量子化学笔记

Kajih Du

目录

1 Schrödinger 方程 **1**

1.1 波函数 1

1.2 含时 Schrödinger 方程 . . . 2

1.3 定态 Schrödinger 方程 . . . 3

2 算符 **5**

2.1 算符的定义 5

2.2 Hermite 算符 5

2.3 对易子 8

2.4 Dirac 记号 10

3 势箱中的粒子 **12**

3.1 一维势箱 12

3.2 三维势箱 13

3.3 隧道效应 14

4 一维谐振子 **18**

4.1 级数求解法 18

4.2 一维谐振子的升降算符 . . . 20

5 角动量 **23**

5.1 多种物理量的同时测量 . . . 23

5.2 Heisenberg 测不准关系式 . 24

5.3 单粒子体系角动量 25

5.3.1 $\hat{L}_z$ 本征函数和本征值 26

5.3.2 $\hat{L}^2$ 本征函数和本征值 27

5.4 角动量的升降算符 28

6 氢原子 **31**

6.1 中心力问题 31

6.2 类氢原子 32

6.3 刚性转子 33

7 量子力学基本原理 **34**

7.1 本征函数展开 34

7.2 Hilbert 空间 35

7.3 可对易算符的本征函数 . . . 35

7.3.1 逆定理 35

7.3.2 正定理 36

7.3.3 矩阵元的定理 37

7.4 态的叠加原理 38

7.5 守恒量 40

7.6 宇称算符 41

7.7 投影算符 43

Chapter 1

Schrödinger 方程

1.1 波函数

定义：波函数

在一个微观体系中，它的状态和可以确定的全部信息可通过波函数 Ψ 来描述。Ψ 是体系中所有粒子的**坐标**和**时间**的函数。

$$\Psi(q_1, q_2, \cdot, q_n, t)$$

其中 q_i 为第 i 个粒子的坐标 (x_i, y_i, z_i) 或 (r_i, θ_i, ϕ_i).

波函数的特点：

1. 波函数通常以复数形式出现，即 $\psi = a + bi$，因此 $\psi\psi^* = |\psi|^2 = a^2 + b^2$。

2. 空间中某点找到粒子的几率正比于 $\psi^*\psi$，故 $\psi^*\psi$ 为几率密度，$\psi^*\psi \mathrm{d}\tau$ 是在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 中找到粒子的几率。

3. 波函数是状态的一种数学表示，能给出该状态各种物理量的取值及变化的信息。

4. 不含时的波函数 $\psi(x, y, z)$ 为定态波函数，描述稳定的分子或原子内电子在空间某处单位体积内出现的几率不随时间而变化；$\psi(x, y, z, t)$ 为含时波函数，往往用于研究分子的激发态光谱。

5. 具有归一化要求，即粒子在全空间出现的概率为 1.

$$\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau = 1$$

6. 波函数存在奇偶性。

$$\begin{aligned}
&\text{偶函数：} \psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z) \\
&\text{奇函数：} \psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)
\end{aligned}$$

1.2 含时 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程是类比平面单色光波函数的方程得到的。

注意！Schrödinger 方程无法被推导证明，**仅为假设**。

电磁波的波函数可以表示为 $\Psi(x,t)=\Psi_0\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x-\omega t\right)$，以复变函数表示，为

$$\Psi(x,t)=\Psi_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}$$

根据 de Broglie 假设

$$p=\frac{h}{\lambda}=\frac{2\pi\hbar}{\lambda}=\hbar k$$
$$E=h\nu=\hbar\omega$$

于是波函数可以表示为

$$\Psi(x,t)=\Psi_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-p_x x)}$$

对于三维空间运动的粒子，波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}$$

$\mathit{\Psi}(\boldsymbol{r},t)$ 没有直接的物理意义，但其模的平方表示粒子在空间出现的概率密度

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

在体积元 $\mathrm{d}V$ 发现粒子的概率

$$\mathrm{d}w=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}V$$

将波函数对时间 t 求导，得到

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\Psi(x,t)\qquad\Longrightarrow\qquad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=E\Psi(x,t)$$

故定义能量算符（算符本征值为能量）

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

将波函数对位置 x 求导，得到

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p\mathit{\Psi}(x,t)\quad\text{于是}\quad -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}=p_x\mathit{\Psi}(x,t)$$

故定义动量 x 方向分量算符（算符本征值为动量）

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

于是动能算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

对位置 x 再次求导，有

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi(x,t)$$

对于自由粒子，没有势能，能量 $E = \frac{p_x^2}{2m}$，于是得到自由粒子的 *Schrödinger* 方程

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = E\Psi(x,t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}}$$

对于在势场 $V(x,t)$ 的粒子，其 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = E\Psi(x,t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

定义 *Hamilton* 算符为

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)}$$

于是 Schrödinger 方程为

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

对于三维势场 $U(\boldsymbol{r},t)$，Hamilton 算符为

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

1.3 定态 Schrödinger 方程

若势能函数 V 与时间无关，则为定态问题。此时用分离变量法求解 Schrödinger 方程。

$$\Psi(x,t) = \psi(x)T(t)$$

$$\text{又} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

于是有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\right]T(t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial T(t)}{\partial t}\cdot\psi(x)$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}=\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+V(x)\psi(x)\right]$$

等式右边与 t 无关，可视为一个常数 E（能量本征值），于是有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}=E$$

方程的解为（T_0 为一个常数）

$$T(t)=T_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$$

同时也有方程

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x)}$$

为**定态 Schrödinger 方程**，也即

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

假设该方程的解为 $\psi(x)$，$T(t)$ 中的常数部分可以并入 $\psi(x)$ 中，则 $\Psi(x,t)=\psi(x)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$.

对于几率密度，此时

$$|\Psi(x,t)|^2=|\psi(x)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}|^2=|\psi(x)|^2|\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}|^2=|\psi(x)|^2$$

定态 Schrödinger 方程一般用于基态的计算，含时 Schrödinger 方程一般用于激发态的计算。

Chapter 2

算符

2.1 算符的定义

定义：算符

算符是将一个函数转变为另一个函数的转换规则。U, W 为两个函数集合，算符 $\hat{L}: U \to W$，对 $u \in U, w \in W$ 有

$$\hat{L}(u) = \hat{L}u = w$$

算符的乘积定义为

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

通常 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 具有不同的效果。例如 $\hat{D} = \mathrm{d}/\mathrm{d}x$，$\hat{x} = x$，于是

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \hat{D}(xf(x)) = f(x) + x\hat{D}f(x) \quad \hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D} \neq \hat{x}\hat{D}$$

2.2 Hermite 算符

定义：Hermite 算符

定义一：对于算符 $\hat{A}$ 与品优函数 ψ，满足以下关系即为 Hermite 算符

$$\int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{D}\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}\tau$$

定义二：对于算符 $\hat{A}$ 和品优函数 f, g，满足以下关系即为 Hermite 算符

$$\int f^* \hat{A}g \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}f)^* g \mathrm{d}\tau$$

定义一和定义二是等价的。

先证明定义二 $\Longrightarrow$ 定义一，只需要令 $f=g=\psi$ 即可。

再证明定义一 $\Longrightarrow$ 定义二，不妨设 $\psi=f+cg$，其中 c 为任意复数常量。于是根据定义一，有

$$\int (f+cg)^*\hat{A}(f+cg)\mathrm{d}\tau=\int [\hat{A}(f+cg)]^*(f+cg)\mathrm{d}\tau$$

展开得到

$$\begin{aligned}LHS&=\int f^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau+c\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+c^*\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau+c^*c\int g^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau\\RHS&=\int(\hat{A}f)^*f\mathrm{d}\tau+c\int\hat{(}Af)^*g\mathrm{d}\tau+c^*\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau+c^*c\int(\hat{A}g)^*g\mathrm{d}\tau\end{aligned}$$

根据定义一有

$$\int f^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*f\mathrm{d}\tau\qquad\int g^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}g)^*g\mathrm{d}\tau$$

于是得到

$$c\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+c^*\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=c\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau+c^*\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau$$

因为 c 是任意复数，不妨令 $c=1$，此时有

$$\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau+\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau\tag{1}$$

令 $c=\mathrm{i}$，此时有

$$\mathrm{i}\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\mathrm{i}\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau$$

于是

$$\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau-\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau-\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau\tag{2}$$

联立 (1)(2)，得到

$$\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau\qquad\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau$$

即定义二。

对于两个不同的品优函数 ψ_i,ψ_j，$\hat{A}$ 为 Hermite 算符，于是有

$$\int\psi_i^*\hat{A}\psi_j\mathrm{d}\tau=\int\psi_j(\hat{A}\psi_i)^*\mathrm{d}\tau$$

物理量 A 的平均值为

$$\langle A\rangle=\frac{\displaystyle\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau}{\displaystyle\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau}$$

若波函数是归一化的，则

$$\langle A\rangle=\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau$$

Hermite 算符本征值和平均值的性质

性质：Hermite 算符对应的物理量的**平均值与本征值一定为实数**

证明过程如下。

对于 Hermite 算符 $\hat{A}$

$$(\hat{A}\psi)^* = \hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^*$$

$$\int \psi^*(\hat{A}\psi)\mathrm{d}\tau = a\int \psi^*\psi\mathrm{d}\tau$$

$$\int \psi(\hat{A}\psi)^*\mathrm{d}\tau = a^*\int \psi^*\psi\mathrm{d}\tau$$

根据 Hermite 算符的性质，$\int \psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^*\mathrm{d}\tau$，于是

$$a\int \psi^*\psi\mathrm{d}\tau = a^*\int \psi^*\psi\mathrm{d}\tau$$

又积分不为零，于是得到 $a^* = a$，即 a 为实数。

Hermite 算符本征函数的性质

性质：对于不同的特征值 $a_i, a_j(a_i \neq a_j)$，对应的本征函数 ψ_i, ψ_j 满足正交性

$$\int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau = 0$$

因为有（注意之前已经证明 Hermite 算符 $a_i^* = a_i$）

$$(\hat{A}\psi_i)^* = a_i^*\psi_i^* = a_i\psi_i^* \int \psi_i^*\hat{A}\psi_j\mathrm{d}\tau = \int \psi_j(\hat{A}\psi_i)^*\mathrm{d}\tau$$

对于上式

$$LHS = a_j\int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau \qquad RHS = a_i\int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau$$

移项

$$(a_j - a_i)\int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau = 0$$

又 $a_j - a_i \neq 0$，于是正交性得证

$$\int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau = 0$$

因此对于 Hermite 算符，存在正交归一的完备特征函数集合，使

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \int \psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & ,i \neq j \\ 1 & ,i = j \end{cases}$$

其中 δ_{ij} 为 *Kronecker* 函数。

Hermite 算符和与积的性质

- Hermite 算符和实常数的乘积仍然为 Hermite 算符。
- 两个对易的 Hermite 算符的乘积仍然为 Hermite 算符。
- 两个 Hermite 算符的和仍然是 Hermite 算符。

2.3 对易子

定义：对易子

定义两个算符 $\hat{A},\hat{B}$ 的对易子

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

若两个算符的对易子为 0，则运算过程中可交换。
两个可对易的算符具有相同的本征函数。

Example 1：简单的对易子案例

对于上面的算符 $\hat{D},\hat{x}$，其对易子为

$$[\hat{D},\hat{x}]=\hat{D}\hat{x}-\hat{x}\hat{D}=(1+\hat{x}\hat{D})-\hat{x}\hat{D}=1$$

Example 2：角动量算符的对易关系

角动量算符之间的一些对易关系

$$[\hat{M}_x,\hat{M}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{M}_z$$
$$[\hat{M}^2,\hat{M}_x]=0\qquad[\hat{M}^2,\hat{M}_y]=0\qquad[\hat{M}^2,\hat{M}_z]=0$$

Example 3：对易关系证明

若 $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=1$，证明 $\hat{F}\hat{G}^n-\hat{G}^n\hat{F}=n\hat{G}^{n-1}$
用数学归纳法证明。
当 $n=1$ 时，结论成立，假设当 $n=k$ 时 $\hat{F}\hat{G}^k-\hat{G}^k\hat{F}=k\hat{G}^{k-1}$，则当 $n=k+1$ 时

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{G}^{k+1}-\hat{G}^{k+1}\hat{F}&=(\hat{F}\hat{G}^k)\hat{G}-\hat{G}^k(\hat{G}\hat{F})\\&=(k\hat{G}^{k-1}+\hat{G}^k\hat{F})\hat{G}-\hat{G}^k(\hat{G}\hat{F})\end{aligned}$$

$$= k\hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{F}\hat{G}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F})$$

由 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$，于是有 $\hat{F}\hat{G} = 1 + \hat{G}\hat{F}$，于是

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= k\hat{G}^k + \hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= (k+1)\hat{G}^k\end{aligned}$$

原命题得证。

对易子的一些性质：

$$\begin{aligned}[\hat{F}, \hat{G}] &= -[\hat{G}, \hat{F}] \\ [\hat{F}, \hat{G} + \hat{M}] &= [\hat{F}, \hat{G}] + [\hat{F}, \hat{M}] \\ [\hat{F}, \hat{G}\hat{M}] &= \hat{G}[\hat{F}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{G}]\hat{M} \\ [\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] &= \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G} \\ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0 \qquad (\text{Jacobi 恒等式})\end{aligned}$$

下面是某些性质的简单推导。
$[\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] = \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G}$ 的证明：

$$\begin{aligned}[\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] &= \hat{F}\hat{G}\hat{M} - \hat{M}\hat{F}\hat{G} \\ &= \hat{F}\hat{G}\hat{M} - \hat{F}\hat{M}\hat{G} + \hat{F}\hat{M}\hat{G} - \hat{M}\hat{F}\hat{G} \\ &= \hat{F}(\hat{G}\hat{M} - \hat{M}\hat{G}) + (\hat{F}\hat{M} - \hat{M}\hat{F})\hat{G} \\ &= \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G}\end{aligned}$$

Jacobi 恒等式的证明：

$$\begin{aligned}[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] &= [\hat{A}, \hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}] \\ &= [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] - [\hat{A}, \hat{C}\hat{B}] \\ &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} - \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ &= [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{C}]] - [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] \\ &= -[\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] - [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] \\ &\implies [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0\end{aligned}$$

2.4 Dirac 记号

Dirac 标记定义如下："$\langle\psi|$" 称为左矢，"$|\psi\rangle$" 称为右矢。

对于两个函数间的乘积有

$$\int f_m^* f_n \mathrm{d}\tau = \langle f_m|f_n\rangle = (f_m, f_n) = \langle m|n\rangle$$

相当于将左矢投影到右矢。

对于有算符作用的乘积，定义为

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \mathrm{d}\tau = \langle f_m|\,\hat{A}\,|f_n\rangle$$

如果函数不会混淆，可以用下标代替，即

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \mathrm{d}\tau = \langle m|\,\hat{A}\,|n\rangle = A_{mn}$$

又函数积分的共轭等于函数共轭的积分，即 $\left(\int f_m^* f_n \mathrm{d}\tau\right)^* = \int f_n^* f_m \mathrm{d}\tau$，于是

$$\langle m|n\rangle^* = \langle n|m\rangle$$

考虑到左矢部分取共轭，右矢部分不取共轭，对于线性算符 $\hat{A}$ 有以下等式成立

$$\langle cf_m|\,\hat{A}\,|f_n\rangle = c^* \langle f_m|\,\hat{A}\,|f_n\rangle$$
$$\langle f_m|\,\hat{A}\,|cf_n\rangle = c\,\langle f_m|\,\hat{A}\,|f_n\rangle$$

对于 Hermite 算符，满足

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_n (\hat{A}\psi_m)^* \mathrm{d}\tau = \left(\int \psi_n^* \hat{A} \psi_m \mathrm{d}\tau\right)^*$$

用 Dirac 符号表记为

$$\langle\psi_m|\,\hat{A}\,|\psi_n\rangle = \langle\psi_n|\,\hat{A}\,|\psi_m\rangle^* = \langle\hat{A}\psi_m\,|\psi_n\rangle \quad \text{或} \quad \langle m|\,\hat{A}\,|n\rangle = \langle n|\,\hat{A}\,|m\rangle^*$$

或者

$$A_{mn} = A_{nm}^*$$

对于两个 Hermite 算符 $\hat{A}, \hat{B}$，有

$$\begin{aligned}\langle\psi_m|\,\hat{A}\hat{B}\,|\psi_n\rangle = \left\langle \psi_m \middle| \hat{A} \middle| \hat{B}\psi_n \right\rangle = \left\langle \hat{B}\psi_n \middle| \hat{A} \middle| \psi_n \right\rangle^* = \left\langle \hat{B}\psi_n \middle| \hat{A}\psi_m \right\rangle^* \\ = \left\langle \hat{A}\psi_m \middle| \hat{B}\psi_n \right\rangle\end{aligned}$$

即

$$\langle\psi_m|\,\hat{A}\hat{B}\,|\psi_n\rangle = \left\langle \hat{A}\psi_m \middle| \hat{B}\psi_n \right\rangle$$

Dirac 记号的矩阵表示

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \vdots \\ \psi_n^* \end{bmatrix}$$

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^* = \begin{bmatrix} \psi_1 & \psi_2 & \cdots & \psi_n \end{bmatrix}$$

Dirac 记号还有以下显然的性质

$$\langle a|b+c\rangle = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle$$

$$\langle a+b|c\rangle = \langle a|c\rangle + \langle b|c\rangle$$

$$\langle a|\lambda b\rangle = \lambda \langle a|b\rangle$$

$$\langle \lambda a|b\rangle = \lambda^* \langle a|b\rangle$$

一组波函数 $\{\psi_i\}$ 的正交归一化条件可以表示为

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$$

Chapter 3

势箱中的粒子

3.1 一维势箱

一维势箱的势能函数为 $V(x) = \begin{cases} 0 & ,0 \le x \le a \\ \infty & ,\text{else} \end{cases}$

根据定态 Schrödinger 方程，在势阱内

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1(x)}{\mathrm{d}x^2} = E\psi_1(x)$$

可得

$$\psi_1(x) = C\sin(kx+\delta) \quad \text{其中} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

在势阱外

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_2(x)}{\mathrm{d}x^2} + \infty \cdot \psi_2(x) = E\psi_2(x)$$

又 $\psi_2(x)$ 有界，故 $\psi_2(x) = 0$。

又有边界条件

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) = 0 \\ \psi_1(a) = \psi_2(a) = 0 \end{cases}$$

得到

$$\sin\delta = 0, \sin(ka+\delta) = 0$$

于是

$$\delta = 0, ka = n\pi$$

得到粒子在一维势箱中的**能量**

$$\boxed{\frac{2mE_n}{\hbar^2}a^2 = n^2\pi^2 \quad \text{即} \quad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}}$$

零点能为

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{h^2}{8ma^2}$$

由归一化条件

$$\int_0^a \psi^2(x)\mathrm{d}x = C^2\int_0^a \sin^2 kx\mathrm{d}x = \frac{C^2}{k}\int_0^{n\pi} \sin^2 t\mathrm{d}t = \frac{C^2}{k}\frac{n\pi}{2} = 1$$

于是

$$C = \sqrt{\frac{2k}{n\pi}} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

于是一维无限深势阱的**波函数**为

$$\boxed{\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) & ,0 \le x \le a \\ 0 & ,\text{else} \end{cases}}$$

位置算符 $\hat{x} = x$，于是粒子在箱中的平均位置为

$$\langle x\rangle = \langle\psi_n|\,\hat{x}\,|\psi_n\rangle = \frac{2}{a}\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x = \frac{x}{2}$$

3.2 三维势箱

三维势箱中的势场 $V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & ,0<x<a, 0<y<b, 0<z<c \\ \infty & ,\text{else} \end{cases}$

定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}) = E\psi$$

假设方程具有变量分离的解

$$\psi(x,y,z) = f(x)g(y)h(z)$$

于是

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = g(y)h(z)\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}$$
$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = f(x)h(z)\frac{\mathrm{d}^2 g(y)}{\mathrm{d}y^2}$$
$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = f(x)g(y)\frac{\mathrm{d}^2 g(z)}{\mathrm{d}z^2}$$

代入 Schrödinger 方程，得到

$$\frac{\hbar^2}{2m}(f''gh + fg''h + fgh'') + Efgh = 0$$

于是有

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{f''}{f}+\frac{g''}{g}+\frac{h''}{h})+E=0$$

令 $E=E_x+E_y+E_z$，其中

$$E_x=\frac{\hbar^2 f''}{2mf} \quad E_y=\frac{\hbar^2 g''}{2mg} \quad E_z=\frac{\hbar^2 h''}{2mh}$$

于是化为三个方程

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE_x}{\hbar^2}f=0\\ \frac{\mathrm{d}^2 g}{\mathrm{d}y^2}+\frac{2mE_y}{\hbar^2}g=0\\ \frac{\mathrm{d}^2 h}{\mathrm{d}z^2}+\frac{2mE_z}{\hbar^2}h=0\end{aligned}$$

相当于三个一维势箱的方程，可以类似解得

$$\begin{aligned}f(x)&=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi x}{a} \quad & E_x&=\frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\\ g(y)&=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_y\pi y}{b} \quad & E_y&=\frac{n_y^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}\\ h(z)&=\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \quad & E_z&=\frac{n_z^2\pi^2\hbar^2}{2mc^2}\end{aligned}$$

总能量

$$E=E_x+E_y+E_z=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

势箱内的**波函数**

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)$$

3.3 隧道效应

波函数一阶导数的性质

品优波函数的一阶导数是连续的，即 $\psi'(x_0^-)=\psi'(x_0^+)$

证明比较容易，根据 Schrödinger 方程有

$$\psi''(x)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0$$

将等式两端在区间 $(x_0-\varepsilon,x_0+\varepsilon)$ 上积分，于是有

$$\psi'(x_0+\varepsilon)-\psi'(x_0-\varepsilon)=-\frac{2m}{\hbar^2}\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon}(E-V(x))\psi(x)\mathrm{d}x$$

两边取极限使 $\varepsilon \to 0$，于是

$$\psi'(x_0^+) - \psi'(x_0^-) = \lim_{\varepsilon\to 0} -\frac{2m}{\hbar^2}\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon}(E-V(x))\psi(x)\mathrm{d}x = 0$$

于是 $\psi'(x_0^-) = \psi'(x_0^+)$。

再考虑势垒的问题。假设有如下矩形势垒 $V(x) = \begin{cases} V_0 > E & , -a < x < a \\ 0 & , \text{else} \end{cases}$

在势垒外，能量本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi$$

在势垒内，能量本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V_0\psi = E\psi$$

首先考虑 $V_0 < E$ 的情况，令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, k' = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$，于是当 $x < -a$ 时，波函数为

$$\psi_1 = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$$

其中 A 为入射波振幅，B 为反射波振幅。

当 $-a < x < a$ 时，波函数为

$$\psi_2 = C\mathrm{e}^{k'x} + D\mathrm{e}^{k'x}$$

当 $x > a$ 时，波函数为（假设只有透射波的存在）

$$\psi_3 = F\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$$

根据边界条件需要有

$$\begin{cases} \psi_1(-a) = \psi_2(-a), \psi_1'(-a) = \psi_2'(-a) \\ \psi_2(a) = \psi_3(a), \psi_2'(a) = \psi_3'(a) \end{cases}$$

于是

$$\begin{cases} A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} + B\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} = C\mathrm{e}^{-k'a} + D\mathrm{e}^{k'a} \\ \mathrm{i}k(A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} - B\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}) = k'(C\mathrm{e}^{-k'a} - D\mathrm{e}^{k'a}) \\ C\mathrm{e}^{k'a} + D\mathrm{e}^{-k'a} = F\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} \\ k'(C\mathrm{e}^{k'a} - D\mathrm{e}^{-k'a}) = \mathrm{i}kF\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} \end{cases}$$

于是

$$C\mathrm{e}^{k'a} + D\mathrm{e}^{-k'a} = F\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}$$

$$
\begin{aligned}
C\mathrm{e}^{k'a} - D\mathrm{e}^{-k'a} &= \mathrm{i}\frac{k}{k'}F\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} \\
A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} + B\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} &= C\mathrm{e}^{-k'a} + D\mathrm{e}^{k'a} \\
A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} - B\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} &= -\mathrm{i}\frac{k'}{k}(C\mathrm{e}^{-k'a} - D\mathrm{e}^{k'a})
\end{aligned}
$$

于是

$$
\begin{aligned}
C\mathrm{e}^{k'a} &= \frac{1}{2}F\left(1+\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} \\
D\mathrm{e}^{-k'a} &= \frac{1}{2}F\left(1-\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} \\
A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} &= \frac{1}{2}\left(C\mathrm{e}^{-k'a} + D\mathrm{e}^{k'a} - \mathrm{i}\frac{k'}{k}(C\mathrm{e}^{-k'a} - D\mathrm{e}^{k'a})\right) \\
B\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} &= \frac{1}{2}\left(C\mathrm{e}^{-k'a} + D\mathrm{e}^{k'a} + \mathrm{i}\frac{k'}{k}(C\mathrm{e}^{-k'a} - D\mathrm{e}^{k'a})\right)
\end{aligned}
$$

进而

$$
\begin{aligned}
C &= \frac{1}{2}F\left(1+\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-k'a} \\
D &= \frac{1}{2}F\left(1-\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka+k'a}
\end{aligned}
$$

于是

$$
\begin{aligned}
A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} &= \frac{1}{2}\left(C\mathrm{e}^{-k'a} + D\mathrm{e}^{k'a} - \mathrm{i}\frac{k'}{k}(C\mathrm{e}^{-k'a} - D\mathrm{e}^{k'a})\right) \\
&= \frac{1}{2}\left[\left(1-\mathrm{i}\frac{k'}{k}\right)C\mathrm{e}^{-k'a} + \left(1+\mathrm{i}\frac{k'}{k}\right)D\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'a}\right] \\
&= \frac{F}{4}\left[\left(1-\mathrm{i}\frac{k'}{k}\right)\left(1+\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-2k'a} + \left(1+\mathrm{i}\frac{k'}{k}\right)\left(1-\mathrm{i}\frac{k}{k'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka+2k'a}\right] \\
&= \frac{F}{4}\left[\left(2+\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka-2k'a} + \left(2-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka+2k'a}\right] \\
&= \frac{F}{4}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}\left[\left(2+\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\right)\mathrm{e}^{-2k'a} + \left(2-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\right)\mathrm{e}^{2k'a}\right] \\
&= \frac{F}{4}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}\left[4\cdot\left(\frac{\mathrm{e}^{2k'a}+\mathrm{e}^{-2k'a}}{2}\right) - 2\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\left(\frac{\mathrm{e}^{2k'a}-\mathrm{e}^{-2k'a}}{2}\right)\right] \\
&= \frac{F}{4}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}\left[4\cdot\cosh(2k'a) - 2\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right] \\
&= \frac{F}{2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}\left[2\cdot\cosh(2k'a) - \mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right] \\
\implies A &= \frac{F}{2}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}\left[2\cdot\cosh(2k'a) - \mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right]
\end{aligned}
$$

于是透射率 T 可以表示为

$$
\begin{aligned}
T^{-1}=\frac{|A|^2}{|F|^2}&=\frac{\left|\frac{1}{2}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}\left[2\cdot\cosh(2k'a)-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right]\right|^2|F|^2}{|F|^2}\\
&=\frac{1}{4}\left|\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}\right|^2\left|2\cdot\cosh(2k'a)-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right|^2\\
&=\frac{1}{4}\left|2\cdot\cosh(2k'a)-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right|^2
\end{aligned}
$$

注意到

$$
\frac{k'^2+k^2}{kk'}=\frac{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}}{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\cdot\frac{2mE}{\hbar^2}}}=\frac{V_0-2E}{\sqrt{E(V_0-E)}}
$$

进而

$$
\begin{aligned}
T^{-1}&=\frac{1}{4}\left|2\cdot\cosh(2k'a)-\mathrm{i}\frac{k^2-k'^2}{kk'}\sinh(2k'a)\right|^2\\
&=\frac{1}{4}\left(4\cosh^2(2k'a)+\left(\frac{k'^2+k^2}{kk'}\right)^2\sinh^2(2k'a)\right)\\
&=\frac{1}{4}\left(4+4\sinh^2(2k'a)+\left(\frac{V_0-2E}{\sqrt{E(V_0-E)}}\right)^2\sinh^2(2k'a)\right)\\
&=1+\left(\sinh^2(2k'a)+\frac{1}{4}\frac{(V_0-2E)^2}{E(V_0-E)}\sinh^2(2k'a)\right)\\
&=1+\left(1+\frac{(V_0-2E)^2}{4E(V_0-E)}\right)\sinh^2(2k'a)\\
&=1+\left(\frac{V_0^2-\cancel{4EV_0}+\cancel{4E^2}+\cancel{4EV_0}-\cancel{4E^2}}{4E(V_0-E)}\right)\sinh^2(2k'a)\\
&=1+\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)}\sinh^2(2k'a)
\end{aligned}
$$

于是得到透射率 T 满足

$$
T^{-1}=1+\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)}\sinh^2(\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)})
$$

可以发现与经典物理学情况不同，粒子有一定几率穿过比自己能量高的能垒，即**隧道效应**。

用类似的方法可以处理得到 $V_0=E$ 时，$T^{-1}=1+\frac{2mE}{\hbar^2}a^2$；$V_0<E$ 时，$T^{-1}=1+\frac{V_0^2}{4E(E-V_0)}\sin^2(\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_0)})$

Chapter 4

一维谐振子

4.1 级数求解法

一维谐振子体系的势能为 $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$，于是 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

即

$$\psi'' - \frac{mkx^2}{\hbar^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

又

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

因此

$$\psi'' - \frac{4\pi^2m^2\nu^2x^2}{\hbar^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

令 $\alpha = 2\pi m\nu/\hbar, \lambda = 2mE/\hbar^2$，于是

$$\psi'' - \alpha^2x^2\psi + \lambda\psi = 0$$

设 $\psi(x) = f(x)\mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$，于是化为

$$\mathrm{e}^{-\alpha x^2/2}(f'' - 2\alpha f' - \alpha f + \lambda f) = 0$$

即

$$f'' - 2\alpha x f' - \alpha f + \lambda f = 0$$

假设 $f(x)$ 具有幂级数形式

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n$$

$$f'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} nC_n x^{n-1} \qquad f''(x) = \sum_{n=0}^{\infty}(n+1)(n+2)C_{n+2}x^n$$

于是

$$\sum_{n=0}^{\infty}[(n+1)(n+2)C_{n+2}-2\alpha nC_n+(\lambda-\alpha)C_n]x^n=0$$

因此

$$(n+1)(n+2)C_{n+2}=(2\alpha n-\lambda+\alpha)C_n$$
$$\frac{C_{n+2}}{C_n}=\frac{(2n+1)\alpha-\lambda}{(n+1)(n+2)}$$

令 $C_0=0,C_1\neq 0$，得到特解 $f_1(x)$；令 $C_1=0,C_0\neq 0$，得到特解 $f_0(x)$

$$f_0(x)=\sum_{l=0}^{\infty}C_{2l}x^{2l}$$
$$f_1(x)=\sum_{l=0}^{\infty}C_{2l+1}x^{2l+1}$$

波函数为

$$\psi(x)=\left[A\sum_{l=0}^{\infty}C_{2l}x^{2l}+B\sum_{l=0}^{\infty}C_{2l+1}x^{2l+1}\right]\mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

当 $n\to\infty$，有

$$\frac{C_{n+2}}{C_n}=\frac{(2n+1)\alpha-\lambda}{(n+1)(n+2)}\to\frac{2\alpha}{n}$$

得到的多项式级数的增长趋势与 $\mathrm{e}^{\frac{\alpha}{2}x^2}$ 接近。考虑 $\psi(x)$ 应在 $|x|\to\infty$ 时波函数的极限为 0，只有多项式次数有限时 $\psi(x)$ 收敛至 0。因此多项式应该在某一项截断，需要满足

$$\frac{C_{n+2}}{C_n}=\frac{(2n+1)\alpha-\lambda}{(n+1)(n+2)}=0$$

此时多项式只有有限项，于是可以得到谐振子的能量

$$(2n+1)\alpha=\lambda\implies(2n+1)\cdot\frac{2\pi m\nu}{\hbar}=\frac{2mE}{\hbar^2}\implies E=(n+\frac{1}{2})h\nu\qquad(n=0,1,2,\cdots)$$

粒子的平均位置

$$\langle x\rangle=\langle\psi_v|\,\hat{x}\,|\psi_v\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_v^*x\psi_v\mathrm{d}x=N_v^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}x\left(\sum_{n=0}^{v}C_nx^n\right)^2\mathrm{d}x$$
$$=0\qquad\text{(odd function)}$$

4.2 一维谐振子的升降算符

定义：一维谐振子的升降算符

$$\hat{A}_+ = \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x + 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})$$
$$\hat{A}_- = \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x - 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})$$

一维谐振子模型的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2$$

又有

$$\begin{aligned}
\hat{A}_+\hat{A}_- &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x + 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})(\hat{p}_x - 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x}) \\
&= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + 2m\pi\nu\mathrm{i}(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) + 4\pi^2 m^2\nu^2\hat{x}^2) \\
&= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \mathrm{i}\pi\nu[\hat{x}, \hat{p}_x] + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2 \\
&= \hat{H} + \mathrm{i}\pi\nu(\mathrm{i}\hbar) \\
&= \hat{H} - \frac{1}{2}h\nu \\
\hat{A}_-\hat{A}_+ &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x - 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})(\hat{p}_x + 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x}) \\
&= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 - 2m\pi\nu\mathrm{i}(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) + 4\pi^2 m^2\nu^2\hat{x}^2) \\
&= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} - \mathrm{i}\pi\nu[\hat{x}, \hat{p}_x] + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2 \\
&= \hat{H} - \mathrm{i}\pi\nu(\mathrm{i}\hbar) \\
&= \hat{H} + \frac{1}{2}h\nu
\end{aligned}$$

于是

$$[\hat{A}_+, \hat{A}_-] = -h\nu$$

又

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{A}_\pm] &= [\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x \pm 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}\left([\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, (\hat{p}_x \pm 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})] + [2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, (\hat{p}_x \pm 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x})]\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}\left([\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \pm 2\pi \mathrm{i} m\nu\hat{x}] + [2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, \hat{p}_x]\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm \mathrm{i}\pi\nu[\hat{p}_x^2, \hat{x}] + 2\pi^2\nu^2 m[\hat{x}^2, \hat{p}_x])
\end{aligned}
$$

又根据对易的关系

$$
\begin{aligned}
[\hat{p}_x^2, \hat{x}] &= \hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_x = -2\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x \\
[\hat{x}^2, \hat{p}_x] &= \hat{x}[\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{x} = 2\mathrm{i}\hbar\hat{x}
\end{aligned}
$$

于是

$$
\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{A}_\pm] &= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm 2\pi\nu\hbar\hat{p}_x + 4\pi^2\mathrm{i}\hbar\nu^2 m\hat{x}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm h\nu\hat{p}_x^2 + 2\pi\mathrm{i}h\nu^2 m\hat{x}) \\
&= \frac{h\nu}{\sqrt{2m}}(\pm\hat{p}_x^2 + 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \pm\frac{h\nu}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x^2 \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \pm h\nu\hat{A}_\pm
\end{aligned}
$$

根据对易的关系可知

$$
\hat{H}\hat{A}_+ = \hat{A}_+\hat{H} + h\nu\hat{A}_+ = \hat{A}_+(\hat{H} + h\nu)\hat{H}\hat{A}_- = \hat{A}_-\hat{H} - h\nu\hat{A}_- = \hat{A}_-(\hat{H} - h\nu)
$$

对于 Hamilton 算符，其本征值为能量，即

$$
\hat{H}\psi = E\psi
$$

作用升降算符得到

$$
\begin{aligned}
\hat{H}\hat{A}_+\psi &= \hat{A}_+(\hat{H} + h\nu)\psi = \hat{A}_+(E + h\nu)\psi = (E + h\nu)(\hat{A}_+\psi) \\
\hat{H}\hat{A}_-\psi &= \hat{A}_-(\hat{H} - h\nu)\psi = \hat{A}_-(E - h\nu)\psi = (E - h\nu)(\hat{A}_-\psi)
\end{aligned}
$$

也即 $\hat{A}_+\psi$ 和 $\hat{A}_-\psi$ 仍然是 $\hat{H}$ 的本征函数，对应的能量本征值分别比原来高 $h\nu$ 和低 $h\nu$。

假设能量最低的波函数为 $\psi_{\min}$，于是对其使用降算符后再使用 Hamilton 算符

$$
\hat{H}\hat{A}_-\psi_{\min} = (E_{\min} - h\nu)(\hat{A}_-\psi_{\min})
$$

此时本征值为 $E_{\min} - h\nu$，与最小的能量本征值 $E_{\min}$ 矛盾，为避免矛盾，应使

$$
\hat{A}_-\psi_{\min} = 0
$$

再对 $\hat{A}_-\psi_{\min}$ 作用升算符，有

$$\hat{A}_+\hat{A}_-\psi_{\min} = \hat{A}_+ 0 = 0$$

又根据 $\hat{A}_+\hat{A}_- = \hat{H} - \frac{1}{2}h\nu$

$$\hat{A}_+\hat{A}_-\psi = (\hat{H} - \frac{1}{2}h\nu)\psi_{\min} = (E_{\min} - \frac{1}{2}h\nu)\psi_{\min} = 0$$

于是最小能量

$$E_{\min} = \frac{1}{2}h\nu$$

其余能级的能量可作用 n 次升算符获得，即

$$\hat{H}\hat{A}_+^n\psi_{\min} = (E_{\min} + nh\nu)\hat{A}_+^n\psi_{\min} = (\frac{1}{2}h\nu + nh\nu)\hat{A}_+^n\psi_{\min}$$

即谐振子的能级为

$$E = (n + \frac{1}{2})h\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

Chapter 5

角动量

5.1 多种物理量的同时测量

物理量的测量值：体系的一次测量对应算符的所有本征值之一

1. 态函数为本征函数，则测量值有确定值
2. 态函数不是本征函数，则测量值为本征函数中的一个

两个物理量同时测定，需要 ψ 同时为算符 $\hat{A},\hat{B}$ 的本征函数，需要有 $[\hat{A},\hat{B}]=0$. 对于多个物理量的同时测定，需要保证各物理量对应的算符两两对易。

定义：测量值的偏差

测量值与平均值的偏差定义为

$$\Delta A = A_i - \langle A\rangle$$

因而测量值的方差

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 = \sigma_A^2 &= \int \psi^*(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi^*(\hat{A}^2 - \langle A\rangle\hat{A} + \langle A\rangle^2)\psi\mathrm{d}\tau \\ &= \int \psi^*\hat{A}^2\psi\mathrm{d}\tau - 2\langle A\rangle\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau + \langle A\rangle^2\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau \\ &= \langle A^2\rangle - 2\langle A\rangle^2 + \langle A\rangle^2 \\ &= \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2\end{aligned}$$

若 ψ 为算符 $\hat{A}$ 的本征函数，即 $\hat{A}\psi = a\psi$，于是有

$$\begin{aligned}\langle A^2\rangle &= \langle\psi|\,\hat{A}^2\,|\psi\rangle = a^2 \\ \langle A\rangle &= \langle\psi|\,\hat{A}\,|\psi\rangle = a \\ (\Delta A)^2 &= \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 = 0\end{aligned}$$

此时物理量可以准确测量。

如果 $[\hat{A},\hat{B}]=0$，则**存在** ψ 可以同时为 $\hat{A},\hat{B}$ 的本征函数，此时有 $\Delta A=\Delta B=0$，两个物理量可以同时测量。

推广：要有一完备函数集同时为几个算符的本征函数，则**每个算符都必须与其他算符两两对易**。

5.2 Heisenberg 测不准关系式

Heisenberg 测不准关系式

对于一个态函数 ψ，**同时**测量两个物理量 A,B，其标准差之间满足

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\langle\psi|\,[\hat{A},\hat{B}]\,|\psi\rangle\right|$$

证明过程如下。

Schwarz 不等式为

$$|\langle x|y\rangle|^2 \leq |\langle x|x\rangle||\langle y|y\rangle|$$

两个物理量的方差为

$$(\Delta A)^2=\left\langle\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi\right\rangle=\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle$$
$$(\Delta B)^2=\left\langle\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)^2\psi\right\rangle=\left\langle(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle$$

令 $\psi_1=(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi,\psi_2=(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi$，于是

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2=\langle\psi_1|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\psi_2\rangle\geq\langle\psi_1|\psi_2\rangle^2$$
$$\Delta A\Delta B\geq\langle\psi_1|\psi_2\rangle$$

注意到对于复数 $z=a+b\mathrm{i}$，有以下不等式成立

$$|z|=|a+b\mathrm{i}|\geq|b\mathrm{i}|=\frac{1}{2}|2b\mathrm{i}|=\frac{1}{2}|z-z^*|$$

于是

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1|\psi_2\rangle &\geq \mathrm{Im}(\langle\psi_1|\psi_2\rangle)\\
&=\frac{1}{2}\left|\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle-\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle^*\right|\\
&=\frac{1}{2}\left|\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle-\left\langle(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle\right|\\
&=\frac{1}{2}\left|\left\langle\hat{A}\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle-\langle A\rangle\left\langle\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle\right.\\
&\quad\left.-\left\langle\hat{B}\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle+\langle B\rangle\left\langle\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle\right|
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\left|\left\langle \hat{A}\psi \middle| \hat{B}\psi \right\rangle - \left\langle \hat{B}\psi \middle| \hat{A}\psi \right\rangle\right| \\
&= \frac{1}{2}\left|\langle\psi|\,\hat{A}\hat{B}\,|\psi\rangle - \langle\psi|\,\hat{B}\hat{A}\,|\psi\rangle\right| \\
&= \frac{1}{2}\left|\langle\psi|\,[\hat{A},\hat{B}]\,|\psi\rangle\right|
\end{aligned}
$$

即 Heisenberg 测不准关系式。

5.3 单粒子体系角动量

角动量在物理中定义为

$$
\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}
$$

其中 $\boldsymbol{r} = (x, y, z); \boldsymbol{p} = (p_x, p_y, p_z)$.

于是角动量各分量为

$$
\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}
$$

对应的算符即

$$
\begin{cases} \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{cases}
$$

角动量算符间的对易关系

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

角动量平方算符 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$，有对易关系

$$
[\hat{L}^2, \hat{L}_q] = 0 \qquad (q = x, y, z)
$$

即角动量平方算符和其任意分量算符均对易。

经典力学中，当角动量守恒时，其三个分量各自都有确定值。而量子力学中，当角动量守恒时，只有其大小和分量之一是可确定的。

5.3.1 $\hat{L}_z$ 本征函数和本征值

为了方便处理，进行球坐标变换

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

球坐标系下的 Laplace 算符为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

在球坐标下角动量的算符表示为

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_y &= -\mathrm{i}\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_z &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) \end{aligned}$$

于是 Laplace 算符改写为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{L}^2$$

考虑到 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 对易，假设其共同的本征函数为 $Y(\theta,\phi)$，又 $\hat{L}_z$ 不显含 θ，考虑进行分离变量 $Y(\theta,\phi) = S(\theta)T(\phi)$，根据 $\hat{L}_z$ 的特征方程

$$\hat{L}_zY(\theta,\phi) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\phi} = bY(\theta,\phi)$$

进而

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\phi} = bY(\theta,\phi) \implies -\mathrm{i}\hbar S(\theta)\frac{\mathrm{d}T(\phi)}{\mathrm{d}\phi} = bS(\theta)T(\phi) \implies \frac{\mathrm{d}T(\phi)}{T(\phi)} = \frac{\mathrm{i}b}{\hbar}\mathrm{d}\phi$$

解得

$$T(\phi) = A\mathrm{e}^{\frac{ib\phi}{\hbar}}$$

考虑到波函数需要满足单值的条件，有

$$T(\phi+2\pi) = T(\phi) \implies \mathrm{e}^{\frac{2\pi b\mathrm{i}}{\hbar}} = 1$$

于是本征值 b 需要满足

$$\frac{2\pi b}{\hbar} = 2m\pi \implies b = m\hbar$$

其中 m 为整数。
进而

$$T(\phi) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

归一化参数为

$$\int_0^{2\pi} T^*(\phi)T(\phi)\mathrm{d}\phi = A^2 \cdot (2\pi) = 1 \implies A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

于是

$$T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

5.3.2 $\hat{L}^2$ 本征函数和本征值

本征方程为

$$-\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})\left(S(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\right) = c\left(S(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\right)$$

化简得

$$\frac{\mathrm{d}^2S}{\mathrm{d}\theta^2} + \cot\theta\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}S = -\frac{c}{\hbar^2}S$$

令 $w = \cos\theta, S(\theta) = G(w)$，于是

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\theta} &= \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\theta} = -\sin\theta\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w} = -(1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w} \\
\frac{\mathrm{d}^2S}{\mathrm{d}\theta^2} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}w}(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\theta})\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\theta} = -\sin\theta\left[w(1-w^2)^{-\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w} - (1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}^2G}{\mathrm{d}w^2}\right] \\
&= -(1-w^2)^{\frac{1}{2}}\left[w(1-w^2)^{-\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w} - (1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}^2G}{\mathrm{d}w^2}\right] \\
&= (1-w^2)\frac{\mathrm{d}^2G}{\mathrm{d}w^2} - w\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w}
\end{aligned}$$

于是原方程可以化简为

$$(1-w^2)G'' - wG' + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2}\right)G = 0$$

$m = 0$ 时, 该式为 Legendre 方程. $m \neq 0$ 时, 该式为联属 Legendre 方程。
采用幂级数求解，令

$$G(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}H(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}a_nw^n$$

进而

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}w} = -|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}wH(w) + (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}H'(w)$$

$$= (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}[-|m|wH(w) + (1-w^2)H'(w)]$$

于是方程化为

$$(1-w^2)H'' - (2|m|+1)wH' + (c\hbar^{-2} - |m|(|m|+1))H = 0$$

于是

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[(j+2)(j+1)a_{j+2} + (-j^2 - j - 2|m|j + c\hbar^{-2} - |m|^2 - |m|)a_j\right] w^j = 0$$

进而

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1) - c\hbar^{-2}}{(j+1)(j+2)}$$

为了使级数收敛，必须在某一项截断，于是

$$(j+|m|)(j+|m|+1) - c\hbar^{-2} = 0$$

令 $l = j + |m|$，于是 $|m| < l$，进而本征值

$$c = l(l+1)\hbar^2$$

Θ 方程的解为

$$\Theta_{l,m} = CP_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$C = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{(1-\cos^2\theta)^{|m|/2}}{2^l \cdot l!}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{l+|m|}}(\cos^2\theta - 1)^l$$

5.4 角动量的升降算符

升算符 $\hat{M}_+$ 和降算符 $\hat{M}_-$ 定义为

$$\hat{M}_+ = \hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y \hat{M}_- = \hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y$$

注意：升降算符不是 Hermite 算符！

根据对易关系，易知

$$[\hat{M}_\pm, \hat{M}^2] = 0$$

另外有

$$\hat{M}_+\hat{M}_- = (\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y)(\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y)$$

$$
\begin{aligned}
&= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - \mathrm{i}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \\
&= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar \hat{M}_z \\
\hat{M}_- \hat{M}_+ &= (\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y)(\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y) \\
&= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \mathrm{i}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \\
&= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z \\
[\hat{M}_+, \hat{M}_-] &= 2\hbar \hat{M}_z \\
[\hat{M}_z, \hat{M}_+] &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x] + \mathrm{i}[\hat{M}_z, \hat{M}_y] \\
&= i\hbar \hat{M}_y + \hbar \hat{M}_x \\
&= \hbar \hat{M}_+ \\
[\hat{M}_z, \hat{M}_-] &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x] - \mathrm{i}[\hat{M}_z, \hat{M}_y] \\
&= i\hbar \hat{M}_y - \hbar \hat{M}_x \\
&= -\hbar \hat{M}_-
\end{aligned}
$$

于是就有

$$
\begin{aligned}
\hat{M}_+ \hat{M}_z = \hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+ = (\hat{M}_z - \hbar)\hat{M}_+ \\
\hat{M}_- \hat{M}_z = \hat{M}_z \hat{M}_- + \hbar \hat{M}_- = (\hat{M}_z + \hbar)\hat{M}_-
\end{aligned}
$$

假设 Y 同时是 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的本征函数，满足

$$
\hat{M}^2 Y = cY \qquad \hat{M}_z Y = bY
$$

使用升算符作用

$$
\begin{aligned}
\hat{M}^2(\hat{M}_+ Y) = \hat{M}_+ \hat{M}^2 Y = c(\hat{M}_+ Y) \\
\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y) = \hat{M}_+(\hat{M}_z + \hbar)Y = (b + \hbar)(\hat{M}_+ Y)
\end{aligned}
$$

可以发现，$\hat{M}_+ Y$ 仍然是 $\hat{M}^2$ 本征值为 c 的本征函数，但是 $\hat{M}_z$ 本征值为 $b+\hbar$ 的本征函数（本征值增加 $\hbar$）。（注意：Y 一般不是 $\hat{M}_+$ 的本征函数，$\hat{M}_+ Y$ 通常和 Y 形式上不一样）

类似可以得到以下结论

$$
\boxed{
\begin{aligned}
\hat{M}^2(\hat{M}_\pm^k Y) &= c(\hat{M}_\pm^k Y) \\
\hat{M}_z(\hat{M}_\pm^k Y) &= (b \pm k\hbar)(\hat{M}_\pm^k Y)
\end{aligned}
}
$$

但是 $\hat{M}_z$ 的本征值存在一个最大值和最小值，假设 $Y_{\max}$ 是 $\hat{M}_z$ 对应最大特征值的波函数，再作用一次升算符有

$$
\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y_{\max}) = (b_{\max} + \hbar)(\hat{M}_+ Y_{\max})
$$

此时本征值为 $b_{\max}+\hbar > b_{\max}$，与 $b_{\max}$ 是最大本征值矛盾，因此为了消除矛盾，只有 $\hat{M}_+Y_{\max}=0$。

对降算符也同理，于是

$$\hat{M}_+Y_{\max}=0 \qquad \hat{M}_-Y_{\min}=0$$

$\hat{M}_z$ 的本征值的范围由以下关系决定，记 $Y_k=\hat{M}_\pm Y$，其中 $\hat{M}_zY=bY$

$$(\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2)Y_k=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2)Y_k=(c-b_k^2)Y_kb_k=b\pm k\hbar$$

由于角动量平方和为正数，需要有

$$c-b_k^2\geq 0$$

于是

$$|b_k|\leq\sqrt{c}$$

即 $\hat{M}_z$ 的本征值存在上下界。

再考虑 $\hat{M}^2$ 的本征值 c 的取值，已知 $\hat{M}_+Y_{\max}=0$，于是

$$\hat{M}_-\hat{M}_+Y_{\max}=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2-\hbar M_z)Y_{\max}=0 \implies c-b_{\max}^2-\hbar b_{\max}=0$$

同理对 $\hat{M}_-Y_{\min}=0$，有

$$\hat{M}_+\hat{M}_-Y_{\min}=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2+\hbar\hat{M}_z)Y_{\min}=0 \implies c-b_{\min}^2+\hbar b_{\min}=0$$

联立得到

$$b_{\max}^2+b_{\max}=b_{\min}^2-b_{\min}$$

解得 $b_{\max}=-b_{\min}$ 或 $b_{\max}=b_{\min}-\hbar$（$b_{\max}$ 不可能比 $b_{\min}$ 小，舍去）.

又 $\hat{M}_z$ 的本征值 $b_k=b\pm k\hbar$，于是 $b_{\max}-b_{\min}=n\hbar$，进而 $2b_{\max}=n\hbar$.

$$b_{\max}=-b_{\min}=\frac{1}{2}n\hbar\begin{cases}n/2\text{整数} & ,n\text{为偶数}\\ n/2\text{半整数} & ,n\text{为奇数}\end{cases}$$

整数倍 $\hbar$ 的角动量对应于轨道运动，半整数倍 $\hbar$ 的角动量对应于自旋运动。

Chapter 6

氢原子

6.1 中心力问题

中心力的势场是球坐标对称的，势能满足 $V = V(r)$。求梯度即可获得中心力（注意 $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$

$$\boldsymbol{F} = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial r}\frac{x}{r}\boldsymbol{i} - \frac{\partial V}{\partial r}\frac{y}{r}\boldsymbol{j} - \frac{\partial V}{\partial r}\frac{z}{r}\boldsymbol{k}$$

即力的方向沿着径向。

球坐标下的 Laplace 算符为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

球坐标下的角动量平方算符

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})$$

于是

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

考虑两者的对易

$$\begin{aligned}
[\hat{H},\hat{L}^2] &= \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2 + V(r), \hat{L}^2\right] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right), \hat{L}^2\right] + \frac{1}{2mr^2}[\hat{L}^2,\hat{L}^2] + [V(r),\hat{L}^2] \\
&= 0
\end{aligned}$$

所以 $\hat{H},\hat{L}^2$ 对易，因此 $\hat{H},\hat{L}^2$ 有共同的本征函数。之前已经求得 $\hat{L}^2,\hat{L}_z$ 的本征函数为球谐函数 $Y_l^m(\theta,\phi)$，因此在中心势场下的波函数可分离变量为

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

于是能量本征方程变为

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V(r)\right]R(r)Y_l^m(\theta,\phi) = ER(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

注意到

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

于是方程化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]R(r)Y_l^m(\theta,\phi) = ER(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

进而径向波函数 $R(r)$ 满足以下方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]R(r) = ER(r)$$

6.2 类氢原子

类氢原子核外只有一个电子，假设核电荷数为 Z，则势能函数为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

于是径向波函数 $R(r)$ 满足下列方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}(R''+\frac{2}{r}R')+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R = ER$$

其中 μ 为原子核和电子的折合质量

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{e}}}{m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{e}}}$$

移项

$$R''+\frac{2}{r}R'-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{\mu Ze^2}{2\pi\hbar^2\varepsilon_0 r}R+\frac{2\mu E}{\hbar^2}R = 0$$

利用连带 Leguerre 多项式求解，得

$$R_{n,l}(\rho) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}}\cdot \mathrm{e}^{-\rho/2}\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \qquad L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\rho^{2l+1}}\left[e^{\rho}\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}\rho^{n+1}}(\mathrm{e}^{-\rho}\rho^{n+l})\right]$$

R 方程限制了 l 的取值范围：$l < n$

能级公式：

$$E = -\frac{Z^2}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2} = -\frac{13.6Z^2}{n^2}(\mathrm{eV})$$

6.3 刚性转子

对于刚性转子，由于距离 r 不变，因而 Laplace 算符中关于 r 的导数项均为 0，其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2I}\hat{L}^2$$

转子没有势能，于是 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi$$

方程的解为球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$.

解得转子能量为

$$E = \frac{l(l+1)}{2I}\hbar^2$$

Chapter 7

量子力学基本原理

7.1 本征函数展开

定理：本征函数展开

任意物理量的线性 Hermite 算符的本征函数集构成完备集。

对于**正交归一化**的函数集 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n\}$ 和具备一定条件品优波函数 f，可以表示为

$$f = \sum_i c_i \psi_i$$

注意：

（1）f 的定义域和边界条件要和函数集 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n\}$ 一致。

（2）完备性的证明只有在一维上完全实现，多维需要借用假设条件。

（3）完备集可以有限也可以无限。如果本征值连续，加和号改为积分号，完备集中需要包含积分函数。

考虑到

$$\langle \psi_i | f \rangle = \left\langle \psi_i \middle| \sum_j c_j \psi_j \right\rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$$

因而展开系数 c_i 的可以通过下式获得

$$\boxed{c_i = \langle \psi_i | f \rangle}$$

因而

$$\begin{aligned} |f\rangle &= \left| \sum_i c_i \psi_i \right\rangle \\ &= \sum_i \langle \psi_i | f \rangle \, |\psi_i\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i|f\rangle$$
$$= \sum_i (|\psi_i\rangle \langle\psi_i|)\, |f\rangle$$

进而得到

$$\boxed{\sum_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| = 1}$$

也就是说，展开系数是态函数在相应本征函数上的投影。

7.2 Hilbert 空间

定义：Hilbert 空间

对于实的线性空间 H，对任意两个向量 $x, y \in H$，对应一个实数 (x, y) 满足：

- 对任意 $x, y \in H$，$(x, y) = (y, x)$
- 对任意 $x, y, z \in H$ 及实数 α, β 有 $(\alpha x + \beta y, z) = \alpha(x, z) + \beta(y, z)$ （线性）
- 对任意 $x \in H$ 有 $(x, x) \geq 0$，其中 $(x, x) = 0$ 的充要条件是 $x = 0$

于是 (x, y) 是 H 上的一个内积，H 就是内积空间。

从数学上讲，波函数满足抽象矢量的定义条件，算符作为线性变换作用于矢量之上。但量子力学的“矢量”是函数，位于无穷维的空间。

任何波函数可以向完备函数系 $\{u_n\}$ 展开，即 $\psi = \sum_n c_n u_n$，也存在内积的定义（波函数 f 和 g 的内积定义为 $\langle f|g\rangle$），因而波函数处于 Hilbert 空间之中。

7.3 可对易算符的本征函数

7.3.1 逆定理

逆定理

如果存在两个线性 Hermite 算子的一个共同的**完备**的本征函数集，则这两个算子对易。

如果 $\hat{A}, \hat{B}$ 为线性 Hermite 算符，$\{\psi_i\}$ 是 $\hat{A}, \hat{B}$ 共同的本征函数集，且具有完备性（即任何波函数 f 都可以由 $\{\psi_i\}$ 展开），于是

$$f = \sum_i c_i \psi_i$$

$$\hat{A}f = \sum_i a_i\psi_i$$
$$\hat{B}f = \sum_i b_i\psi_i$$

进一步有

$$\hat{A}\hat{B}f = \sum_i b_i\hat{A}\psi_i = \sum_i b_i a_i\psi_i$$
$$\hat{B}\hat{A}f = \sum_i a_i\hat{B}\psi_i = \sum_i a_i b_i\psi_i$$

进而得到 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$，即两算符对易。

7.3.2 正定理

正定理

如果存在两个线性 Hermite 算子对易，则它们可有（必存在）一个共同本征函数集。

假设 $\{\psi_i\}$ 是算符 $\hat{B}$ 的本征函数集，于是

$$\hat{B}\psi_i = b_i\psi_i$$

又算符对易，即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$，于是

$$\hat{A}\hat{B}\psi_i = \hat{A}b_i\psi_i = b_i\hat{A}\psi_i$$

因此 $\hat{B}\hat{A}\psi_i = b_i(\hat{A}\psi_i)$，$\hat{A}\psi_i$ 是 $\hat{B}$ 的本征函数。

此时存在两种情况：(1) $\hat{B}$ 的本征值无简并态存在；(2) $\hat{B}$ 的本征值存在简并态。

首先考虑 $\hat{B}$ 的本征值无简并态存在，此时 $\hat{A}\psi_i$ 和 ψ_i 对应同一个本征值为 b_i 的本征态，两者是同一个态，但相差一个常数倍，于是

$$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$$

于是 ψ_i 也是 $\hat{A}$ 的本征值为 a_i 的本征函数。

! 如果 $\hat{A}\psi_i = 0\psi_i$，则其不再为 $\hat{B}$ 的本征函数（一般 0 不是本征函数），但不妨碍 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$ 的成立。

再考虑 $\hat{B}$ 的本征值存在简并态的情况，假设简并度为 m，本征值为 b_i 的函数分别为 $\{\psi_{ij}\}(j = 1, 2, \cdots, m)$ 于是

$$\hat{B}\psi_{ij} = b_i\psi_{ij} \qquad (j = 1, 2, \cdots, m)$$

进而有

$$\hat{B}\hat{A}\psi_{ij} = b_i(\hat{A}\psi_{ij})$$

!

$\hat{A}\psi_{ij}$ 是 $\hat{B}$ 的本征函数，但 ψ_{ij} 不一定是 $\hat{A}$ 的本征函数。例如对于 $\hat{A} = \hat{L}^2, \hat{B} = \hat{L}_z$，对于球谐函数 Y_1^1, Y_1^0, Y_1^{-1}，有

$$\hat{L}^2(Y_1^1 + Y_1^0 + Y_1^{-1}) = 2\hbar^2 Y_1^i$$
$$\hat{L}_z\hat{L}^2(Y_1^1 + Y_1^0 + Y_1^{-1}) = 2\hbar^2\hat{L}_z(Y_1^1 + Y_1^0 + Y_1^{-1}) \neq k(Y_1^1 + Y_1^0 + Y_1^{-1})$$

因为 $\hat{A}_{ij}$ 是 $\hat{B}$ 的本征值为 b_i 的本征函数，则可以表示成本征值为 b_i 的本征函数集 $\{\psi_{ij}\}$ 的函数展开，即

$$\hat{A}\psi_{ij} = \sum_k a_{jk}\psi_{ik} = a_{j1}\psi_{i1} + a_{j2}\psi_{i2} + \cdots + a_{jm}\psi_{im}$$

以矩阵形式表示，令

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{i1} \\ \psi_{i2} \\ \vdots \\ \psi_{in} \end{pmatrix}, \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

进而得到

$$\hat{A}\psi = \begin{pmatrix} \hat{A}\psi_{i1} \\ \hat{A}\psi_{i2} \\ \vdots \\ \hat{A}\psi_{in} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{i1} \\ \psi_{i2} \\ \vdots \\ \psi_{in} \end{pmatrix}$$

对矩阵 A 进行幺正变换，使得

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{S} \boldsymbol{U}$$

且 $\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{U} = \boldsymbol{I}$，即 $\boldsymbol{U}^\dagger = \boldsymbol{U}^{-1}$，$\boldsymbol{S}$ 为对角矩阵。于是 $\boldsymbol{U}$ 的各列即为展开系数，得到的本征函数集为正交归一的。

7.3.3 矩阵元的定理

矩阵元的定理

对于算符 $\hat{B}$ 和线性无关的函数集 $\{\psi_i\}$，构建矩阵 $\boldsymbol{B}$，其中矩阵元为

$$B_{ij} = \langle\psi_i|\,\hat{B}\,|\psi_j\rangle$$

如果算符 $\hat{B}$ 为 Hermite 算符，则 $\boldsymbol{B}$ 为 Hermite 矩阵。

该定理易证。如果 $\hat{B}$ 为 Hermite 算符，则 $\langle\psi_i|\hat{B}|\psi_j\rangle = \langle\psi_j|\hat{B}|\psi_i\rangle^*$，即 $B_{ij} = B_{ji}^*$，于是 $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}^\dagger$，为 Hermite 矩阵。

对易的线性 Hermite 算符的矩阵元的性质

如果 $\hat{A}, \hat{B}$ 是两个对易的线性 Hermite 算符，$\{\psi_i\}$ 是 $\hat{A}$ 的**非简并**的本征函数集，则矩阵元满足

$$B_{ij} = \langle\psi_i|\hat{B}|\psi_j\rangle = 0 \quad (i \neq j)$$

因为 $\hat{A}, \hat{B}$ 对易，于是

$$\langle\psi_i|\hat{A}\hat{B}|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|\hat{B}\hat{A}|\psi_j\rangle$$

又（注意 Hermite 算符的本征值为实数）

$$\begin{aligned}\langle\psi_i|\hat{A}\hat{B}|\psi_j\rangle = \left\langle\hat{A}\psi_i\middle|\hat{B}\psi_j\right\rangle = a_i^*\left\langle\psi_i\middle|\hat{B}\psi_j\right\rangle = a_i\left\langle\psi_i\middle|\hat{B}\psi_j\right\rangle = a_iB_{ij} \\ \langle\psi_i|\hat{B}\hat{A}|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|\hat{B}|a_j\psi_j\rangle = a_j\left\langle\psi_i\middle|\hat{B}\psi_j\right\rangle = a_jB_{ij}\end{aligned}$$

因为 $\hat{A}$ 不存在简并的本征函数，$a_i \neq a_j (i \neq j)$，但 $a_iB_{ij} = a_jB_{ij}$，因此 $B_{ij} = 0 (i \neq j)$。

7.4 态的叠加原理

对于 n 粒子体系，用 q 表示 $3n$ 个坐标，t 表示时间，波函数写作 $\Psi(q,t)$，根据归一化条件有（积分是关于 q 的）

$$\langle\Psi(q,t)|\Psi(q,t)\rangle = 1$$

如果要测量物理量 A，则可以解本征方程（力学量算符不含时间）

$$\hat{A}\phi_i(q) = a_i\phi_i(q)$$

解本征方程可以得到一套正交完备归一的本征函数集，将 $\Psi(q,t)$ 在该集合上展开，有

$$\Psi(q,t) = \sum_i c_i(t)\phi_i(q)$$

即 Hermite 算符 $\hat{A}$ 本征态的叠加。则系数 $c_i(t)$ 为（下面积分只关于 q 积分）

$$c_i(t) = \langle\phi(q)|\Psi(q,t)\rangle$$

根据归一化条件有

$$1 = \langle\Psi(q,t)|\Psi(q,t)\rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= \left\langle \sum_i c_i(t)\phi_i(q) \middle| \sum_i c_i(t)\phi_i(q) \right\rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i(t)^* c_j(t) \langle \phi_i(q) | \phi_j(q) \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^*(t) c_j(t) \delta_{ij} \\
&= \sum_i c_i^*(t) c_i(t) = \sum_i |c_i(t)|^2
\end{aligned}
$$

对于平均值有

$$
\begin{aligned}
1 &= \langle \Psi(q,t) | \hat{A} | \Psi(q,t) \rangle \\
&= \left\langle \sum_i c_i(t)\phi_i(q) \middle| \hat{A} \middle| \sum_i c_i(t)\phi_i(q) \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i c_i(t)\phi_i(q) \middle| \sum_i c_i(t) a_i \phi_i(q) \right\rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i(t)^* c_j(t) a_j \langle \phi_i(q) | \phi_j(q) \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^*(t) c_j(t) a_j \delta_{ij} \\
&= \sum_j c_j^*(t) c_j(t) a_j = \sum_j |c_j(t)|^2 a_j
\end{aligned}
$$

! 测量的平均值为 n 次**同时**测量的平均值。

考虑到平均值

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i a_i$$

于是可以得到测量得到本征值 a_i（无简并）的几率 p_i 为

$$p_i = |c_i|^2$$

如果 a_i 为 m 重简并，则

$$p_i = \sum_j |c_{ij}|^2$$

测量经典物理量 A 的步骤：

（1）构造经典物理量 A 的线性 Hermite 算符 $\hat{A}$；

（2）解本征方程 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$，获得本征值集 $\{a_i\}$ 和正交归一完备的本征函数集 $\{\psi_i\}$；

（3）将态函数 Ψ 在本征函数集 $\{\psi_i\}$ 上展开，得到展开系数 $c_i = \langle \psi_i | \Psi \rangle$，进一步求得每次测量值为 $\{a_i\}$ 中之一，几率为 $|c_i|^2$.

7.5 守恒量

定义：守恒量

守恒量具有以下性质：

（1）守恒量的平均值不随时间的改变而改变；

（2）任何态函数 φ 测定守恒量，其几率分布不随时间的改变而改变。

下面证明能量是一个守恒量。能量的算符为 $\hat{H}$，对应本征函数集 $\{\varphi_i\}$，对于任意状态 $\Psi(q,t)$ 可展开为

$$\Psi(q,t)=\sum_i c_i(t)\varphi_i(q)$$

于是能量的平均值为

$$\langle E\rangle=\sum_i |c_i(t)|^2 E_i$$

展开系数为 $c_i=\langle\varphi_i(q)|\Psi(q,t)\rangle$，只要展开系数的平方 $|c_i(t)|^2$ 不随时间变化，那么物理量的平均值和几率分布不随时间变化。将展开系数 $c_i(t)$ 对时间 t 求导

$$\frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\langle\varphi_i(q)|\Psi(q,t)\rangle}{\mathrm{d}t}=\left\langle\varphi_i(q)\middle|\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t}\right\rangle$$

对于含时波函数，Hamilton 算符为

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

于是

$$\frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle\varphi_i(q)\middle|\hat{H}\Psi(q,t)\right\rangle$$

由于 $\hat{H}$ 是 Hermite 算符，于是（注意 Hermite 算符的本征值为实数）

$$\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle\varphi_i(q)\middle|\hat{H}\Psi(q,t)\right\rangle=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle\hat{H}\varphi_i(q)\middle|\Psi(q,t)\right\rangle=\frac{E_i}{\mathrm{i}\hbar}\langle\varphi_i(q)|\Psi(q,t)\rangle$$

进而有

$$\frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{E_i}{\mathrm{i}\hbar}c_i(t)$$

解微分方程得

$$c_i(t)=c_i(0)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_it}{\hbar}}$$

因而

$$|c_i(t)|^2=|c_i(0)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_it}{\hbar}}|^2=|c_i(0)|^2$$

于是得到能量为守恒量。

守恒量的推论

与 $\hat{H}$ 对易的算符，其相应的物理量均为守恒量。

例如 $\hat{H}$ 与动量算符、角动量算符对易，因而动量和角动量是守恒量。

守恒量的性质

守恒量具有以下性质：
（1）若初始时刻体系不处于本征态，则此后均不可能处于本征态；
（2）若体系中有不对易算符的守恒量 F, G，体系的能级一**般**会有简并。

7.6 宇称算符

定义：宇称算符

对任意函数 $f(x,y,z)$，宇称算符 $\hat{\Pi}$ 作用后，其空间坐标转换为其负值。

$$\hat{\Pi}f(x,y,z) = f(-x,-y,-z)$$

容易得到宇称算符的性质：
（1）宇称算符 $\hat{\Pi}$ 是线性 Hermite 算符；
（2）宇称算符的平方算符为单位算符 $\hat{\Pi}^2 = \hat{I}$.
设宇称算符的本征值为 c_i，本征函数为 g_i，连续作用两次宇称算符

$$\hat{\Pi}^2 g_i = \hat{\Pi}(\hat{\Pi}g_i) = c_i(\hat{\Pi}g_i) = c_i^2 g_i = g_i$$

于是得到宇称算符的本征值为

$$c_i = \pm 1$$

如果宇称算符的本征值为 1，则

$$\hat{\Pi}g(x,y,z) = g(-x,-y,-z) = g(x,y,z)$$

此时本征函数为偶函数。
如果宇称算符的本征值为-1，则

$$\hat{\Pi}g(x,y,z) = g(-x,-y,-z) = -g(x,y,z)$$

此时本征函数为奇函数。

奇宇称物理量算符的性质

奇宇称物理量算符对应力学量的平均值为 0。

如果波函数是偶函数，力学量算符为奇宇称，则

$$\hat{\Pi}\hat{A} = -\hat{A} \qquad \hat{\Pi}\psi = \psi$$

进而有（注意 Hermite 算符的性质）

$$\langle A\rangle \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\Pi}^2\hat{A}|\psi\rangle = \left\langle\hat{\Pi}\psi\middle|\hat{\Pi}\hat{A}|\psi\right\rangle = \langle\psi|-\hat{A}|\psi\rangle = -\langle A\rangle$$

于是得到 $\langle A\rangle = 0$。
同理如果波函数是奇函数，力学量算符为奇宇称，则

$$\hat{\Pi}\hat{A} = -\hat{A} \qquad \hat{\Pi}\psi = -\psi$$

进而有（注意 Hermite 算符的性质）

$$\langle A\rangle \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\Pi}^2\hat{A}|\psi\rangle = \left\langle\hat{\Pi}\psi\middle|\hat{\Pi}\hat{A}|\psi\right\rangle = \langle-\psi|-\hat{A}|-\psi\rangle = -\langle A\rangle$$

于是得到 $\langle A\rangle = 0$。

$\hat{\Pi}$ 和 $\hat{H}$ 的对易关系

若体系的势能函数是偶函数时，Hamilton 算符在空间反演下保持不变，则其与宇称算符对易。

$$[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0$$

$\hat{\Pi}$ 和 $\hat{H}$ 的对易子为

$$[\hat{\Pi}, \hat{H}] = [\hat{\Pi}, \hat{T}] + [\hat{\Pi}, \hat{V}] = -\frac{\hbar^2}{2m}[\hat{\Pi}, \nabla^2] + [\hat{\Pi}, \hat{V}]$$

注意到

$$\hat{\Pi}\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x,y,z) = \frac{\partial}{\partial(-x)}\frac{\partial f(-x,-y,-z)}{\partial(-x)} = \frac{\partial^2 f(-x,-y,-z)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\hat{\Pi}f(x,y,z)$$

另外两个分量可以类似证明，所以 $[\hat{\Pi}, \nabla^2] = 0$，故

$$[\hat{\Pi}, \hat{T}] = 0$$

当体系的势能函数为偶函数时，有

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}V(x,y,z)f(x,y,z) &= V(-x,-y,-z)f(-x,-y,-z)\\ &= V(x,y,z)f(-x,-y,-z)\\ &= V(x,y,z)\hat{\Pi}f(x,y,z)\end{aligned}$$

于是得到

$$[\hat{\Pi}, \hat{V}] = 0$$

进而体系的势能函数是偶函数时，Hamilton 算符与宇称算符对易 $[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0$.

当势能函数为偶函数时，Hamilton 算符与宇称算符对易，则两者会有共同的本征函数集合。非简并能级的波函数必定有一定的宇称：或是奇函数或是偶函数。（因为如果存在两个线性 Hermite 算子对易，对于非简并的本征函数，它们是两个算符的共同本征函数，宇称算符的本征函数具有一定的预测）

例如对于一维谐振子，其势能函数为 $kx^2/2$，为偶函数。一维谐振子的波函数有一定宇称：或为奇函数，或为偶函数。

7.7 投影算符

定义：投影算符

投影算符定义为

$$\hat{O} = |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$$