第二章　薛定谔方程

薛定谔方程

含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t)+U(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$$

定态薛定谔方程

$$\nabla^2\psi(\vec{r})+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=0$$

概率流守恒定律

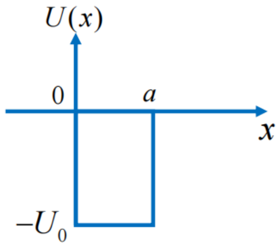
$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$$

概率流密度定义为 $\vec{J}=\frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)$

第二章　薛定谔方程

一维方势阱

$$U(x)=\begin{cases}-U_0, 0<x<a\\ 0, x<0, x>a\end{cases}$$



本征值　离散取值

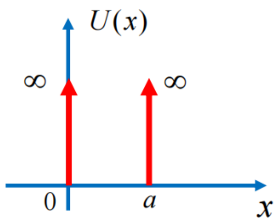
能量量子化：能量离散取值。

特例：一维无限深势阱

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

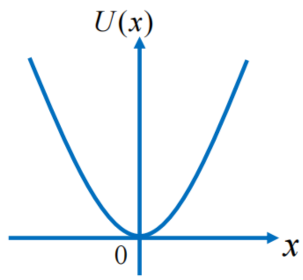
本征值　$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

本征函数



第二章　薛定谔方程

一维谐振子



$$\boxed{U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2}$$

本征值 $$\boxed{E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}$$

本征函数 $$\boxed{\psi_n(x)=N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)}$$

$$N_n=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}\qquad \alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

零点振动能：$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

一维谐振子

厄密多项式的两个重要性质

递推性质 $$\xi H_n(\xi)=\frac{1}{2}H_{n+1}(\xi)+nH_{n-1}(\xi)$$

微分性质 $$\frac{d}{d\xi}H_n(\xi)=2nH_{n-1}(\xi)$$

常用力学量算符

动量算符

$$\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla$$

本征方程： $$\hat{\vec{p}}\psi=\vec{p}\psi$$

本征值： $\vec{p}$

本征函数： $$\boxed{\psi(\vec{r})=ce^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}}$$

$$c=\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$[x,\hat{p}_x]=i\hbar\qquad [x,\hat{p}_y]=0$$

$$[y,\hat{p}_y]=i\hbar\qquad [y,\hat{p}_z]=0$$

$$[z,\hat{p}_z]=i\hbar\qquad [z,\hat{p}_x]=0$$

共轭不对易，对易不共轭。

常用力学量算符

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

- 角动量平方算符

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta\varphi}^2$$

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

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar \hat{\vec{L}}$$

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

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

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

本征方程: $\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi$

简并度: $f = (2l+1)$

本征值: $\boxed{L^2 = l(l+1)\hbar^2}$ 本征函数: $\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}}$

$l = 0,1,2\cdots; m = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm l$

$$[\hat{l}_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar x_\gamma$$

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar p_\gamma$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \\ \varepsilon_{123} = 1 \end{cases}$$

这里：$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$为**Levi-Civita**符号，三阶反对称张量，**α ,β ,γ** 为 **x,y,z**

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{l}_\gamma$$

$$\Rightarrow \hat{\vec{l}} \times \hat{\vec{l}} = \hat{\vec{l}}$$

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

$$\Rightarrow [\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0$$

1. 总角动量

电子的轨道-自旋耦合 $\xi(r)\hat{\vec{s}}\cdot\hat{\vec{l}}$ $\xi(r)=\dfrac{1}{2\mu^2c^2}\dfrac{1}{r}\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$

引入轨道-自旋耦合后，轨道和自旋角动量均不是守恒量，但它们之和是守恒量。

总角动量 $\hat{\vec{j}}=\hat{\vec{l}}+\hat{\vec{s}},\quad [\hat{\vec{j}},\hat{\vec{s}}\cdot\hat{\vec{l}}]=0$

对易关系 $[\hat{j}_x,\hat{j}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{j}_z,\ [\hat{j}_y,\hat{j}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{j}_x,\ [\hat{j}_z,\hat{j}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{j}_y$

$$[\hat{l}_\alpha,\hat{s}_\beta]=0,\quad \alpha,\beta=x,y,z$$

令 $\hat{\vec{j}}^2=\hat{j}_x^2+\hat{j}_y^2+\hat{j}_z^2$

可证明： $[\hat{\vec{j}}^2,\hat{j}_\alpha]=0,\quad \alpha=x,y,z$

常用力学量算符

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

- L_z算符

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

本征方程: $\hat{L}_z\psi=L_z\psi$

本征值: $\boxed{L_z=m\hbar}$ 本征函数: $\boxed{\psi_m(\varphi)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}}$

m为磁量子数

刚转子

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

本征方程： $\hat{H}\psi=E\psi$

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

本征函数： $\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}}$ 简并度： $f=(2l+1)$

$l=0,1,2\cdots;m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$

$$\Theta_{lm}(\theta)=(-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{2(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)$$

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

满足 $\int_0^\pi \Theta_{lm}(\theta)\Theta_{l'm}(\theta)\sin\theta d\theta=\delta_{ll'}$

共同本征函数表示为

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

$$l=0,1,2\cdots,m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$$

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$ **称为球谐函数**

$$\hat{L}_\pm Y_{lm}=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}Y_{l,m\pm1}=\hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}Y_{l,m\pm1}$$

!(C:\Users\黄佳炜\AppData\Roaming\Typora\typora-user-images\image-20250106162803330.png)

绘景(景象)

薛定谔绘景(景象)：波函数随时间变化，力学量算符不随时间变化

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi(t)\right\rangle=\hat{H}\left|\psi(t)\right\rangle$$

海森堡绘景(景象)：波函数不随时间变化，力学量算符随时间变化

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}_H(t)=[\hat{F}_H(t),\hat{H}]$$

互作用绘景(景象)：波函数随时间变化，力学量算符随时间变化

力学量表象

坐标表象

$\hat{x}$ 在 x 表象中为 $\hat{x}\equiv x$

$$\left\langle x'\middle|\hat{x}\middle|x''\right\rangle=x''\delta(x'-x'')$$

$\hat{p}$ 在 x 表象中为 $\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$\left\langle x'\middle|\hat{p}\middle|x''\right\rangle=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x'')$$

$$\boxed{\hat{F}(\hat{x},\hat{p})=\hat{F}(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})}$$

动量表象

$\hat{p}$ 在 p 表象中为 $\hat{p}\equiv p$

$$\left\langle p'\middle|\hat{p}\middle|p''\right\rangle=p''\delta(p'-p'')$$

$\hat{x}$ 在 p 表象中为 $\hat{x}=i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$

$$\left\langle p'\middle|\hat{x}\middle|p''\right\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p'')$$

$$\boxed{\hat{F}(\hat{x},\hat{p})=\hat{F}(i\hbar\frac{\partial}{\partial p},p)}$$

第六章 自旋

自旋算符

自旋角动量算符 $\hat{\vec{S}}$

对易关系 $\boxed{\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=i\hbar\hat{\vec{S}}}$

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

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

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

$$[\hat{S}^2,\hat{S}_z]=0$$

本征值 $S^2=s(s+1)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2,\quad s=\frac{1}{2}$ $\qquad S_z=m_s\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$

本征函数 $\chi_{\frac{1}{2}}=\left|S^2,\uparrow\right\rangle=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$ $\qquad \chi_{-\frac{1}{2}}=\left|S^2,\downarrow\right\rangle=\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$

[redacted]

利用 $a^{+}|n> = \sqrt{n+1}\,|n+1>$

$a|n> = \sqrt{n}\,|n-1>$

以及 $x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^{+}+a), \quad p = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^{+}-a)$

第六章　自旋

自旋算符

泡利算符 $\hat{\vec{\sigma}}$　$\boxed{\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}}$　$\hat{\vec{\sigma}} \times \hat{\vec{\sigma}} = 2i\hat{\vec{\sigma}}$

反对易关系　$\boxed{[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]_+ = [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]_+ = [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x]_+ = 0}$

本征值　$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$　　$\sigma_z = \pm 1$

泡利矩阵：在 $\hat{\sigma}_z$ 的表象中

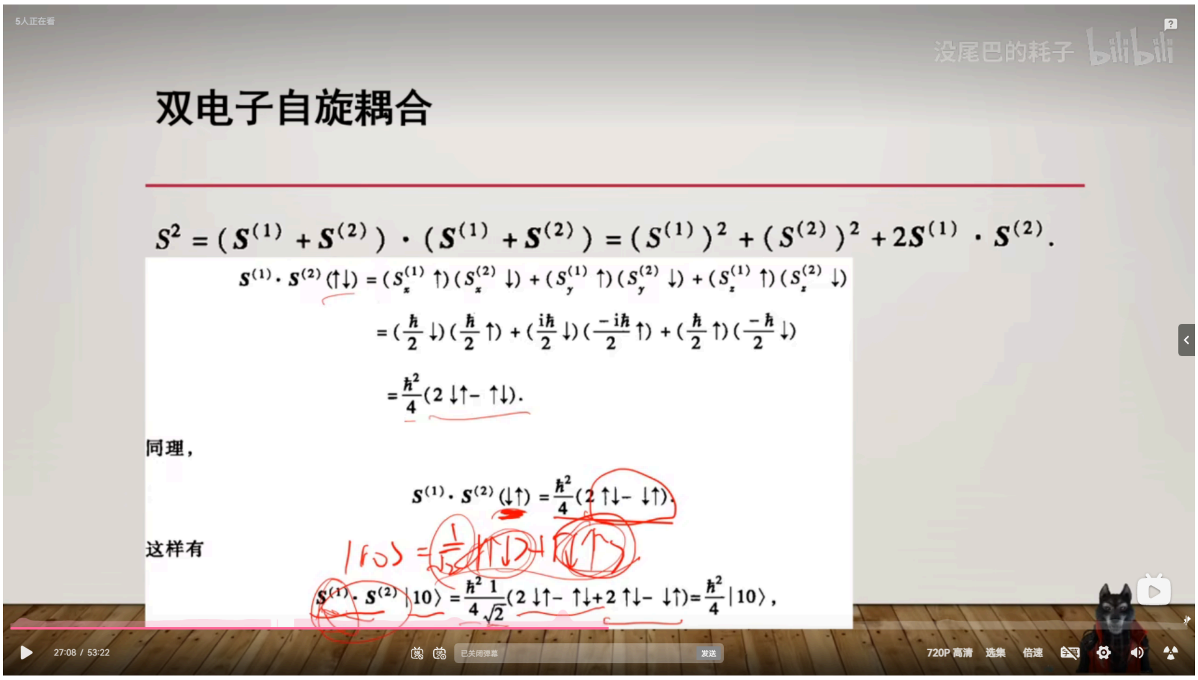
$$\hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

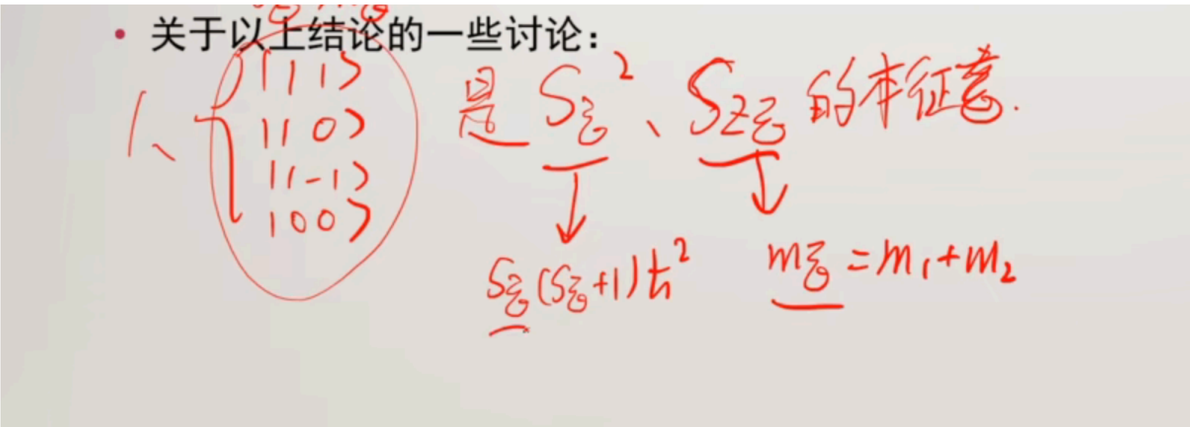
S　m

$$\left.\begin{cases} |11\rangle = \uparrow\uparrow \\ |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1\,-1\rangle = \downarrow\downarrow \end{cases}\right\} \quad s = 1 \text{（三重态）}.$$

$$\left\{ |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \right\} \quad s = 0 \text{（单态）}.$$

些态也是$\hat{S}^2$（总）与$\hat{S}_z$（总）的共同本征态。接下来验证：





第五章　微扰论

非简并微扰论

能级修正到二级

$$E_m=E_m^{(0)}+H'_{mm}+\sum_{n\neq m}\frac{|H'_{nm}|^2}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

波函数修正到一级

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

$$