量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

总复习

填空（1*20=20分）
简答（4*5=20分）
证明（10*3=30分）
计算（10*3=30分）

重要参数：（P161）

$$h = 6.63\times10^{-34}\text{焦耳}\cdot\text{秒}$$

$$k_B = 1.38\times10^{-23}\text{焦耳}\cdot\text{度}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1}{137}$$

$$e = 1.6\times10^{-19}\text{库仑}$$

$$\mu_e = 9.10908\times10^{31}\text{千克}$$

$$\frac{h}{\sqrt{2\mu_e e}} \approx 12.25$$

$$a_0 = 5.3\times10^{-11}\text{米}$$

$$H: E_{100} = -13.6eV$$

目　录

第一章 绪论：量子力学的诞生

本章知识重点

导致量子力学诞生的若干实验与早期量子理论假设

- 黑体辐射与**普朗克**的能量子假设
- 光电效应实验与爱因斯坦光量子假设
- 氢原子光谱与玻尔关于氢原子结构的量子化假设
- 康普顿效应实验与理论解释
- 德布罗意波粒二象性假设

早期量子论证实：光具有波粒二象性

$$h$$

波 动 性	$\Longleftrightarrow$	微 粒 性
(ν, λ)		(ε, p, μ)

$$\boxed{\begin{gathered}\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \\ \vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{n} = \hbar\vec{k}\end{gathered}}$$

后来的量子论进一步证实实物粒子具有波粒二象性

德布罗意关系

$$\begin{cases}\nu = \dfrac{E}{h} \\ \lambda = \dfrac{h}{p}\end{cases}$$

普朗克的能量子假设，核心内容

1）黑体可看作一组连续振动的谐振子，这些谐振子的能量应取分立值，这些分立值都是最小能量ε的整数倍。

$$E = n\varepsilon \quad (n = 1,\ 2,\ 3, \ldots)$$

2）黑体吸收或发射电磁辐射时，能量是不连续的，只一份一份地进行，每一份称为一个能量子，“能量子”的能量由振动频率决定：

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \quad (\hbar = h/2\pi)$$

玻尔关于氢原子结构量子化假设，核心内容

1. 定态假设

- 电子在核外作圆周运动
- 符合量子化条件的轨道是定态，轨道角动量的值，必须为$h/2\pi$的整数倍
- 定态轨道上的电子不辐射电磁波

2. 跃迁假设

电子从一个定态跃迁到另一定态，原子会发射或吸收一个光子，其频率为

$$\nu = \left|E_k - E_n\right| / h$$

第二章 波函数和薛定谔方程

本章知识重点

- 波函数的统计解释及其满足的标准条件
- 态叠加原理
- 薛定谔方程

波函数的统计解释：在某一时刻、空间某一地点,粒子出现的概率正比于该时刻、该地点波函数模的平方.

在t 时刻在处 $\boldsymbol{r}$附近的体积元dV内发现粒子的概率为：

$$\left|\psi(\boldsymbol{r},t)\right|^2 \mathrm{d}V$$

波函数满足的标准条件：单值，有限，连续

态叠加原理：

若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是体系的可能状态，则它们的线性叠加 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ 也是体系的可能状态，其中 c_k 是复常数。

注：当体系处于叠加状 态 ψ 时，如果 ψ 是归一化的，则通过多次反复测量会发现，体系处于 ψ_k 状态的概率是 $|c_k|^2$ ，并且有：

$$\sum_{k=1}^{n} |c_k|^2 = 1$$

若体系的各个可能状态之间是连续变化的，则应该用积分代替求和

$$\boxed{\psi = \int c_a \varphi_a \, \mathrm{d}\, a}$$

薛定谔方程：

通常情况下，在势场$U(r)$中单个粒子的薛定谔方程可以写成：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r},t)$$

概率守恒定律

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0,\ w=|\psi|^2,\ \boldsymbol{j}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$$

单值性　空间某点的概率应唯一

连续性　概率密度和概率流是连续的

有限性　概率密度和概率流在空间是有限的

定态问题

若势函数U不显含时间t， $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\Psi(\boldsymbol{r},t)$

方程的特解为： $\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi_E(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\psi_E(\boldsymbol{r})=E\psi_E(\boldsymbol{r})\Leftrightarrow\hat{H}\psi_E=E\psi_E$$

此时波函数 描述的态具有确定的能量E，称为定态（也即能量本征态），此波函数 称为定态波函数，对应方程称为定态薛定谔方程。

而波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})e^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$ 描述的态具多个能量，是非定态（非能量本征态）

“定态方程（4）＋定解条件”构成的**能量本征值问题**:

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})]\psi_E(\boldsymbol{r})=E\psi_E(\boldsymbol{r})$$

＋定解条件

本征函数系： $\psi_{E_1}(\boldsymbol{r}),\ \psi_{E_2}(\boldsymbol{r}),\ \ldots,\ \psi_{E_n}(\boldsymbol{r}),\ \ldots$

能量本征值： $E_1,\ E_2,\ldots,\ E_n,\ \ldots$

本征函数： $\Psi_{E_n}(\boldsymbol{r},t)=\psi_{E_n}(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar)$

根据态叠加原理，体系处于任一状态的波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\Psi_{E_n}(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_{E_n}(\boldsymbol{r})\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t)$$

第三章 量子力学中的力学量

本章知识重点

- 力学量的算符表示
- 厄米算符的本征值和本征函数
- 厄米算符本征函数正交完备性
- 算符的对易关系，两力学量同时有确定值的条件，不确定关系

对于任意一个力学量A，如果知道它的算符，则它的期望值为：

$$\overline{A}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\equiv(\psi,\hat{A}\psi)$$

内积：$(\psi,\phi)=(\phi,\psi)^*\equiv\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\phi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$

如果波函数没有归一化，则

$$\overline{A}=\frac{\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}{\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}=\frac{(\psi,\hat{A}\psi)}{(\psi,\psi)}$$

算符的定义：作用于一态函数，把这个态函数变成另一个态函数

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

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{e}_z \frac{\partial}{\partial z}) = -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

$$A = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) \to \hat{A} = f(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})$$

$$T = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} \to \hat{T} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$$H = T + U(\boldsymbol{r}) \to \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r}),\ \hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}$$

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \to \hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r} \times \nabla$$

1. 线性算符的定义 $\hat{A}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1(\hat{A}\psi_1)+c_2(\hat{A}\psi_2)$

2. 厄密算符的定义 $\int\phi^*\hat{A}\psi\,\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}\phi)^*\psi\,\mathrm{d}\tau \Leftrightarrow (\phi,\hat{A}\psi)=(\hat{A}\phi,\psi)$

证明：力学量算符是厄密算符

力学量A的期望值为 $\overline{A}=\int\psi^*\hat{A}\psi\,\mathrm{d}\tau$

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

因为可观测力学量的期望值应为实数，即

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

所有力学量算符都是线性厄密算符

例1 下列算符是否是厄米算符 1) $\hat{x}\hat{p}_x$； 2) $(\hat{x}\hat{p}_x+\hat{p}_x\hat{x})/2$

解：1) $\int \psi_1^*(\hat{x}\hat{p}_x)\psi_2 \mathrm{d}\tau = \int \psi_1^* \hat{x}(\hat{p}_x\psi_2)\mathrm{d}\tau$

$$= \int (\hat{x}\psi_1)^* \hat{p}_x\psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}_x\hat{x}\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau,$$

由于 $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$, 故 $\hat{x}\hat{p}_x$ 不是厄米算符

2) $\int \psi_1^*[\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x+\hat{p}_x\hat{x})]\psi_2 \mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}[\int \psi_1^*\hat{x}(\hat{p}_x\psi_2)\mathrm{d}\tau + \int \psi_1^*\hat{p}_x(\hat{x}\psi_2)\mathrm{d}\tau]$

$$= (1/2)[\int (\hat{x}\psi_1)^*\hat{p}_x\psi_2 \mathrm{d}\tau + \int (\hat{p}_x\psi_1)^*\hat{x}\psi_2 \mathrm{d}\tau]$$

$$= \frac{1}{2}[\int (\hat{p}_x\hat{x}\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau + \int (\hat{x}\hat{p}_x\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau] = \int [\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x+\hat{p}_x\hat{x})\psi_1]^*\psi_2 \mathrm{d}\tau,$$

因此 $(\hat{x}\hat{p}_x+\hat{p}_x\hat{x})/2$ 是厄米算符

依此练习：证明 $\mathrm{i}(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)$ 是厄密算符

例 2：证明 $\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2)$ 是厄米算符

证 $\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2) = \mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - \hat{p}_x x\hat{p}_x + \hat{p}_x x\hat{p}_x - x\hat{p}_x^2)$

$$= \mathrm{i}[\hat{p}_x(\hat{p}_x x - x\hat{p}_x) + (\hat{p}_x x - x\hat{p}_x)\hat{p}_x]$$

$$= \mathrm{i}[\hat{p}_x(-\mathrm{i}\hbar) + (-\mathrm{i}\hbar)\hat{p}_x] = 2\hbar\hat{p}_x,$$

由于$\hat{p}_x$是厄米算符，故$\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2)$是厄米算符

例3. 证明 $\sum_{mn} A_{nm} \frac{\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n}{2}$ 是厄米算符，其中A_{nm}是实数

证明：已知动量算符和位置算符都是厄米算符，即

$$\int \psi_1^* \hat{x} \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{x}\psi_1)^* \psi_2 \mathrm{d}\tau, \ \int \psi_1^* \hat{p} \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}\psi_1)^* \psi_2 \mathrm{d}\tau$$

因此有

$$\int \psi_1^* \hat{p}^n x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int \psi_1^* \hat{p}\hat{p}^{n-1} x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}\psi_1)^* \hat{p}^{n-1} x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau$$

$$= \int (\hat{p}\psi_1)^* \hat{p}\hat{p}^{n-2} x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}^2\psi_1)^* \hat{p}^{n-2} x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau = \ldots = \int (\hat{p}^n\psi_1)^* x^m \psi_2 \mathrm{d}\tau$$

$$= \int (x\hat{p}^n\psi_1)^* x^{m-1} \psi_2 \mathrm{d}\tau = \ldots = \int (x^m \hat{p}^n\psi_1)^* \psi_2 \mathrm{d}\tau, \Rightarrow (\psi_1, \hat{p}^n x^m \psi_2) = (x^m \hat{p}^n \psi_1, \psi_2)$$

同理 $\int \psi_1^* x^m \hat{p}^n \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}^n x^m \psi_1)^* \psi_2 \mathrm{d}\tau, \Rightarrow (\psi_1, x^m \hat{p}^n \psi_2) = (\hat{p}^n x^m \psi_1, \psi_2)$

于是 $\int \psi_1^* (\sum_{mn} A_{nm} \frac{\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n}{2}) \psi_2 \mathrm{d}\tau = \int [(\sum_{mn} A_{nm} \frac{\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n}{2}) \psi_1]^* \psi_2 \mathrm{d}\tau,$

即 $\sum_{mn} A_{nm} \frac{\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n}{2}$ 是厄米算符

厄米算符的本征值与本征函数的相关定理：

1. 厄米算符的本征值为实数。
2. 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符。
3. 厄米算符属于不同本征值的本征函数正交。
4. 厄米算符的简并的本征函数可以经过重新组合后使它正交归一化。
5. 厄米算符的本征函数系具有完备性。

完备性： 任一态函数都可用任一力学量的本征函数系展开，不再需要使用其他任何函数。

定理2 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符

$\because A$的平均值是实数

$$\therefore \bar{A} = \bar{A}^* \Rightarrow (\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* = (\hat{A}\psi, \psi)$$

取$\psi = \psi_1 + c\psi_2$, ψ_1, ψ_2也是任意的，c是任意常数，代入上式

$$(\psi_1, \hat{A}\psi_1) + c^*(\psi_2, \hat{A}\psi_1) + c(\psi_1, \hat{A}\psi_2) + |c|^2(\psi_2, \hat{A}\psi_2)$$

$$= (\hat{A}\psi_1, \psi_1) + c^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + c(\hat{A}\psi_1, \psi_2) + |c|^2(\hat{A}\psi_2, \psi_2)$$

在任意态下算符A的平均值都是实数，即

$$(\psi_1, \hat{A}\psi_1) = (\psi_1, \hat{A}\psi_1)^* = (\hat{A}\psi_1, \psi_1)$$

$$(\psi_2, \hat{A}\psi_2) = (\psi_2, \hat{A}\psi_2)^* = (\hat{A}\psi_2, \psi_2)$$

所以

$$c^*(\psi_2, \hat{A}\psi_1) + c(\psi_1, \hat{A}\psi_2) = c^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + c(\hat{A}\psi_1, \psi_2)$$

$$c^*(\psi_2,\hat{A}\psi_1)+c(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=c^*(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+c(\hat{A}\psi_1,\psi_2)$$

分别令c=1和c=i得到

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1)-(\psi_2,\hat{A}\psi_1)$$

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=-(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+(\psi_2,\hat{A}\psi_1)$$

两式分别相加、减得

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=(\hat{A}\psi_1,\psi_2),\ (\psi_2,\hat{A}\psi_1)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1)$$

--------证毕

定理3 **厄密算符的任意两属于不同本征值的本征函数正交.**

证明: 设ψ_a, ψ_b是两个本征函数, a, b是两个不相等的本征值. 计算内积

$$\begin{aligned}(\psi_a, \hat{A}\psi_b) &= b(\psi_a, \psi_b) \\ (\psi_a, \hat{A}\psi_b) = (\hat{A}\psi_a, \psi_b) &= a(\psi_a, \psi_b)\end{aligned} \tag{4.18}$$

由于$a \neq b$, 所以$(\psi_a, \psi_b) = 0$即他们正交.

平均值的计算

$$\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n,\ \psi(x) = \sum_n c_n\phi_n,$$

$$\bar{A} = \langle\hat{A}\rangle = \int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x = \sum_n |c_n|^2 a_n$$

证明： $\bar{A} = \langle\hat{A}\rangle = \int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x$

$$= \int[\sum_n c_n\phi_n(x)]^*\hat{A}[\sum_m c_m\phi_m(x)]\mathrm{d}x = \sum_{m,n} c_n^* c_m \int\phi_n^*(x)\hat{A}\phi_m(x)\mathrm{d}x$$

$$= \sum_{m,n} c_n^* c_m a_m \int\phi_n^*(x)\phi_m(x)\mathrm{d}x = \sum_{m,n} c_n^* c_m a_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 a_n$$

若波函数还没有归一化

$$\bar{A} = \langle\hat{A}\rangle = \frac{\int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x}{\int\psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x} = \frac{\sum_n |c_n|^2 a_n}{\sum_n |c_n|^2}$$

若本征值含连续谱

$$\psi(x)=\sum_n c_n\phi_n(x)+\int c_\lambda\phi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda$$

$$c_n=\int\phi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x,\ c_\lambda=\int\phi_\lambda^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$$

正交归一化：$\sum_n|c_n|^2+\int|c_\lambda|^2\,\mathrm{d}\lambda=1$

$$\overline{A}=\langle\hat{A}\rangle=\sum_n|c_\mathrm{n}|^2a_n+\int|c_\lambda|^2a_\lambda\mathrm{d}\lambda$$

$$\overline{A}=\langle\hat{A}\rangle=\int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x$$

$|c_n|^2\rightarrow$ 概率；$|c_\lambda|^2\rightarrow$ 概率密度

（一）动量算符

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

本征方程 $\hat{\boldsymbol{p}}\psi_{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{p}\psi_{\boldsymbol{p}}$

本征值为 $\boldsymbol{p}$ 的**本征函数**

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)$$

$$\hat{p}_x\psi_{p_x} = p_x\psi_{p_x}$$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_{p_x} = p_x\psi_{p_x}$$

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp(\mathrm{i}p_x x/\hbar)$$

本征值谱连续，区间 $(-\infty,+\infty)$ 内所有实数

正交归一性

$$(\psi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r}),\ \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})) = \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta^{(3)}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})$$

完备性

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

（二）角动量算符

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla,\ \hat{\boldsymbol{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$

(l) 直角坐标系

$$\begin{cases}\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})\\ \hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})\\ \hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x})\end{cases}$$

(2) 球坐标系

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi\\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\\ z=r\cos\theta\end{cases}\quad\begin{cases}\hat{L}_x=\mathrm{i}\hbar[\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}]\\ \hat{L}_y=-\mathrm{i}\hbar[\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}]\\ \hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{cases}$$

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

L_z算符本征问题

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial\varphi$$

本征方程： $$\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m\hbar\Phi_m(\varphi)$$

量子数： $$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

本征值： $$m\hbar$$

本征函数： $$\boxed{\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\varphi)}$$

正交归一性： $$(\Phi_{m'}(\varphi),\ \Phi_m(\varphi)) = \delta_{m'm}$$

完备性： $$\sum_m \Phi_m^*(\varphi')\Phi_m(\varphi) = \delta(\varphi' - \varphi)$$

$\hat{L}^2$ 算符的本征值

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

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$l = 0,1,2,3,\ldots;\ m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm l$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^{*}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

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

$$Y_{lm}\left(\theta,\varphi\right)$$

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm\mathrm{i}\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x\pm\mathrm{i}y}{r}$$

$$Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$

氢原子的波函数

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = 0$$

$$\nabla = \boldsymbol{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \boldsymbol{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

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

$$\int_0^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi^*_{n'l'm'}\psi_{nlm}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \delta_{n'n}\delta_{l'l}\delta_{m'm}$$

对易关系与对易子(c为复常数)

$$[\hat{F},\hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$$

$$[\hat{F},\hat{G}] = -[\hat{G},\hat{F}],\ [\hat{F},\hat{F}] = 0,\ [\hat{F},c] = 0$$

$$[\hat{F},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{F},\hat{B}]+[\hat{F},\hat{C}]$$

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

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

$$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F} = \hat{C} \Leftrightarrow (\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\psi = \hat{C}\psi \quad \forall\, \psi$$

$$\hat{x} = x,\ \hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow (x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)\psi = \mathrm{i}\hbar\psi \ \forall\, \psi$$

$$\Rightarrow\ x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = [x,\hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$$

坐标、动量对易关系小结：

$$\left.\begin{aligned}[\hat{x},\hat{y}]&=0\\ [\hat{y},\hat{z}]&=0\\ [\hat{z},\hat{x}]&=0\end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad [x_\alpha, x_\beta]=0,\ \alpha,\beta=1,2,3 \quad (x_1=x,\ x_2=y,\ x_3=z)$$

$$\left.\begin{aligned}[\hat{p}_x,\hat{p}_y]&=0\\ [\hat{p}_y,\hat{p}_z]&=0\\ [\hat{p}_z,\hat{p}_x]&=0\end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad [\hat{p}_\alpha,\hat{p}_\beta]=0,\ \alpha,\beta=1,2,3 \quad (\hat{p}_1=\hat{p}_x,\ \hat{p}_2=\hat{p}_y,\ \hat{p}_3=\hat{p}_z)$$

$$\begin{aligned}&[x,\hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar \quad [x,\hat{p}_y]=[x,\hat{p}_z]=0\\ &[y,\hat{p}_y]=\mathrm{i}\hbar, \quad [y,\hat{p}_x]=[y,\hat{p}_z]=0\\ &[z,\hat{p}_z]=\mathrm{i}\hbar \quad [z,\hat{p}_x]=[z,\hat{p}_y]=0\end{aligned} \Rightarrow \quad [x_\alpha,\hat{p}_\beta]=\mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}=\begin{cases}\mathrm{i}\hbar, & \alpha=\beta\\ 0, & \alpha\neq\beta\end{cases} \quad (\alpha,\beta=1,2,3)$$

坐标与角动量对易关系

$$[\hat{L}_x, y] = i\hbar z$$
$$[\hat{L}_x, x] = 0$$
$$[\hat{L}_x, z] = -i\hbar y$$

$$[\hat{L}_y, z] = i\hbar x$$
$$[\hat{L}_y, y] = 0$$
$$[\hat{L}_y, x] = -i\hbar z$$

$$[\hat{L}_z, z] = 0$$
$$[\hat{L}_z, y] = -i\hbar x$$
$$[\hat{L}_z, x] = i\hbar y$$

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

$$\begin{cases} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \end{cases} \Leftrightarrow \hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{L}}$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0, \quad i = x, y, z$$

例：试证明 (1) $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$

(2) $[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0$, 式中 $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$

证：

$$
\begin{aligned}
(1)\ [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\
&= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm [\hat{L}_z, i\hat{L}_y] \\
&= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\
&= i\hbar\hat{L}_y \pm i(-i\hbar\hat{L}_x) = \pm\hbar\hat{L}_\pm
\end{aligned}
$$

$$
(2)\ [\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = [\hat{L}^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}^2, \hat{L}_y]
$$

$$
= 0 \pm i0 = 0
$$

算符不对易与海森堡不确定性关系

$$\overline{A} = \overline{\hat{A}} = \langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}V = (\psi, \hat{A}\psi), \quad \hat{A} = \hat{F},\ \hat{F}^2$$

$$\Delta \hat{F} = \hat{F} - \overline{F} \Rightarrow \overline{(\Delta F)^2} = \overline{(\hat{F} - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - \overline{F}^2$$

$$\overline{F} = \overline{\hat{F}} = \langle \hat{F} \rangle,\ \overline{F^2} = \overline{\hat{F}^2} = \langle \hat{F}^2 \rangle,\ \overline{F}^2 = \langle \hat{F} \rangle^2,\ c\overline{F} = \langle c\hat{F} \rangle$$

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}] = \mathrm{i}\hat{k} \Rightarrow \overline{(\Delta \hat{F})^2} \cdot \overline{(\Delta \hat{G})^2} \geq \frac{(\overline{k})^2}{4} = \frac{1}{4} \left| \overline{[\hat{F}, \hat{G}]} \right|^2$$

$$[x,\ \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \Rightarrow \overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\text{let } \Delta x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}},\ \Delta p_x = \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}} \Rightarrow \Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

例题：一粒子处于如下波函数所描述的状态

$$\psi(x)=\begin{cases} Axe^{-\lambda x}, \quad (\lambda>0) & 当x>0 \\ 0 & 当x\le 0 \end{cases}, \quad 求\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p_x)^2}=?$$

解：归一化

$$\mathbf{1=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx=\int_0^{\infty}A^2x^2e^{-2\lambda x}dx=\frac{1}{4\lambda^3}A^2 \quad \therefore A=2\lambda^{3/2}}$$

利用 $\int_0^{\infty}x^n e^{-2\lambda x}dx=\frac{n!}{(2\lambda)^{n+1}}$ 有

$$\bar{x}=\int_0^{\infty}\psi^* x\psi dx=A^2\int_0^{\infty}x^3e^{-2\lambda x}dx=4\lambda^3\cdot\frac{3}{8\lambda^4}=\frac{3}{2\lambda}$$

$$\overline{x^2}=\int_0^{\infty}\psi^* x^2\psi dx=A^2\int_0^{\infty}x^4e^{-2\lambda x}dx=4\lambda^3\cdot\frac{3}{4\lambda^5}=\frac{3}{\lambda^2}$$

所以 $\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}-\bar{x}^2=\frac{3}{\lambda^2}-\frac{9}{4\lambda^2}=\frac{3}{4\lambda^2}$

$$\overline{p} = \int_0^\infty \psi^* \hat{p} \psi dx = -i\hbar A^2 \int_0^\infty x e^{-\lambda x} \frac{d}{dx}(x e^{-\lambda x}) dx$$

$$= -i\hbar A^2 \int_0^\infty (x - \lambda x^2) e^{-2\lambda x} dx = 0$$

$$\overline{p^2} = \int_0^\infty \psi^* \hat{p}^2 \psi dx = -\hbar^2 A^2 \int_0^\infty x e^{-\lambda x} \frac{d^2}{dx^2}(x e^{-\lambda x}) dx$$

$$= \hbar^2 A^2 \int_0^\infty (2\lambda x - \lambda^2 x^2) e^{-2\lambda x} dx$$

$$= \hbar^2 A^2 \left[2\lambda \cdot \frac{1}{(2\lambda)^2} - \lambda^2 \cdot \frac{2}{(2\lambda)^3} \right] = \lambda^2 \hbar^2$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - \overline{p}^2 = \lambda^2 \hbar^2$$

所以：$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p_x)^2} = \dfrac{3}{4\lambda^2} \cdot \lambda^2 \hbar^2 = \dfrac{3}{4} \hbar^2$

算符对易的物理含义

- （1）一组彼此相互对易的力学量算符，具有共同本征函数系；
- （2）当物体处于其共同本征态时，它们同时具有确定值；
- （3）构成体系力学量完全集的一组相互对易力学量算符个数，与确定该体系量子力学状态所需要的自由度数目相同。

例如氢原子核外电子力学量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm},\ \hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm},\ \hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$$

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

例题3：$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$

但在L_z的基态： $Y_{00} = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$， $\hat{L}_z Y_{00} = 0Y_{00} = 0$

$$\overline{\Delta\hat{L}_x^2} = \overline{\Delta\hat{L}_y^2} = \overline{[\hat{L}_x, \hat{L}_y]} = 0$$

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \Delta L_x \cdot \Delta L_y = 0$$

说明：两算符不对易，一般不能同时具有确定值

思考题1 若两个厄米算符有共同的本征态，是否它们就彼此对易？
（不一定，要求它们所有的本征态相同，且本征态集合完备）

思考题2 若两个厄米算符不对易，是否就一定没有共同本征态？
（不一定，对易子算符可能会存在某个零本征态）

思考题3 若两个厄米算符对易，是否在所有态下它们都同时具有确定的值？（不是，只在共同的本征态下才行，例题2）

思考题4 若[A,B]＝常数，A和B能否有共同本征态？
（对于非零常数，没有）

思考题5 角动量分量 $[\hat{l}_x,\hat{l}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{l}_z$，

l_x, l_y能否有共同的本征态？（可以）

思考题6 p_x和y可否有共同本征态？（可以）

力学量平均值随时间的演化

$$\overline{F}(t)=\overline{\hat{F}(t)}=\left\langle \hat{F}(t)\right\rangle=\int \psi^{*}(t)\hat{F}(t)\psi(t)\mathrm{d}\tau$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\int \frac{\partial \psi^{*}}{\partial t}\hat{F}\psi \mathrm{d}\tau+\int \psi^{*}\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}\psi \mathrm{d}\tau+\int \psi^{*}\hat{F}\frac{\partial \psi}{\partial t}\mathrm{d}\tau$$

由薛定谔方程有 $\boxed{\frac{\partial \psi}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}\psi}$ $\boxed{\frac{\partial \psi^{*}}{\partial t}=\frac{-1}{\mathrm{i}\hbar}(\hat{H}\psi)^{*}}$

因 $\hat{H}$ 是厄米算符 $\int (\hat{H}\psi)^{*}(\hat{F}\psi)\mathrm{d}\tau=\int \psi^{*}\hat{H}\hat{F}\psi \mathrm{d}\tau$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\int \psi^{*}\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}\psi \mathrm{d}\tau+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int \psi^{*}(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})\psi \mathrm{d}\tau \Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\frac{\overline{\partial F}}{\partial t}+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{(\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F})}=\frac{\overline{\partial F}}{\partial t}+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}$$

守恒的条件 $$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{H}]}$$

如果： $$\begin{cases}\dfrac{\partial \hat{F}}{\partial t}=0 & (\text{即}\hat{F}\text{不显含时间}) \\ [\hat{F},\hat{H}]=0\end{cases}$$

有： $$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t}=0 \longrightarrow \overline{F}=\text{constant}$$

结论： 如果某力学量A为守恒量，则无论体系处于何种状态，其平均值及各测量值的概率分布都不随时间变化。

第四章 态和力学量的表象

本章知识重点

- 表象：量子力学中的态和力学量算符的具体表达方式，称为表象。
- 力学量算符的矩阵表示：力学量算符的矩阵为厄米矩阵
- 量子力学公式的矩阵表述
- 幺正变换：幺正变换矩阵的厄米共轭等于它的逆

量子力学中选取一组完备的基矢作基底，就称选取一种表象。
通常以力学量算符的本征态集合构成完备基

量子力学中常用的表象

- 位置表象
- 动量表象
- 能量表象
- 角动量表象
- 粒子数表象

任意表象下的波函数的具体形式

只要知道 $\hat{Q}$ 的本征函数系，就能写出 Q 表象中波函数的具体形式。假设 $\hat{Q}$ 具有分立的本征谱：

$$\{u_1(\boldsymbol{r}), u_2(\boldsymbol{r})\ldots, u_n(\boldsymbol{r}), \ldots\},\quad \hat{Q}u_n = Q_n u_n,\quad \int u_n^*(\boldsymbol{r}) u_m(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta_{nm}$$

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_N(t) \end{pmatrix}$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}, t) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\quad \psi^\dagger \psi = \sum_n a_n^*(t) a_n(t) = 1$$

算符的矩阵表示

$$\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x)$$
$$\phi(x,t)=\sum_n b_n(t)u_n(x)$$

$$\phi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t)$$
$$\Updownarrow$$
$$b_n(t)=\sum_m F_{nm}a_m(t)$$
$$\Updownarrow$$

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & & F_{2m} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nm} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

矩阵元 $$F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

算符矩阵：

$$F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

平均值：

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

在矩阵元公式中，算符作用于力学量的两个基函数；在平均值公式中，算符作用于系统所在的状态

对于表示力学量算符的矩阵

$$F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

有如下性质

1． 表示力学量算符的矩阵是厄密矩阵

2． 表示力学量算符的矩阵，其对角元都是实数

3． 力学量算符在自身表象中是对角矩阵，对角元素就是算符的本征值

如果一个方阵的矩阵元满足 $F_{nm}^{*}=F_{mn}$，或者说这个矩阵与其(厄密)共轭矩阵相等 $F=F^{\dagger}$，则称为**厄密矩阵**

证明1. 表示力学量算符的矩阵是厄密矩阵

证明：由于 $$F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

$$F_{nm}^{*}=\int u_n(x)[\hat{F}u_m(x)]^*\mathrm{d}x=\int[\hat{F}u_m(x)]^*u_n(x)\mathrm{d}x,$$

由于$\hat{F}^{\dagger}=\hat{F},$

$$上式=\int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)\mathrm{d}x=F_{mn}$$

于是矩阵$F=(F_{mn})$是厄米矩阵

证明2．表示力学量算符的矩阵，其对角元都是实数

证明：

因为是厄密矩阵

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

取$m=n$, 有

$$F_{nn}^{*}=F_{nn}$$

所以F_{nn}是实数。

证明 3. 力学量算符在自身表象中是一对角矩阵

Proof:

$$F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$
$$=\int u_n^*(x)f_m u_m(x)\mathrm{d}x=f_n\delta_{nm}$$

$$\rightarrow F=\begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

当 $\hat{Q}$ 具有连续本征值谱时，算符的对应矩阵元为

$$F_{qq'}=\int u_q^*(x)\hat{F}u_{q'}(x)\mathrm{d}x=q\delta(q-q')$$

证毕！

很明显，对角元就是本征值！

2. 量子力学公式的矩阵表述

既然波函数和算符在Q表象中都具有矩阵形式，
量子力学公式也应一样具有矩阵形式

1. 平均值公式
2. 归一化条件 ← $\Psi^{\dagger}\Psi = 1$
3. 本征值方程
4. 薛定谔方程
5. 算符的运动方程

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

$$\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x)$$

平均值公式

$$\bar{F}=\int \psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\mathrm{d}x=\sum_{m,n} a_m^*(t)F_{mn}a_n(t)$$

$$\hat{F}u_m(x)=f_m u_m(x)\Rightarrow \bar{F}=\sum_n |a_n(t)|^2 f_n$$

薛定谔方程

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

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_m(t)=\sum_n H_{mn}a_n(t)\quad (m,n=1,2,\ldots)$$

什么是幺正矩阵？

答：对于一个矩阵，如果它的厄米共轭矩阵等于它的逆矩阵，则称为幺正矩阵

$$S^{\dagger}S = SS^{\dagger} = \mathrm{I}$$

对于幺正矩阵S，它的厄米共轭矩阵等于它的逆矩阵

$$S^{\dagger} = S^{-1}$$

对于厄密矩阵：它的厄米共轭矩阵等于它本身

$$F^{\dagger} = F$$

- 量子力学中，不同表象基组之间的变换矩阵是幺正矩阵
- 同一力学量在不同表象之间的变换是幺正变换
- 态矢量在不同表象中的变换是幺正变换
- 幺正变换不改变算符的本征值
- 幺正变换不改变矩阵的迹
- 幺正变换不改变两个状态矢量之间的内积

1、量子体系进行任一幺正变换不改变它的全部物理内容。

2、两个量子体系，如能用某个幺正变换联系起来，则它们在物理上就是等价的。

第五章 求解定态薛定谔方程实例

量子谐振子

量子力学中的线性谐振子是指在势场$V(x)=\mu\omega^2x^2/2$中运动的质量为μ的粒子

哈密顿算符 $$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

定态Schrödinger方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2]\psi(x)=E\psi(x)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2]\psi(x)=E\psi(x) \Leftrightarrow \hat{H}\psi_n(x)=E_n\psi_n(x)$$

正交归一的本征函数(H_n是厄密多项式)

$$\psi_n(x)=(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2)H_n(\alpha x),\quad \alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$$

定态波函数

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}E_nt/\hbar)$$

$$=(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt)H_n(\alpha x)$$

能量的本征值：

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

讨论

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

（1）能量谱为分离谱，两能级的间隔为

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

（2）一个谐振子能级只有一个本征函数，所以是非简并的

（3）基态能量（又称零点能）与基态波函数

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega,\ \psi_0(x) = (\frac{\mu\omega}{\pi\hbar})^{1/4}\exp(-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2)$$

例1. 求解三维各向同性谐振子的能级和本征函数

- 解：

（1）三维谐振子 Hamilton 量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}] + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$$

$$= \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

其中

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \ \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2,$$

$$\hat{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 z^2$$

(2) S－方程及能量本征值

因为 Hamiltonian 可以写成

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

则必有

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$\Psi_N = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$$

分离变量，波函数三方向分量对应的方程为：

$$\begin{cases} \hat{H}_x \psi_{n_x}(x) = E_{n_x}\psi_{n_x}(x) \\ \hat{H}_y \psi_{n_y}(y) = E_{n_y}\psi_{n_y}(y) \\ \hat{H}_z \psi_{n_z}(z) = E_{n_z}\psi_{n_z}(z) \end{cases}$$

解得能量本征值为：

$$E_{n_i} = (n_i + \tfrac{1}{2})\hbar\omega, \quad i = x, y, z$$

$$E_N = (n_x + n_y + n_z + \tfrac{3}{2})\hbar\omega$$

$$= (N + \tfrac{3}{2})\hbar\omega$$

$$N = n_x + n_y + n_z$$

能量本征函数：

$$\psi_{n_i}(\xi) = N_{n_i} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_{n_i}(\xi)$$

$$\Psi_N = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$$

例2. 电荷为q 的线性谐振子，受到沿 x 方向的外电场ε的作用，其势场为：

$$V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2-q\varepsilon x$$

求能量本征值和本征函数。

解：Schrodinger方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi(x)=0$$

(1) 解题思路

势$V(x)$是在谐振子势上叠加上$-q\varepsilon x$项，该项是x 的一次项，而振子势是二次项。如果我们能把这样的势场重新整理成坐标变量二次项形式，就可能利用已知的线性谐振子的结果。

（2）改写 $V(x)$

$$
\begin{aligned}
V(x) &= \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - q\varepsilon x \\
&= \frac{1}{2}\mu\omega^2 \left(x - \frac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2} \\
&= \frac{1}{2}\mu\omega^2 (x - x_0)^2 - U_0
\end{aligned}
$$

其中：$x_0 = \dfrac{q\varepsilon}{\mu\omega^2}$，$U_0 = \dfrac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$

（3）Hamilton量 $x_0 = \dfrac{q\varepsilon}{\mu\omega^2},\ U_0 = \dfrac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$

进行变量变换：

$$x' = x - x_0,\ \hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x'} = \hat{p}'$$

则 Hamilton 量变为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x - x_0)^2 - U_0$$

$$= \frac{\hat{p}'^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x'^2 - U_0$$

（4）Schrodinger方程和解

新坐标下 Schrodinger 方程改写为：

该式是一新坐标下一维线性谐振子Schrodinger方程，于是可以利用已有结果得：

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2}\psi(x')+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-\frac{1}{2}\mu\omega^2x'^2+U_0]\psi(x')=0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2}\psi(x')+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E'-\frac{1}{2}\mu\omega^2x'^2]\psi(x')=0$$

其中，$E'=E+U_0$

本征能量

$$E'_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega,$$

$$E_n=E'_n-U_0$$

$$=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2},$$

$$n=0,1,2,\cdots$$

本征函数

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

$$=N_n\exp[-\frac{\alpha^2(x-x_0)^2}{2}]H_n[\alpha(x-x_0)]$$

第六章 微扰理论

非简并微扰（能量二级近似，波函数一级近似）

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

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

微扰理论适用条件

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

即：微扰矩阵元要小，能级间隔要大

含时微扰与量子跃迁：

1、H不显含时间

$$\Psi(\vec{r},0)=\sum_n a_n(0)\psi_n(\vec{r})$$

$$\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r},0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}=\sum_n a_n(0)\psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

2、$\hat{H}(t)=\hat{H}_0+H'(t)$

$$\hat{H}_0\phi_n=\varepsilon_n\phi_n \qquad \Phi_n(t)=\phi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$$

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n a_n(t)\Phi_n(t)$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}a_n(t)=\sum_m \hat{H}'_{nm}e^{i\omega_{nm}t}a_m(t)$$

零级近似公式

$$a_n(t) = a_n(0) = \delta_{nk}$$

一级近似公式

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

跃迁概率

$$W_{k\to m} = |a_m^{(1)}(t)|^2 = \left|\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t} dt\right|^2$$

实例1. 常微扰导致的 跃迁

$$\hat{H}' = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \hat{H}'(\vec{r}) & 0 \le t \le t_1 \\ 0 & t > t_1 \end{cases}$$

$$W_{k\to m} = \frac{2\pi t}{\hbar} | H'_{mk} |^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k)$$

常微扰黄金定则： $w = \dfrac{2\pi}{\hbar} | H'_{mk} |^2 \rho(\varepsilon_m)_{\varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega}$

实例2. 简谐微扰 导致的 跃迁

$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}0 & t<0\\ \hat{A}\cos\omega t=\hat{F}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}) & t>0\end{cases}$$

$$W_{k\to m}=\frac{2\pi t}{\hbar}|F_{mk}|^2\,\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega)$$

简谐微扰黄金定则：$w=\dfrac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\,\rho(\varepsilon_m)\Big|_{\varepsilon_m=\varepsilon_k\pm\hbar\omega}$

偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases}\Delta l = l' - l = \pm 1 \\ \Delta m = m' - m = 0,\quad \pm 1\end{cases}$$

实例6、爱因斯坦原子自发发射理论

$$B_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\vec{r}_{km}|^2$$

$$B_{km} = B_{mk}$$

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}{}^3}{c^3} B_{mk} = \frac{\hbar\omega_{mk}{}^3}{\pi^2 c^3} B_{mk} = \frac{4e^2\omega_{mk}{}^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{km}|^2$$

实例7、激光（受激发射与自发发射的关系）

小结

偶极跃迁的选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = l' - l = \pm 1 \\ \Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \end{cases}$$

常微扰下的费米黄金定则公式

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H'_{mk} \right|^2 \rho(\varepsilon_m)_{\varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega}$$

简谐微扰下的费米黄金定则公式

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| F_{mk} \right|^2 \rho(\varepsilon_m)_{\varepsilon_m = \varepsilon_k \pm \hbar\omega}$$

例2：设Hamilton量的矩阵形式为：

$$H = \begin{pmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 3 & 0 \\ 0 & 0 & c-2 \end{pmatrix}$$

设$c << 1$，应用微扰论求H本征值到二级近似；

解：

由于$c << 1$，可取 0 级和微扰 Hamilton 量分别为：

$$H = H_0 + H' \Rightarrow H_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \ H' = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

$$H_0=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-2\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}E_1^{(0)}=1,\ E_2^{(0)}=3,\ E_3^{(0)}=-2\\ \psi_1^{(0)}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \psi_2^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \psi_3^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

由非简并微扰公式

注：零级函数是实函数，其厄米共轭等于其转置

$$\begin{cases}E_n^{(1)}=H'_{nn}\\ E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\dfrac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}},\end{cases}$$

$$H'=\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix},\ E_n^{(1)}=H'_{nn}=[\psi_n^{(0)}]^T H'\psi_n^{(0)}\Rightarrow$$

能量一级修正：

$$E_1^{(1)}=H'_{11}=\begin{pmatrix}1&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_2^{(1)}=H'_{22}=\begin{pmatrix}0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_3^{(1)}=H'_{33}=\begin{pmatrix}0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=c$$

$$H_0=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&3&0\\0&0&-2\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}E_1^{(0)}=1,\ E_2^{(0)}=3,\ E_3^{(0)}=-2\\ \psi_1^{(0)}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \psi_2^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \psi_3^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

由非简并微扰公式

注：零级函数是实函数，其厄米共轭等于其转置

$$\begin{cases}E_n^{(1)}=H'_{nn}\\ E_n^{(2)}=\sum\limits_{m\neq n}\dfrac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\end{cases},$$

$$H'=\begin{pmatrix}0&c&0\\c&0&0\\0&0&c\end{pmatrix},\ H'_{mn}=[\psi_m^{(0)}]^T H'\psi_n^{(0)}\Rightarrow$$

能量二级修正为:

$$E_1^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m1}|^2}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}+\frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)}-E_3^{(0)}}=-\tfrac{1}{2}c^2$$

$$E_2^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m2}|^2}{E_2^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{12}|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{32}|^2}{E_2^{(0)}-E_3^{(0)}}=\tfrac{1}{2}c^2$$

$$E_3^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{m3}|^2}{E_3^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)}-E_2^{(0)}}=0$$

准确到二级近似的能量本征值为：

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Rightarrow \begin{cases} E_1 = 1 - c^2/2 \\ E_2 = 3 + c^2/2 \\ E_3 = -2 + c \end{cases}$$

一体系在无微扰时的哈密顿量为：

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

有微扰时，体系的哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_1^{(0)} & b \\ a^* & b^* & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

用微扰法求H本征值，准到二级近似

$$H' = H - H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

看出一级能量修正为零

$$E_1 = E_1^{(0)} + \frac{|a|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}, E_1' = E_1^{(0)} + \frac{|b|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}},$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + \frac{|a|^2 + |b|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

解氢原子问题：

$$\begin{cases} E_n = -\dfrac{\mu e_s{}^4}{2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2},\ e_s = \dfrac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}} \\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{cases}$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

三、讨论

1. 概率分布

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2$$

$\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2$　代表概率随角度φ的分布

$\Theta_{lm}^2(\theta)$　代表概率随角度θ的分布

$R_{nl}^2(r)$　代表概率随矢径r的分布

因此，在 r,θ,φ 附近$\mathrm{d}\tau$内找到电子的概率为

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2\mathrm{d}\tau$$

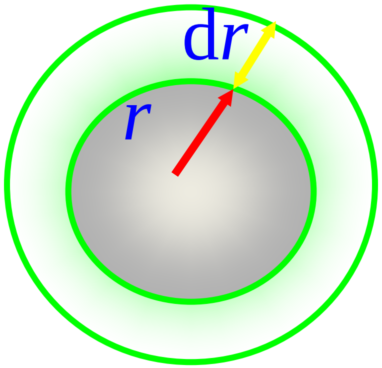
$$=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

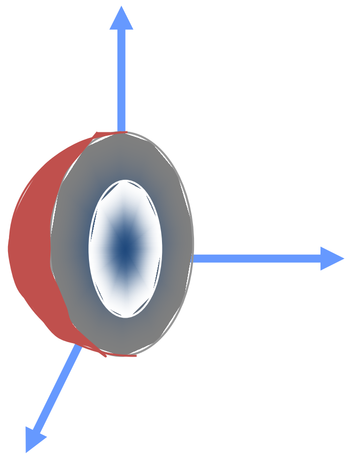
$$=\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2\mathrm{d}r\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

径向概率分布

在半径为r到$r+\mathrm{d}r$的球壳内找到电子的概率

$$w_{nl}(r)\mathrm{d}r = R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r$$





径向概率密度：

$$w_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2$$

自旋算符对易关系： $\hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) = (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3)$

分量与分量间不对易

$$\hat{\boldsymbol{S}} \times \hat{\boldsymbol{S}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{S}} \Rightarrow \begin{cases} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_z \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_x \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_y \end{cases}$$

分量与平方对易

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

$$\alpha = x, y, z$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{S}^2 \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}^2 = 0 \end{cases}$$

自旋算符的本征值及自旋量子数:

将自旋角动量本征值表示为角动量本征值的一般形式:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2,\ l = 0, 1, 2, \ldots, \rightarrow \text{轨道角量子数}$$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2,\ s = \frac{1}{2} \rightarrow \text{自旋（角）量子数}$$

$$L_z = m\hbar,\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l \rightarrow \text{轨道磁量子数}$$

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar,\ m_s \equiv s_z = \pm\frac{1}{2} \rightarrow \text{自旋磁量子数}$$

自旋本征态矢及其矩阵形式

$[\hat{S}_z, \hat{S}^2] = 0$ 意味着它们有共同的本征态矢：

$$\begin{cases} \hat{S}^2 |sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |sm_s\rangle \\ \hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s\hbar |sm_s\rangle \end{cases} \xrightarrow{\text{类比}} \begin{cases} \hat{L}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle \\ \hat{L}_z |lm\rangle = m\hbar |lm\rangle \end{cases}$$

由于 $s = 1/2,\ m_s = \pm 1/2,$ 只有两个本征态矢：

$$|sm_s\rangle = \begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = |\uparrow\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle = |\downarrow\rangle \end{cases}$$

本征方程： $\hat{S}^2 \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle,\ \hat{S}_z \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle = \pm\frac{1}{2}\hbar \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle$

假设有状态矢量$|\psi>$按照本征态矢展开：

$$|\psi\rangle = a\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + b\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$$

态矢及其厄米共轭的矩阵形式为：

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},\ \langle\psi| = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}$$

本征态矢的矩阵形式为：

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\rangle = 1|\uparrow\rangle + 0|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},\ \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |\downarrow\rangle = 0|\uparrow\rangle + 1|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

本征态矢正交归一性：

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1,\ \langle\downarrow|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

$$\langle\uparrow|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0,\ \langle\downarrow|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

自旋算符的矩阵表示

根据算符的一般性理论，算符在其自身表象中为对角矩阵，矩阵的维度是本征态矢（本征函数）的数目，矩阵元是与本征态矢对应的本征值

$$\hat{S}^2\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle,\quad \hat{S}_z\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle=\pm\frac{1}{2}\hbar\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$S^2=3\hbar^2/4 \qquad S_z=\pm\hbar/2$$

$$\boxed{\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}} \qquad \boxed{\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}}$$

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\left|\uparrow\right\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\left|\downarrow\right\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

再由对易关系，可得其他两个，写在一起，有：

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

为简便起见，可定义泡利算符$\boldsymbol{\sigma}$，它的本征值是“± 1”

$$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

$$\boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}$$

泡利算符有（反）对易关系（单位矩阵等同于1）

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}$$

描述电子量子力学状态的波函数

电子除了具有三个空间自由度，还具有自旋自由度。要对它的状态作出完全的描述，还必须考虑其自旋状态，即要考虑它在某一给定空间方向上的两个可能取值（投影）的波幅，从而波函数中还应该包括自旋投影这个变量(不妨取为z轴方向的投影s_z)，记为：

$$\psi(\mathbf{r}, s_z, t) = \psi(x, y, z, s_z, t)$$

与连续变量$\mathbf{r}$不同，s_z只能取$\pm\hbar/2$两个分立值，因此使用二分量波函数是方便的，即

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \hbar/2, t) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

电子二分量波函数的物理意义 $(\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z)$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(\boldsymbol{r}, \hbar/2, t) \\ \psi(\boldsymbol{r}, -\hbar/2, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

$\left|\psi_\uparrow\right|^2 = \left|\psi(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{2}, t)\right|^2$ 是t时刻电子自旋向上($s_z = \frac{\hbar}{2}$)且位置在$\boldsymbol{r}$处的概率密度

$\int \left|\psi_\uparrow\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \left|\psi(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{2}, t)\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 表示t时刻电子自旋向上($s_z = \frac{\hbar}{2}$)的概率

$\left|\psi_\downarrow\right|^2 = \left|\psi(\boldsymbol{r}, -\frac{\hbar}{2}, t)\right|^2$ 是t时刻电子自旋向下($s_z = -\frac{\hbar}{2}$)且位置在$\boldsymbol{r}$处的概率密度

$\int \left|\psi_\downarrow\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \left|\psi(\boldsymbol{r}, -\frac{\hbar}{2}, t)\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 表示t时刻电子自旋向下($s_z = -\frac{\hbar}{2}$)的概率

当波函数是不含矩阵的普通函数时，它的厄米共轭等于复共轭

$$w=\psi^{\dagger}\psi=(\psi_{\uparrow}^{*}\ \ \psi_{\downarrow}^{*})\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}\\ \psi_{\downarrow}\end{pmatrix}=\left|\psi_{\uparrow}\right|^{2}+\left|\psi_{\downarrow}\right|^{2}=w_{\uparrow}+w_{\downarrow}$$

是t时刻，在$\boldsymbol{r}=(x, y, z)$处处找到电子的概率密度

归一化条件(时间变量略去不写)：

$$\int\psi^{\dagger}\psi\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=\int(\psi_{\uparrow}^{*}\ \ \psi_{\downarrow}^{*})\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}\\ \psi_{\downarrow}\end{pmatrix}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=\int\left|\psi_{\uparrow}\right|^{2}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}+\int\left|\psi_{\downarrow}\right|^{2}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=1$$

即：$\int\left|\psi(\boldsymbol{r},s_z)\right|^{2}\mathrm{d}\tau$

$$=\int(\psi^{*}(\boldsymbol{r},\hbar/2)\ \ \psi^{*}(\boldsymbol{r},-\hbar/2))\begin{pmatrix}\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)\\ \psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)\end{pmatrix}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}$$

$$=\int[\left|\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)\right|^{2}+\left|\psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)\right|^{2}]\,\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=1$$

力学量的平均值：

$$\hat{F} = f\left(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}, \hat{S}_z\right),\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) & F_{12}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) \\ F_{21}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) & F_{22}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) \end{pmatrix}$$

先计算自旋矩阵部分，再计算空间积分：

$$\overline{F} = \int \psi^{\dagger} \hat{F} \psi \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = \int \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}^{*} & \psi_{\downarrow}^{*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}$$

$$= \int (\psi_{\uparrow}^{*} F_{11} \psi_{\uparrow} + \psi_{\uparrow}^{*} F_{12} \psi_{\downarrow} + \psi_{\downarrow}^{*} F_{21} \psi_{\uparrow} + \psi_{\downarrow}^{*} F_{22} \psi_{\downarrow}) \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}$$

例题

假设在$t=0$时刻，氢原子处于以下状态

$$\Psi(\vec{r},S_z,0)=\begin{pmatrix} c_1\psi_{n_1l_1m_1}+c_2\psi_{n_2l_2m_2} \\ c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}+c_4\psi_{n_4l_4m_4} \end{pmatrix}$$

1）求$t=0$时以下各个物理量的可能值、概率与平均值：能量、角动量平方、角动量的z分量及自旋z分量；

2）求$t>0$时，上述各值的大小;

3）求氢原子核外电子出现在r-$r+dr$的概率；

4）写出$t>0$时的波函数。

题意分析：不考虑自旋-轨道耦合时，哈密顿算符、轨道角动量算符的平方、轨道角动量算符的z分量以及电子自旋算符的z分量具有共同的本征函数，而氢原子波函数可以用它们的本征函数展开。因此根据题意，t=0时有

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

$$\hat{H}R_{nl}=E_nR_{nl},\ \hat{L}^2Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm},\ \hat{L}_zY_{lm}=m\hbar Y_{lm},$$

$$l=0,1,2,\ldots;\ m=0,\pm1,\ldots,\pm l.$$

$$\hat{H}\psi_{nlm}=E_n\psi_{nlm},\hat{L}^2\psi_{nlm}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm},\ \hat{L}_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm}$$

氢原子波函数同时还包含自旋算符z分量的本征态，即

$$\Psi(\vec{r},S_z,0)=c_1\psi_{n_1l_1m_1}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+c_2\psi_{n_2l_2m_2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}+c_4\psi_{n_4l_4m_4}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

$$=c_1\psi_{n_1l_1m_1}\left|\uparrow\right\rangle+c_2\psi_{n_2l_2m_2}\left|\uparrow\right\rangle+c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}\left|\downarrow\right\rangle+c_4\psi_{n_4l_4m_4}\left|\downarrow\right\rangle$$

$$\Psi(\vec{r}, S_z, 0) = c_1\psi_{n_1l_1m_1}\left|\uparrow\right\rangle + c_2\psi_{n_2l_2m_2}\left|\uparrow\right\rangle + c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}\left|\downarrow\right\rangle + c_4\psi_{n_4l_4m_4}\left|\downarrow\right\rangle$$

其中自旋算符z分量的本征态满足

$$\hat{S}_z\left|\uparrow\right\rangle = \frac{1}{2}\hbar\left|\uparrow\right\rangle,\ \hat{S}_z\left|\downarrow\right\rangle = -\frac{1}{2}\hbar\left|\downarrow\right\rangle$$

已知氢原子的能量本征值为

$$E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2},\ n = 1, 2, 3, \ldots$$

此外，如果波函数没有归一化，只需作以下概率替换

$$\left|c_i\right|^2 \to \frac{\left|c_i\right|^2}{\left|c_1\right|^2 + \left|c_2\right|^2 + \left|c_3\right|^2 + \left|c_4\right|^2},\ i = 1, 2, 3, 4$$

根据以上分析，原题可以求解如下：

解：1）根据原题所给的氢原子波函数

$$\Psi(\vec{r},S_z,0)=c_1\psi_{n_1l_1m_1}\left|\uparrow\right\rangle+c_2\psi_{n_2l_2m_2}\left|\uparrow\right\rangle+c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}\left|\downarrow\right\rangle+c_4\psi_{n_4l_4m_4}\left|\downarrow\right\rangle$$

可知，能量、角动量平方、角动量z分量的可能值，分别为,

$$E_{n_i}=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n_i^2},\ L^2=l_i(l_i+1)\hbar^2,\ L_z=m_i\hbar,\ i=1,2,3,4$$

相应的概率分别是： $\dfrac{|c_i|^2}{|c_1|^2+|c_2|^2+|c_3|^2+|c_4|^2},\ i=1,2,3,4$

注：如果$n_1=n_2=n$ ，则能量取值为E_n的概率为(依此类推)

$$\frac{|c_1|^2+|c_2|^2}{|c_1|^2+|c_2|^2+|c_3|^2+|c_4|^2}$$

$$\Psi(\vec{r}, S_z, 0) = c_1\psi_{n_1 l_1 m_1}\left|\uparrow\right\rangle + c_2\psi_{n_2 l_2 m_2}\left|\uparrow\right\rangle + c_3\psi_{n_3 l_3 m_{13}}\left|\downarrow\right\rangle + c_4\psi_{n_4 l_4 m_4}\left|\downarrow\right\rangle$$

自旋z分量的可能值为±ħ/2，对应的概率分别为：

$$P(S_z = \hbar/2) = \frac{|c_1|^2 + |c_2|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2},\ P(S_z = -\hbar/2) = \frac{|c_3|^2 + |c_4|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2}$$

各个量的平均值，是各个量的可能值乘以对应的概率，再求和。例如

$$\overline{E} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_{n_i}}{|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2},\ \overline{S}_z = \frac{\hbar}{2}\frac{|c_1|^2 + |c_2|^2 - |c_3|^2 - |c_4|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2}$$

2）由于以上各个物理量都是守恒量，它们取值概率和平均值不随时间发生变化，与t=0时刻相同

3）氢原子核外电子出现在r-r+dr的概率为

$$\mathrm{d}P=\frac{(\sum_{i=1}^{4}|c_i|^2R_{n_il_i}^2)r^2\mathrm{d}r}{|c_1|^2+|c_2|^2+|c_3|^2+|c_4|^2}$$

4）t>0时的波函数为

$$\Psi(\vec{r},S_z,t)=c_1\psi_{n_1l_1m_1}e^{-iE_{n_1}t/\hbar}|\uparrow\rangle+c_2\psi_{n_2l_2m_2}e^{-iE_{n_2}t/\hbar}|\uparrow\rangle$$

$$+c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}e^{-iE_{n_3}t/\hbar}|\downarrow\rangle+c_4\psi_{n_4l_4m_4}e^{-iE_{n_4}t/\hbar}|\downarrow\rangle$$

$$=\begin{pmatrix} c_1\psi_{n_1l_1m_1}e^{-iE_{n_1}t/\hbar}+c_2\psi_{n_2l_2m_2}e^{-iE_{n_2}t/\hbar} \\ c_3\psi_{n_3l_3m_{13}}e^{-iE_{n_3}t/\hbar}+c_4\psi_{n_4l_4m_4}e^{-iE_{n_4}t/\hbar} \end{pmatrix}$$

完成 ● 成功