangle, \qquad \hat{A}_I(t) = e^{i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}\hat{A}_S e^{-i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}, \tag{515}$$

于是，

$$\hat{H}_{0,I}(t) = e^{i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}\hat{H}_{0,S}e^{-i\hat{H}_{0,S}t/\hbar} = \hat{H}_{0,S}, \quad \hat{H}_{1,I}(t) = e^{i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}\hat{H}_{1,S}e^{-i\hat{H}_{0,S}t/\hbar}. \tag{516}$$

根据这些结果，对于相互作用表象下的态矢量，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_{1,I}(t)|\psi_I(t)\rangle, \tag{517}$$

算符的运动方程为

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_I(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_I(t), \hat{H}_0] + e^{i\hat{H}_0t/\hbar}(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S)e^{-i\hat{H}_0t/\hbar}, \tag{518}$$

其中 $\hat{H}_0 = \hat{H}_{0,I}(t) = \hat{H}_{0,S}$。