

基本公设

非相对论单粒子量子力学基本公设:

- ① **状态空间** (孤立) 系统的状态用**希尔伯特空间**中的归一化矢量表示 (复变, 线性)
- ② **演化** 封闭量子系统的演化可以用么正算符作用在态矢上来描述 (例如时间演化遵从薛定谔方程)
- ③ **测量** **可观测量**由厄米算符表示, 概率 p_x 为概率幅的模方, 测量平均值 $\langle \hat{X} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle$ 和经典对应见 **量子信息** **投影测量**后, 波函数**坍缩**到相应本征态 (冯诺依曼 1932) (③ 可能可由 ② 推出)

薛方程

光学 (黑体辐射的普朗克公式 1900, 光电效应 1887, 爱因斯坦 1905 解释, 康普顿效应 1923)

原子 (氢原子光谱巴耳末公式 1885, 卢瑟福模型 1911, 玻尔模型 1913, 索末菲量子化条件 1915)

wave particle duality

量子信息, 基本实验 **波粒二象性** 微观粒子的运动由概率幅波来描述 (引入复数就是引入相位) (不是波包, 自由粒子的波包要扩散 **相干态** 不是疏密波, 单粒子就有波动性)

de Broglie

德布罗意波 (1923) $\hbar k = p$, $\hbar \omega = E$ (标量波, 不存在横纵性或偏振) $v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m}$, 但 $\frac{dv_g}{dk} = \frac{\hbar}{m} \neq 0$ 当粒子的德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ 大于与其发生相互作用的尺度时, 必须用量子力学来处理

例 电子波长 \sim 原子核大小时, $E = \frac{h}{\lambda} c \approx 400 \text{ MeV}$ 中子波长 \sim 晶格间距时, $T = \frac{E}{k_B} \approx 240 \text{ K}$

引力波探测棒, 10 吨, 振幅 10^{-21} m , 周期 10^{-3} s , $\lambda \approx 10^{-20} \text{ m} >$ 振幅, 是量子谐振子

wave function

经典平面波 $\text{Re}[e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}] \rightarrow$ **波函数** $\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$ (真·复数波) $\rightarrow i\hbar \partial_t \psi = E\psi \rightarrow$

[记 $\psi = e^{i\varphi(\vec{r})}$, 有 $-i\hbar \nabla \psi = \hbar(\nabla \varphi)\psi = \vec{p}\psi \rightarrow \hat{p} \doteq -i\hbar \nabla$

Schrödinger equation

薛定谔方程 (1926) $i\hbar \partial_t \psi = \hat{H}\psi$ (ψ 是 (\vec{r}, t) 的函数), $\hat{H} = \text{动能} + \text{势能} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V$

V 不含 $t \rightarrow$ **定态薛方程** (能量本征方程) $\hat{H}\psi = E\psi$ ($\psi(\vec{r})$ 不含 t)

[**分离变量法**] **定态波函数** (能量本征态) $\psi_i(\vec{r}, t) = \psi_i(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$

定态展开 $\psi(\vec{r}, t) = \sum C_i \psi_i(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$, 由初始条件定展开系数 $C_i = \int_{\infty} \psi_i^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0) d\vec{r}$

统计诠释

statistical interpretation

probability amplitude

统计诠释 (玻恩 1926) 波函数的模方 $|\psi|^2$ 是概率的体密度 ρ (不是真实粒子数密度) 波函数 = **概率幅**

[$\partial_t(\psi^* \psi) = \psi^* \partial_t \psi + \psi \partial_t \psi^* = \frac{\psi^*(\text{方程}) - (\text{方程})^* \psi}{\text{若势函数为实}} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$]

continuity equation

probability density

概率的 **连续性方程** $\partial_t \rho + \nabla \cdot \vec{j} = 0$, 其中 **概率密度** $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ (体积分表示概率)

probability flux

概率流 $\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi)$

例 平面波 $\psi = \sqrt{\rho} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 的 $\vec{j} = \rho \frac{\hbar}{m} \vec{k} \rightarrow \int \vec{j}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = \frac{\langle \hat{p} \rangle(t)}{m}$, 球面波 $\psi = \frac{1}{r} e^{\pm ikr}$ 的 $\vec{j} = \frac{\hbar k}{mr^2} \vec{e}_r$

注 若势函数为复 $V = V_0 - i\Gamma$, 则粒子数不守恒, 为指数衰减 $\tau = \frac{\hbar}{2\Gamma}$ (**核物**) (可描述吸收)

[$\partial_t \rho = 0$ 要求 $\psi(\pm\infty, t) \rightarrow 0$] 概率流在无穷远面积分为零 **推论** 归一化条件不随时间变化

设 $\psi = \sqrt{\rho} e^{iS}$, $\rho(\vec{r}, t) > 0$, $S(\vec{r}, t) \in \mathbb{R}$, [$\vec{j}/\rho \propto (\frac{\nabla \psi}{\psi} - \text{c.c.}) = (\nabla(\ln \psi) - \text{c.c.}) = \nabla(\ln(\frac{\psi}{\psi^*}))$] 得 $\vec{j} = \frac{\rho \nabla S}{m}$

结论 $\nabla S = \vec{p}$ 相位的空间变化导致了概率流, 定义 $\vec{v} = \vec{p}/m$ 则 $\vec{j} = \rho \vec{v}$ **推论** $\nabla \times \vec{v} = 0$

(函数 $\vec{v}(\vec{r}, t)$ 不是真的速度, 因为不可能同时测准速度和位置)

把 $\psi = \sqrt{\rho} e^{iS}$ 代回薛方程, 在 $\hbar \rightarrow 0$ 极限下, 方程退化回哈雅方程 $\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V + \partial_t S = 0$

对于定态, 分离出 $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$, 相当于哈密顿主函数可分离 $S(\vec{r}, t) = W(\vec{r}) - Et$

classical region

设 $\psi = A(x) e^{i\varphi(x)}$, 则 $\psi'' = [A'' + 2iA'\varphi' + iA\varphi'' - A(\varphi')^2] e^{i\varphi}$, 记 $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$ $V \leq E$ 称为 **经典区间**

则定态薛可写为 $\psi'' = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi$, 实部为 $A'' = A[(\varphi')^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}]$, 虚部为 $(A^2 \varphi')' = 0 \rightarrow A = \frac{C}{\sqrt{\varphi'}}$

Wentzel Kramers Brillouin

WKB 近似 $A(x)$ 变化缓慢 ($\frac{A''}{A} \ll (\varphi')^2$ 和 $\frac{p^2}{\hbar^2}$), 则 $\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx}$ (速度越快, 找到的概率越小)

波函数

(矩阵力学海森堡 1925, 波动力学薛定谔 1926, 两者等价)

波函数是态矢 $|\psi\rangle$ 在某连续表象 \hat{X} 中的展开系数 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$

反过来 $|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx \psi(x) |x\rangle$ 其中 $x \in \mathbb{R}$, $|x\rangle$ 表示 \hat{X} 的取 x 值的本征态

平面波的 **δ 函数归一化** $\langle x_1|x_2\rangle = \delta(x_1 - x_2) = \int dp \langle x_1|p\rangle \langle p|x_2\rangle = |A|^2 \int dp e^{\frac{i}{\hbar}p(x_1 - x_2)} = |A|^2 2\pi\hbar \delta(x_1 - x_2)$

动量本征态 $\psi_p(x) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$ (可用作表象变换函数), 三维的 $\langle \vec{r}|\vec{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$

例 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \int dp \psi(p) \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp \psi(p) e^{\frac{i}{\hbar}px} = \mathcal{F}^{-1}[\psi(p)]$

Gaussian wave packet

高斯型波包 $\psi(x) = (\pi a^2)^{-1/4} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$ **性质** $\langle x\rangle = 0$, $\langle x^2\rangle = \frac{a^2}{2}$, $\langle p\rangle = p$, $\langle p^2\rangle = p^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}$ (满足最小不确定度)

定态

共轭定理 若 ψ 是能量为 E 定态薛的解, 只要 V 为实, 则 ψ^* 也是方程对应能量为 E 的一个解

→ 若 E 下无简并, 可取 ψ 为实, 若有简并, 总能找出一组实解

反射定理 若 $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$, 则 $\psi(-\vec{r})$ 也是方程对应能量为 E 的一个解, 若无简并, 则 ψ 必有确定宇称, 若有简并, 总能找出一组有确定宇称的解 (如自由粒子可写成 $e^{\pm ikr}$ 或 $\sin kr, \cos kr$)

连续定理 若势函数在某点连续或有限阶跃, 则 ψ 和 ψ' 在该点连续 [定态薛在该点附近积分] $\langle \delta \text{ 势} \rangle$

定理 若 ψ_1, ψ_2 都是 E 下的解, 有 $(\psi_1\psi_2' - \psi_1'\psi_2)' = 0$ ($\forall \vec{r}$), 对于束缚态, 常数是零, $\psi_1\psi_2' = \psi_1'\psi_2 \rightarrow$

不简并定理 除少数不规则 (有奇点) 的势场外, 一维势场若存在束缚态, 能级必不简并

[若 ψ 能除作分母, 可积分得 $\ln \psi_1 = \ln \psi_2 + C$, 即只差个系数, 线性相关]

→ 规则势场为实函数时, 一维束缚态的概率流密度为零, 相位为常数 (常取作零)

bound state

scattering state

束缚态 $\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(\vec{r}) \rightarrow 0$, 否则称为 **散射态**, 束缚态的能量 E 满足条件 $V_{\min} < E < V_{\text{out}, \min}$

[若 $E < V_{\min}$, 则 ψ'' 和 ψ 同号, 波函数不可能归一化]

ground state

能量最低的束缚态称为 **基态**, 除 $r = \pm\infty$ 之外基态波函数无节点 (零点)

excited

能量比基态高的称为 **激发态**, 激发态的节点数依次增加一个, 能量越高波函数振荡越厉害

方势

infinite square well

一维 **无限深方势阱** 若势取在 $0 < x < 2a$, 解得 $\psi(x) = A \sin(kx)$, $A^2 = \frac{1}{a}$, $\langle x \rangle = a$

若对称, $\psi_n = A \cos(kx)$, $n = 1, 3, \dots$ (偶宇称), $= A \sin(kx)$, $n = 2, 4, \dots$ (奇宇称)

解出的能级一样 $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $k = \frac{n\pi}{2a}$, $n \in \mathbb{N}^*$ (最低能级不为零, $k=0$ 的波无意义)

性质 除端点外, 第 n 激发态波函数有 $(n-1)$ 个节点 **性质** $\{\psi_n\}$ 正交归一完备

性质 波函数在全空间连续, 波函数的导数在端点不连续

[变量可分离] 推广到三维 $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2a)^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

finite square well

一维 **有限深方势阱** 束缚态 $E < V_0$, 设 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$,

偶宇称, 阱外 $\psi = e^{\pm \kappa x}$, 阱内 $\cos kx$ [x=a 处 $(\ln \psi)'$ 连续] $k \tan ka = \kappa$

奇宇称, 阱外 $\psi = \pm e^{\pm \kappa x}$, 阱内 $\sin kx$, 超越方程 $k \cot ka = -\kappa$

设无量纲量 $\xi = ka > 0$, $\eta = \kappa a > 0$

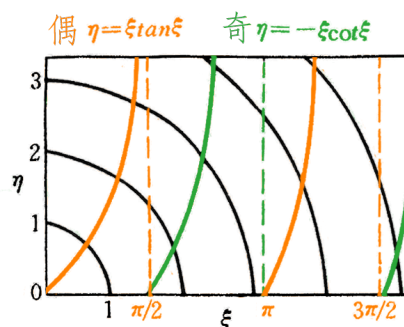
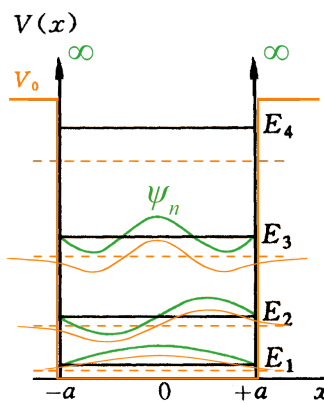
[图解法, 找 $\xi^2 + \eta^2 = 2mV_0 a^2 / \hbar^2$ 和方程的交点, 得 E]

结论 最低的能级偶宇称, 之后奇偶相间,

每个能级都比 $V_0 \rightarrow \infty$ 的相应能级低一些

势阱再浅也至少存在一个偶束缚态 (三维则不然)

$a \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$, $2aV_0 = \alpha \rightarrow \delta$ 势阱



square barrier

一维 **方势垒** $V(x)=V_0$ ($0 \leq x \leq a$), 粒子从左向右运动

设 $\psi(x<0)=e^{ikx}+be^{-ikx}$, $\psi(x>a)=ce^{ikx}$,

$\psi(0<x<a)=c_1e^{ikx}+c_2e^{-ikx} \equiv f \cosh \kappa x + g \sinh \kappa x$

$x=0$ 处 ψ, ψ' 连续, 得 $f=1+b$, $g\kappa=i\kappa(1-b)$, 再联立 $x=a$ 处连续, 得

$b=(k^2+\kappa^2)\sinh \kappa a/d$, $c=2ik\kappa/d$, 其中 $d=(k^2-\kappa^2)\sinh \kappa a+2ik\kappa \cosh \kappa a$

$|d|^2=(k^2+\kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a+4k^2\kappa^2$, **透射系数** $T \equiv \frac{k_{+\infty}|c|^2}{k_{-\infty}|1|^2}=|c|^2$ **反射系数** $R \equiv \frac{|b|^2}{|1|^2}=1-T$

$V_0>0$, 势垒, 无束缚态	$V_0<0$, 势阱, 有束缚态	散射态 (以 0 为无穷远势能, $E<0$ 解发散)
$0<E<V_0$	($V_0<E<0$ 有束缚态解)	$\kappa=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$, 得 $T=\left[1+\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)}\sinh^2 \kappa a\right]^{-1}$
$0<V_0<E$ (光疏介质)	$V_0<0<E$ (光密介质)	$k'=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar$, 得 $T=\left[1+\frac{V_0^2}{4E(E-V_0)}\sin^2 k'a\right]^{-1}$

tunnelling effect

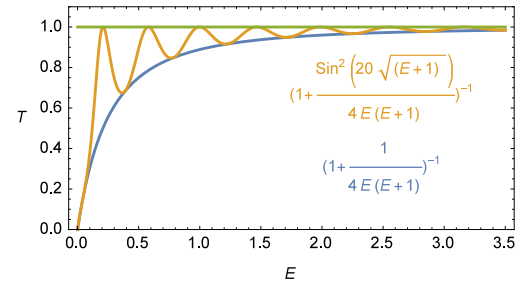
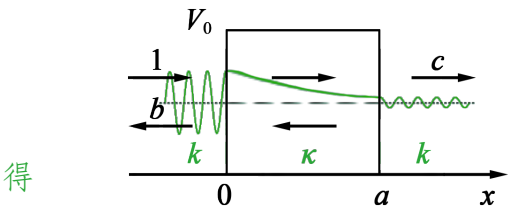
隧穿效应 即使 $E<V_0$, $T \approx \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} \neq 0$ (核物 α 衰变)

Ramsauer-Townsend effect

共振透射 $k'a=n\pi$ 时 T 极大 $\rightarrow E+|V_0|=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$

(共振透射和形成束缚态的原因, 都是在阱两壁上的反射形成共振)

当入射粒子能量与无限深势阱 **虚能级** 重合时, 就会发生共振透射



delta-function potential

δ 势阱 $V(x)=-\alpha\delta(x)$ ($\alpha>0$) ① 束缚态 $E<0$ [设 $\kappa=\sqrt{-2mE}/\hbar$, 在 $V=0$ 区域 $\psi(x)=Ce^{-\kappa|x|}$, 定态薛 $\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}(E+\alpha\delta)\psi=0$ 在 $0_-\sim 0_+$ 积分, ψ' 的跃变 $\psi'(0_+)-\psi'(0_-)=-\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\psi(0)=-2C\kappa$]

$\kappa=\frac{m\alpha}{\hbar^2}$, $E=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$, 归一化 $C=\sqrt{\kappa}$ **特征长度** $L \equiv \alpha^{-1}$ (量纲为米) (可近似描述短程强作用)

② 散射态 $E>0$, ψ 不可归一化, $T=\left[1+\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 E}\right]^{-1}$ (若换成 δ 势垒, 透反射率一样)

常用势

harmonic oscillator

一维 **谐振子** 势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ [无量纲化] $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, $\xi=\alpha x$, $\lambda=\frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}$, 定态薛方程化为 $\frac{d^2\psi}{d\xi^2}=(\xi^2-\lambda)\psi$
 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 的渐进解为 $e^{\xi^2/2}$, 但取正号不满足束缚态, 故再设 $\psi(x)=e^{-\xi^2/2}u(\xi)$, 得 $\frac{d^2u}{d\xi^2}-2\xi\frac{du}{d\xi}+(\lambda-1)u=0$
 此为厄米方程, (数理) 要求 $(\lambda-1)=2n$ 得 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$, 归一化后 $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{n!2^n\sqrt{\pi}}}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-(\alpha x)^2/2}H_n(\alpha x)$

结论 基态 $\psi_0(x)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}}e^{-(\alpha x)^2/2}$ ($\psi(x,t)=\psi(x)e^{-i\omega t/2}$)

动量表象 $\psi_0(p)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(\alpha x)^2/2}e^{-ipx/\hbar}dx$ 配方 $-\frac{\alpha^2}{2}(x-\frac{ip}{\alpha^2\hbar})^2$

$\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\sqrt{\frac{2}{\alpha^2}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2}dy e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}=\frac{1}{\sqrt{\alpha\hbar}}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}$

$\psi_1(x)=\frac{\sqrt{2\alpha}}{\sqrt{\pi}}(\alpha x)e^{-(\alpha x)^2/2}$, $\psi_3(x)=\frac{\sqrt{\alpha/2}}{\sqrt{\pi}}(2(\alpha x)^2-1)e^{-(\alpha x)^2/2}$

宇称同 n , $\langle x \rangle=0$, $\langle E_k(x) \rangle=\langle V(x) \rangle=\frac{E_n}{2}$

[递推关系可用 $\hat{x}=\hat{a}+\hat{a}^\dagger$ 推出来] $\hat{x}|n\rangle=\frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}|n-1\rangle+\sqrt{\frac{n+1}{2}}|n+1\rangle\right]$

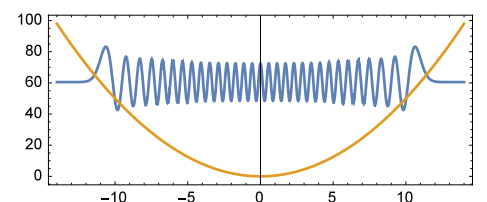
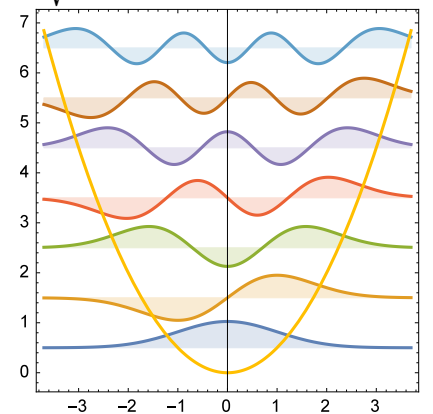
$\hat{x}^2|n\rangle=\frac{1}{2\alpha^2}\left[\sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle+(2n+1)|n\rangle+\sqrt{(n+1)(n+2)}|n+2\rangle\right]$

correspondence principle

对应原理 (玻尔) 大量子数极限下, 量子理论趋近于经典理论

库仑势 (氢原子)

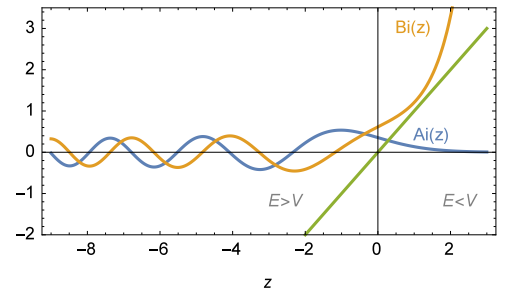
定理 只要势是球对称的 $V=V(r)$, 对于束缚态有 $|\psi(0)|^2=\frac{m}{2\pi\hbar}\langle d_r V \rangle$



线性势 $V(x)=E_0+fx$ [定态薛 $\psi''=\frac{2m}{\hbar^2}fx\psi$,

记 $z=\sqrt[3]{2mf/\hbar^2}x$, 则 $\psi_z''=z\psi$ 为艾里方程] <数理>

其精确解为 **艾里函数** Airy function, 常用于衔接 WKB 近似的 **转折点** turning point 区域



态矢

物理状态用 **波函数** state vector 或 **态矢** Hilbert space 来表示, 态矢存在于 **希尔伯特空间** \mathcal{H} 中 (任意维复内积空间) <实分析>
 $c|\psi\rangle=|\psi\rangle c$, 物理认为 $|\psi\rangle$ 和 $c|\psi\rangle$ 代表同一个态, 但为了概率诠释应归一化 (不限长度的矢量叫射线)

由于复变, 归一化后仍有相位不定性 \rightarrow **全局相因子** global phase factor 与可观测性质无关, 可忽略

[为了与真空态 $|0\rangle$ 区分] **空右矢** $|\emptyset\rangle \equiv 0|\psi\rangle \equiv \vec{0}$ (加运算的单位元) (无法归一化)
bra **左矢** $\langle\psi|$ (≡ 行矢量) 和 ket **右矢** $|\psi\rangle$ (≡ 列矢量) 互为对偶 dual correspondence

内外积

inner product

内积 $\langle\psi_1|\psi_2\rangle=\langle\psi_2|\psi_1\rangle^*\in\mathbb{C}\rightarrow\langle\psi|\psi\rangle\in\mathbb{R}$ <代数>

positive definite metric

正定规范 $\langle\psi|\psi\rangle\geq 0$ (仅当空态矢取等号) (违背此假设的叫不定规范) indefinite metric

outer product

外积 的结果是算符 $|\psi_1\rangle\langle\psi_2|=\hat{X}\rightarrow\hat{X}^\dagger=|\psi_2\rangle\langle\psi_1|$

direct product

直积 / 张量积 $|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\equiv|\psi_1\rangle\otimes|\psi_2\rangle$ (ψ_1, ψ_2 属于不同的态矢空间), 自身直积记作 $|\psi\rangle^{\otimes n}$

算符

dynamical variable / observable

力学量 / 可观测 动力学变量 (几乎所有物理量都是, 在非相对论量子力学中时间不是)

operator

可观测用线性 **算符** 表示 $\hat{F}(\sum c_i|\psi_i\rangle)=\sum c_i(\hat{F}|\psi_i\rangle)$, 约定右算符从左往右作用 $\hat{F}|\psi\rangle\leftrightarrow\langle\psi|\hat{F}^\dagger$
(算符并非属于态矢空间, 而是作用在态矢上进行变换, 所以定态薛方程中 ψ 不约掉) <群论>

adjoint

左右算符互称为 **伴随**, 在矩阵表示中即 **厄米共轭** $\hat{F}^\dagger=(\hat{F}^*)^T$ **性质** $(\hat{F}^\dagger)^\dagger=\hat{F}$, 反线性性 $(a_i\hat{F}_i)^\dagger=a_i^*\hat{F}_i^\dagger$

Hermite conjugate

anti-linearity

算符乘法同矩阵乘法 $\langle e_i|\hat{X}\hat{Y}|e_j\rangle=\sum_k\langle e_i|\hat{X}|e_k\rangle\langle e_k|\hat{Y}|e_j\rangle$, 有分配律, 无交换律, $\hat{F}\hat{X}|\psi\rangle\leftrightarrow\langle\psi|\hat{X}^\dagger\hat{F}^\dagger$

identity operator

null operator

算符相等 $\hat{X}=\hat{Y}\Leftrightarrow\forall\psi, \hat{X}|\psi\rangle=\hat{Y}|\psi\rangle$, **单位算符** $\forall\psi, I|\psi\rangle=|\psi\rangle$ **空算符** $\forall\psi, \hat{X}|\psi\rangle=|\emptyset\rangle$

associative axiom

结合公理 $(|\psi_1\rangle\langle\psi_2|)|\psi_3\rangle=|\psi_1\rangle(\langle\psi_2|\psi_3\rangle)$, $\langle\psi_1|(\hat{X}|\psi_2\rangle)=(\langle\psi_1|\hat{X})|\psi_2\rangle\equiv\langle\psi_1|\hat{X}|\psi_2\rangle=\langle\psi_2|\hat{X}^\dagger|\psi_1\rangle^*$

注 $(\hat{X}^\dagger|\psi\rangle)^\dagger=\langle\psi|\hat{X}$ 对非厄米算符同样成立 (矩阵元不用变, 由矩阵乘法结合律计算结果不变)

厄米算符

Hermite / self-adjoint

anti-Hermite

厄米算符 / 自伴算符 $\hat{F}^\dagger=\hat{F}\Rightarrow$ 本征值是实数 **反厄米算符** $\hat{F}^\dagger=-\hat{F}$, 本征值是纯虚数

推论 若 \hat{A}, \hat{B} 是厄米算符, 则 $(\hat{A}+\hat{B})^n$ 是厄米算符, $i[\hat{A}, \hat{B}]$ 是厄米算符, 若还对易则 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄米算符

对称化 \hat{p} 和 \hat{l} 均为厄米算符, 则 $(\hat{p}\times\hat{l})^\dagger=-\hat{l}\times\hat{p}$, 得这样构造厄米的楞次算符 $\frac{1}{2}(\hat{p}\times\hat{l}-\hat{l}\times\hat{p})$

性质 转置, 共轭, 厄米对直积分配 $(\hat{A}\otimes\hat{B})^\dagger=\hat{A}^\dagger\otimes\hat{B}^\dagger$ **推论** 厄米(/半正定/么正) 算符的直积仍厄米(/)

normal

spectral decomposition theorem

正规算符 $\hat{F}\hat{F}^\dagger=\hat{F}^\dagger\hat{F}$ **谱分解定理** 算符正规 \Leftrightarrow 可对角化 **定理** 正规算符厄米 \Leftrightarrow 本征值为实

positive operator

positive definite

半正定算符 $\forall|\psi\rangle, \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle\geq 0$, 半正定 \subset 厄米 [任意算符可写成 $\hat{A}+i\hat{B}$], **正定** $\forall|\psi\rangle\neq|\emptyset\rangle, \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle>0$

推论 对任意算符 \hat{A} , $\hat{A}^\dagger\hat{A}$ 是半正定的

本征值谱

orthogonal

normalize

正交 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ **归一** (非空态矢) $|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}} |\psi\rangle \rightarrow \langle \psi' | \psi' \rangle = 1$

eigenvalue spectra

<代数> 本征值和本征矢系 $\hat{F}|\psi_i\rangle = f_i|\psi_i\rangle$, 称为 **本征值谱**

secular equation

对角化就是求解 **久期方程** $|F - \lambda I| = 0$ (名称来自天体力学摄动理论)

orthonormal set

定理 厄米算符的本征值为实数, 属于不同本征值的本征矢正交 **正交归一系** $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$
degenerate

简并 同一本征值下有多个线性独立本征矢 <代数> 施密特正交化

spectral decomposition

operator function

正规算符 \hat{X} 的 **谱分解** $\hat{X} = \sum x|x\rangle\langle x|$, 定义 **算符函数** $f(\hat{X}) = \sum f(x)|x\rangle\langle x|$

(正规算符可定义指数, 半正定算符可定义平方根, 正定算符可定义对数)

向量空间的维度 N 就是独立本征态的数目 (可以是有限维, 可数维, 连续维...)

对易

commutator

anti-commutator

对易式 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ **反对易式** $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ **推论** $[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger]$

性质 交换反对称, 线性 $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$, 雅可比恒等式 <群论>

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

Dirac's rule

狄拉克规则 (1925) 泊松括号 $\{x, p\} \xrightarrow{\text{除以 } i\hbar}$ 对易式 $[\hat{x}, \hat{p}] \rightarrow$ 经典极限 $\hbar \rightarrow 0$ 下所有量都对易
simultaneous diagonalization theorem

同时对角化定理 \hat{A}, \hat{B} 为厄米算符, 则 \exists 表象(标准正交基) 使 \hat{A}, \hat{B} 都对角的充要条件是 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

定理 若 \hat{X} 没有简并, 则和 \hat{X} 对易的算符在 \hat{X} 表象下是对角的 $[\langle x_i | [\hat{X}, \hat{Y}] | x_j \rangle = (x_i - x_j) \langle x_i | \hat{Y} | x_j \rangle = 0]$

simultaneous eigenket

算符对易 \Leftrightarrow 有 **共同本征矢** $|x_i, y_i\rangle$ 必要性: $[\hat{X}, \hat{Y}]|\psi\rangle = \sum_i (x_i y_i - y_i x_i) |x_i, y_i\rangle = 0$

充分性: $\hat{X}\hat{Y}|x\rangle = \hat{Y}\hat{X}|x\rangle = x\hat{Y}|x\rangle$ 说明 $\hat{Y}|x\rangle$ 也是 \hat{X} 的属于 x 的本征矢, 只能差常数 y

注 对易算符, 一个取本征态, 另一个不一定能确定态, (例如 \hat{L}^2 确定时 \hat{L}_z 不能确定, 有简并)

注 对于某些特殊的态 (甚至子空间, 如 $l=0$ 的 s 态), 有可能不对易算符也以它为共同本征态

$$([\hat{L}_x, \hat{L}_y]|\psi\rangle = 0)$$

Complete Set of Commuting Observables

对易可观测量完全集 一组力学量彼此独立, 两两对易, 有共同本征矢, 则给定一组

Complete Set of Commuting Conserved Observables

量子数 (本征值无量纲化) 后, 可完全确定一个态 $\xrightarrow{\text{带上 } \hbar}$ **对易守恒量完全集** <守恒律>

(一个力学量存在简并, 用其它量来确定状态) (先测 \hat{X} 再测 \hat{Y} 不会破坏 \hat{X} 的状态)

例 $[\hat{x}, \hat{y}] = 0$, 则 $|\vec{r}\rangle$ 是 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ 的共同本征矢, $\hat{x}|\vec{r}\rangle = x|\vec{r}\rangle$, 记 **位矢算符** $\vec{\hat{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$

不确定度

expectation value

测量只能得到某本征值, 测得值的平均 \rightarrow **期望值** $\langle F \rangle \equiv \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ (平均值是确定的, 似经典)

variance / dispersion

记算符 $\Delta\hat{F} \equiv \hat{F} - \langle F \rangle$, **方差 / 离差** $(\Delta F)^2 \equiv \langle (\Delta\hat{F})^2 \rangle = \langle \hat{F}^2 - 2\hat{F}\langle F \rangle + \langle F \rangle^2 \rangle = \langle \hat{F}^2 \rangle - \langle F \rangle^2$

uncertainty

(差方均 = 方均 - 均方) 数 ΔF 即态 $|\psi\rangle$ 的 \hat{F} 量 **不确定度**

$[\Delta\hat{X}, \Delta\hat{Y}] = [\hat{X}, \hat{Y}] \rightarrow \langle \Delta\hat{X}\Delta\hat{Y} \rangle = \frac{1}{2} \langle [\hat{X}, \hat{Y}] \rangle + \frac{1}{2} \langle \{\Delta\hat{X}, \Delta\hat{Y}\} \rangle$, 若 \hat{X}, \hat{Y} 厄米, 前一项纯虚, 后一项纯实

uncertainty relation

施瓦茨不等式 $\Delta X^2 \Delta Y^2 \geq |\langle \Delta\hat{X}\Delta\hat{Y} \rangle|^2 \rightarrow$ **不确定度关系** (海森堡 1927) $\Delta X^2 \Delta Y^2 \geq \left(\frac{\langle [\hat{X}, \hat{Y}] \rangle}{2i} \right)^2$

(除 i 是因为分子是虚数) 取等号的条件: 施瓦茨不等式取等号, 纯实部分为零

结论 两个力学量的不确定度由它们的对易和态共同控制

例 $[\Delta F^2 \Delta H^2 \geq (\langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle / 2i)^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle \right)^2$, 另由狭相应应有 $\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$ $\Delta t = \Delta\hat{F} / \left| \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle \right|$

即 Δt 的含义是力学量平均值变化一个标准差 ΔF 所需的时间

表象

completeness relation

projection operator

完备性条件 $\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| = I$ **投影算符** $\hat{P}_i = |e_i\rangle \langle e_i|$, 厄米算符, 幂等 $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$, 本征值为 0, 1

orthogonal complement

\hat{P}_i 的作用就是只选出第 i 态, 剩下的部分 $\hat{Q} = I - \hat{P}$ 叫作 \hat{P} 的**正交补**

任意态矢可在完备的本征函数系上展开 $|\psi\rangle = \sum_i c_i |e_i\rangle$, 若正交则表法唯一

base ket

满足正交归一完备则可作为**基矢**, 归一化态矢的展开系数 $\sum_i |c_i|^2 = 1$, 符合概率诠释

representation

表象 选择一套基矢 **进入表象** 乘以完备投影算符 I 进行展开, 把“表示为”记作 \doteq

	连续谱	离散谱
\hat{X} 的本征矢	$\hat{X} x\rangle = x x\rangle, x \in \mathbb{R}$	$\hat{X} x_i\rangle = x_i x_i\rangle$
正交归一性	$\langle x_1 x_2 \rangle = \delta(x_1 - x_2)$	$\langle x_i x_j \rangle = \delta_{ij}$
完备性	$\int dx x\rangle \langle x = I$	$\sum_i x_i\rangle \langle x_i = I$
态矢展开 $ \psi\rangle =$	$\int dx x\rangle \langle x \psi \rangle \equiv \int dx \psi(x) x\rangle$	$\sum_i x_i\rangle \langle x_i \psi \rangle \equiv \sum_i c_i x_i\rangle$
态矢内积 $\langle \psi_1 \psi_2 \rangle =$	$\int dx \psi_1^*(x) \psi_2(x)$	$\sum_i c_{1i}^* c_{2i}$
算符 (函数) 在自身表象 $f(\hat{X}) \doteq$	$f(x), x \in \mathbb{R}$	对角矩阵, $f(X_{ii}) = f(x_i)$
平均值 $\langle f(X) \rangle \equiv \langle \psi f(\hat{X}) \psi \rangle =$	$\int dx \psi^*(x) f(x) \psi(x)$	$\sum_i f(x_i) c_i ^2$
算符 \hat{F} 在 \hat{X} 表象 $\hat{F} \doteq$	连续算子 (如微分算子)	$n \times n$ 方阵, $F_{ij} = \langle x_i \hat{F} x_j \rangle$

求算符的矩阵表示 $|\psi_1\rangle = \hat{X} |\psi_2\rangle \rightarrow \langle e_i | \psi_1 \rangle = \langle e_i | \hat{X} | \psi_2 \rangle = \sum_j \langle e_i | \hat{X} | e_j \rangle \langle e_j | \psi_2 \rangle$

例 $\hat{\sigma}_z = |0\rangle \langle 0| - |1\rangle \langle 1|$, $\hat{\sigma}_y = i|1\rangle \langle 0| - i|0\rangle \langle 1|$

么正算符

unitary

么正 / 酉算符 $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, 是正规算符 (故可对角化), 本征值模为 1, 即均可写成 $e^{i\theta}$, $\theta \in \mathbb{R}$ 形式

么正厄米算符 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1}$ (复豪斯赫尔德 $A = I - 2ee^\dagger$, $e^\dagger e = I$)

性质 本征值只能是 ± 1 **例** 单位算符, 宇称算符, 泡利矩阵

表象变换

representaion transformation matrix

从 \hat{X} 变到 \hat{Z} : $\psi(z) = S^\dagger \psi(x)$ **表象变换算符** $S_{ij}^\dagger = \langle z | x \rangle$, 么正, 非厄米

$[\langle z_i | \hat{F} | z_j \rangle = \langle z_i | x_i \rangle \langle x_i | \hat{F} | x_j \rangle \langle x_j | z_j \rangle]$ $\hat{F}_{(z)} = S^\dagger \hat{F}_{(x)} S$

连续表象间的变换即波函数 $\langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle \rightarrow \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar} px} \psi(p)$ (亦为傅变换)

推论 表象变换不改变可观测量 (内积, 平均值, 分布, 归一性, 本征值, 迹, 行列式),

不改变算符作用式 (加, 乘, 对易关系 $[\hat{A}_{(x)}, \hat{B}_{(x)}] = \hat{C}_{(x)} \rightarrow [\hat{A}_{(z)}, \hat{B}_{(z)}] = \hat{C}_{(z)}$)

\rightarrow 么正等价的可观测量有相同的本征值谱 (代数)

守恒律

stationary state

定态 能量本征态, 体系能量取确定值 **性质**

在定态上, 任何力学量 (只要不显含时间, 不管是不是守恒量) 的平均值和取值概率分布都不随时间变化 (定态的组合当然不一定是定态 $|c_1\psi_1 + c_2\psi_2|^2 = c_1^2\psi_1^2 + c_2^2\psi_2^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2 \cos[(E_2 - E_1)t/\hbar]$)

时间演化方程 $\frac{d}{dt} \bar{F} = \langle \partial_t \psi | \hat{F} | \psi \rangle + \langle \psi | \partial_t \hat{F} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{F} | \partial_t \psi \rangle = \frac{-i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{F} | \psi \rangle + \partial_t \bar{F} + \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{F} \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] + \partial_t \bar{F}$ (力学量本身没有确定值, 但其平均值是确定值, 不确定度另算)

conserved quantity

守恒量 在任意态上 (不只是定态) 的平均值不随时间变化 (不是随空间) $\Leftrightarrow \hat{F}$ 和 \hat{H} 对易

推论 如果哈氏量显含时间, 则能量不守恒 **等时对易关系** 算符自己和自己对易, 条件是时间相同

例 $\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\vec{r})$, 若 $V=0$ 则为自由粒子, 动量守恒, 势场有梯度时动量不守恒

例 〈中心力场〉 $\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r(r^2 \partial_r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \rightarrow [\hat{L}^2, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$ 守恒 \rightarrow 分波分析

「设 ψ_n 是 \hat{F}, \hat{H} 共同本征态, $\frac{d}{dt} |\langle \psi_n | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{d}{dt} (\langle \psi_n | \psi \rangle \langle \psi | \psi_n \rangle) = \langle \psi_n | \partial_t \psi \rangle \langle \psi | \psi_n \rangle + \text{c.c.} = \frac{E_n}{i\hbar} |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 + \text{c.c.} = 0$ 」 **推论** 守恒量取值的概率分布不随时间变化 (不意味着守恒量取确定值)

推论 若体系初始时处于守恒量的本征态, 则恒处于该本征态, 否则恒不处于本征态

\rightarrow 故习惯上用 **好量子数** (守恒力学量本征值的量子数) 来标记状态

对称性

symmetry operator

设有一 **对称性算符** \hat{S} (不含时), 记变换后的态 $|\psi'\rangle = \hat{S}|\psi\rangle$, 变换前的态满足 \hat{H} 的薛方程 $i\hbar \partial_t |\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$ 变换后的态满足 \hat{H}' 薛方程 $i\hbar \partial_t |\psi'\rangle = \hat{H}'|\psi'\rangle = \hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}|\psi\rangle = \hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}\hat{S}|\psi\rangle \equiv \hat{H}'|\psi'\rangle \rightarrow \hat{H}' = \hat{H} \Leftrightarrow [\hat{S}, \hat{H}] = 0$

若 \hat{H} 和 \hat{S} 对易, 称体系在变换 \hat{S} 下具有不变性, 或 **对称性**

(体系就是哈氏量, 构造一个体系就是构造哈氏量, 对称性可用于猜哈氏量)

① 若 \hat{S} 厄米, 就是守恒量 ② 若 \hat{S} 是厄米算符的函数 $S(\hat{F})$, 则要求 \hat{F} 是守恒量 (其他情况无意义)

连续/离散变换	无限小变换	有限变换	守恒量
空间平移	$\hat{T}(\delta\vec{r}) = 1 - \delta\vec{r} \cdot \hat{\vec{p}} = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \cdot \delta\vec{r}$	$\exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{r})$	\vec{p}
时间平移	$\hat{U}(\delta t) = 1 - \delta t \partial_t = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t$	见 $\hat{U}(t, t_0)$	H
空间转动	$\hat{R}(\theta) = 1 - \delta\varphi \partial_\varphi = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z \delta\varphi$	$\exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{J}} \cdot \vec{e}_n \varphi)$	\vec{J}
空间反射	对算符 $\hat{P}^\dagger \hat{r} \hat{P} = -\hat{r}$, 对态 $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$		π
时间反演	$\hat{\Theta}\psi(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t) = \psi^*(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$		

全同粒子

identical particles

全同粒子 内禀性质(静质量, 电荷, 自旋, 磁矩等) 完全相同的粒子

(只有状态量子化后才有全同, 经典物理中物理量连续变换, 总可区分)

indistinguishable

exchange degeneracy

在波函数重叠区域全同粒子 **不可分辨**, 因为所有可观测量都有 **交换简并性**

交换全同粒子的算符记作 $P_{ij}|\psi_1\psi_2\rangle = |\psi_2\psi_1\rangle$, 设 $\hat{F}_i|\psi_1\psi_2\rangle = f_i|\psi_1\psi_2\rangle$, 则 $P_{12}\hat{F}_1P_{12}^{-1} = \hat{F}_2$

Slater

所有 P_{ij} 的共同本征态存在, 全对称 (群论) 或全反对称 **斯莱特行列式**

求解薛方程后还需做对称化才能完全描述多体波函数 \rightarrow 粒子数表象更方便 (量光)

例 两相同质量无相互作用粒子在无限深方势阱中, 则最低能级为 $2E_1$, 次低能级为 $5E_1$

① 非全同粒子, 自旋 $\frac{1}{2}$, 基态有 $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|00\rangle$ 和 $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|1m\rangle$, 共 4 重简并

第一激发态为 $\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$ 或 $\psi_2(x_1)\psi_1(x_2)$, 和 $|00\rangle$ 或 $|1m\rangle$ 组合, 共 $2 \times 4 = 8$ 重简并

② 全同粒子, 自旋 $\frac{1}{2}$, 基态为 $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|00\rangle$, 无简并

第一激发态有 $[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)]|00\rangle$ 和 $[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)]|1m\rangle$, 共 4 重简并

③ 全同粒子, 自旋为 1, 基态有 $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|00\rangle$ 和 $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|2m\rangle$, 共 6 重简并

第一激发态有和 ② 相同的那两组, 加上 $[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)]|2m\rangle$, 共 9 重简并

boson

fermion

Pauli exclusion principle

玻色子 $P_{ij}|n\rangle = |n\rangle$ **费米子** $P_{ij}|n\rangle = -|n\rangle \rightarrow$ **泡利不相容原理** (1925) 全同费米子不能占据相同的态

任意子 (Wilczek 1982) 二维系统中, 准粒子可连续地遵循费米和玻色之间的任意统计 $P_{ij}|n\rangle = e^{i\theta}|n\rangle$

定理 自旋整数为玻色子, 自旋半奇数为费米子 [来自实验总结, 在相对论量子力学可反证]

例 设两个自由粒子 (平面波), 设相对位矢为 \vec{r} , 相对动量为 \vec{k} (交换两粒子时 r 变号 k 不变)

以其中一个为参考系, 另一个的相对运动波函数为 $\psi(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, 以下省略归一化系数

若两个粒子不全同, 在半径为 r 的球壳内找到另一个粒子的概率密度为 $\frac{dP}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{4\pi} \int |\psi|^2 d\Omega = 1$

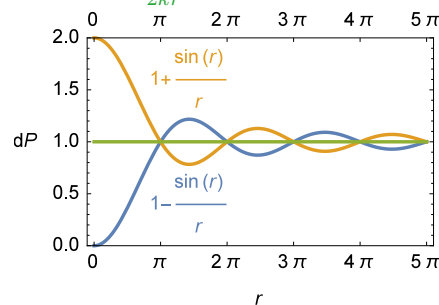
若要求波函数交换反对称 $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = i\sqrt{2} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r})$, 若交换对称 $= \sqrt{2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})$

$$\frac{2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2(kr \cos \theta) \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 \sin^2(krx) dx = \frac{1}{2kr} \int_{-kr}^{kr} (1 - \cos(2x)) dx = 1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}, \quad \cos^2 \text{ 换成加}$$

全同性要求会影响力学量平均值, 全同粒子的交换对称性是可观测量效应
bunching antibunching

聚团 玻色子靠近几率增大, 像有吸引力, **反聚团** 费米子靠近几率减小
exchange force

交换力 为统计规律, 并非相互作用力, 无施力者, $r \rightarrow \infty$ 时消失



自旋

spin

intrinsic

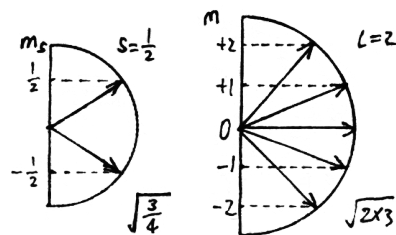
自旋 (Uhlenbeck Goudsmit 1925) 粒子在内禀空间(西空间)转动的固有属性 (群论) (拓扑)

施特恩-格拉赫实验 (量子信息) 简并度为 $2s+1 \rightarrow$ 电子自旋 $s = \frac{1}{2} \hbar$

$\vec{F} = -\nabla V = \mu_z \partial_z B_z \vec{e}_z$, $\vec{\mu} \propto \vec{S}$ (电磁学)

[角动量 $\vec{l} = m_e r^2 \omega$ 守恒, 磁矩 $\vec{\mu} = \frac{-e}{T} \pi r^2 = \frac{-e}{2m_e} \vec{l}$]

电子 **轨道磁矩** $\vec{\mu}_l = -\mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar}$ Bohr magneton **玻尔磁子** $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ **自旋磁矩** $\vec{\mu}_s = -2\mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$



Landé g factor

朗德 g 因子 $\mu_s = g_s \sqrt{s(s+1)} \mu_B$, $g_e \approx -2.002 \approx g_\mu$, $g_p \approx 5.586$, $g_n \approx -3.826$ (粒子)

$$\mu_l = g_l \sqrt{l(l+1)} \mu_B, \quad g_l = 1$$

电子自旋

假设角动量对易关系 $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$ 也适用于自旋 \rightarrow **自旋角动量算符** $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ (无量纲化)

任何表象上 $\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4} \hbar^2$, 定义 $\hat{S}^2 \equiv \hat{S} \cdot \hat{S} = \frac{3}{4} \hbar^2$ (对于更高自旋 \hat{S}^2 不是常数, 但仍有 $[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0$)

Pauli matrix

泡利矩阵 $\hat{\sigma}_z \doteq \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$, (右手系) 取 $\hat{\sigma}_x \doteq \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, $|s_x^\pm\rangle \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$, 相应 $\hat{\sigma}_y \doteq \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$, $|s_y^\pm\rangle \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}$

$\hat{\sigma}_i^2 = I \rightarrow$ 正则反对易 $\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij}$ (仅对自旋半整数成立)

$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z \rightarrow [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z$, 又 $[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_x] = 0 \rightarrow [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k$ 或写作 $\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2i\vec{\sigma}$

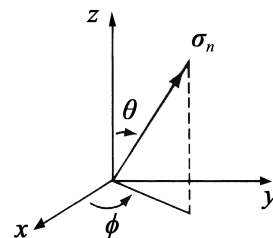
推论 $(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \sum_{i,j} (\frac{1}{2}\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} + \frac{1}{2}[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j]) a_i b_j = \vec{a} \cdot \vec{b} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$

记 $\hat{\sigma}_n = \vec{\sigma} \cdot \vec{e}_n = \hat{\sigma}_x n_x + \hat{\sigma}_y n_y + \hat{\sigma}_z n_z$ **性质** 本征值为 ± 1 , $\hat{\sigma}_n^2 = I$

布洛赫球 (量子信息) 设 $\vec{e}_n = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$, 则

[直接求 $\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{bmatrix}$ 的本征值] 在 $\hat{\sigma}_z$ 表象的本征矢为 $|\sigma_n^+\rangle \doteq \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}$, $|\sigma_n^-\rangle \doteq \begin{bmatrix} e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}$

注 不同粒子的自旋算符对易 (即使有耦合 $\hat{H} = \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$) [态矢空间是张量积而成]



光子自旋

推广到更高自旋可用升降算符 (量光) $s=1$ 的自旋算符为:

$$\hat{S}_z \doteq \hbar \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}^+ \doteq \sqrt{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}^- \doteq \sqrt{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_x \doteq \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_y \doteq \frac{\hbar}{\sqrt{2}i} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

推论 $\hat{S}^2 = 2I$, $\hat{S}_i(\hat{S}_i + \hbar I)(\hat{S}_i - \hbar I) = 0$, $\hat{S}_i^n = \hat{S}_i^{n-2}$ ($n \geq 3$), $\{\hat{S}_i, \hat{S}_j\} \neq 0$, $\hat{S}_i \hat{S}_j \hat{S}_i = 0$, $\{\hat{S}_i, \hat{S}_j^2\} = \hat{S}_i$ ($i \neq j$)

例 可以验证 $(G_i)_{jk} = -i\hbar \epsilon_{ijk}$ 满足角动量对易关系, 故是光子自旋的另一种表象

虽然光子 $s=1$, 但光子由于始终为光速, 0 偏振态(纵波模式)看不到, 故光子偏振可和电子自旋类比

自旋耦合

两个 $s = \frac{1}{2}$ 的粒子 (不必全同), $\vec{s} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, 非耦合表象 $|\uparrow\downarrow\rangle$, 耦合表象 $|SM\rangle$ (注意不是量子信息)

singlet

triplet

单态 $|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$, **三重态** $|1-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$, $|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$, $|11\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$

[CG 系数可用 $\hat{j}^\pm = (\hat{j}_1^\pm \oplus \hat{j}_2^\pm)$ 从 $|j \pm j\rangle = |\text{全} \pm\rangle$ 开始推, 然后推 $|j-1, m\rangle$ 要用到正交性]

自旋耦合 $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{1}{2}(\hat{s}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2) = \frac{1}{2}(\hat{s}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2)$ (注意 $\langle \hat{s}^2 \rangle = s(s+1)\hbar^2$)

完整的态矢为位形和自旋的直积 $\psi(\vec{r}) \otimes |\sigma_z\rangle$ **例** 氮原子两电子的单态(仲氮, 能量较低)

电子排布	自旋	$2S+1L_J$	空间波函数	自旋波函数
基态 1s1s	单态	1S	1s1s	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$
激发态 1s2s	三重态	3S	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s2s - 2s1s)$ 反对称 (l 奇)	$ \uparrow\uparrow\rangle, \downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$ 对称 ($s=1$)
	单态	1S	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s2s + 2s1s)$ 对称 (l 偶)	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$ 反对称 ($s=0$)

entangled state

separable state

纠缠态 不能写成各子系统态矢的直积, 如 $|00\rangle, |10\rangle$, **可分离态** 直积态, 如 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle \pm |00\rangle)$

轨道

轨道角动量算符 $\hat{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \hat{\vec{r}} \times \nabla$ (分量形式 $\hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$), 可以证明 $[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{l}_k$,

$[(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \delta\phi) |x, y, z\rangle = |x - y\delta\phi, y + x\delta\phi, z\rangle]$ 轨道角动量算符的坐标表示 $\langle \vec{r} | \hat{l}_z | \psi \rangle = -i\hbar \partial_\phi \langle \vec{r} | \psi \rangle$,

$[\partial_x = \frac{\partial r}{\partial x} \partial_r + \frac{\partial \theta}{\partial x} \partial_\theta + \frac{\partial \phi}{\partial x} \partial_\phi]$, 注意 $\frac{\partial r}{\partial x} \neq (\frac{\partial x}{\partial r})^{-1}$ $\hat{l}_x = i\hbar(\sin\phi \partial_\theta + \cot\theta \cos\phi \partial_\phi)$, $\hat{l}_y = i\hbar(-\cos\phi \partial_\theta + \cot\theta \sin\phi \partial_\phi)$

动量表象中 $(\hat{L}_x)_{\vec{p}\vec{p}'} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathbf{e}^{-i\vec{p}' \cdot \vec{r}/\hbar} (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) \mathbf{e}^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} d\vec{r} = i\hbar(p_z \partial_{p_y} - p_y \partial_{p_z}) \delta(\vec{p} - \vec{p}')$

$\hat{l}^+ = \hbar \mathbf{e}^{i\phi} (\partial_\theta + i \cot\theta \partial_\phi)$, $\hat{l}^- = \hbar \mathbf{e}^{-i\phi} (-\partial_\theta + i \cot\theta \partial_\phi)$ **角动量平方算符** $\hat{l}^2 = -\hbar^2 (\frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2)$

另有 $\hat{l}^2 = \hat{\vec{r}}^2 \hat{\vec{p}}^2 - (\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}})^2 + i\hbar \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} = r^2 \hat{p}^2 + \hbar^2 (r^2 \partial_r^2 + 2r \partial_r)$

$[\nabla, r] = (\nabla r) = \vec{e}_r \rightarrow \frac{1}{2} [\nabla^2, r] = \frac{1}{2} (\nabla \cdot (\vec{e}_r \psi) + \vec{e}_r \cdot \nabla \psi) = \frac{1}{2} (2\vec{e}_r \cdot \nabla + (\nabla \cdot \vec{e}_r)) \psi = \partial_r + \frac{1}{r}$

而 $[\nabla, \vec{r}] = (\vec{e}_i \vec{e}_i + \vec{e}_j \vec{e}_j + \vec{e}_k \vec{e}_k)$ 是张量, $[\nabla$ 和这张量做点乘] $\frac{1}{2} [\nabla^2, \vec{r}] = \nabla$

径向动量算符 $\hat{p}_r = \frac{1}{2} (\hat{\vec{p}} \cdot \vec{e}_r + \vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}}) = -i\hbar (\partial_r + \frac{1}{r})$, 厄米, 有 $[\hat{r}, \hat{p}_r] = i\hbar$

$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r)$, $\hat{p}^2 = \frac{1}{r^2} \hat{l}^2 + \hat{p}_r^2$ (所以 \hat{l}^2 很像 ∇^2 的角度部分)

数理 分离变量法, 解出 \hat{l}_z 的本征值 $m\hbar$, 本征函数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathbf{e}^{im\phi}$, **磁量子数** $m=0, \dots, \pm l$

\hat{l}^2 的本征值 $l(l+1)\hbar^2$, 本征函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$, **角量子数** l 只能为非负整数 **原子**

(半整数的 m 会导致波函数转 2π 变负, 不单值, 亦可从升降算符推出与半整数球谐函数解矛盾)

可以证明对有心势 $[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$, $[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0$, $[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$

角动量算符

对于 $s = \frac{1}{2}$, $\hat{\sigma}^\pm = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_x \pm i\hat{\sigma}_y)$, $\hat{\sigma}^+ \doteq \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$, $\hat{\sigma}^- \doteq \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = I$,

得 $\hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- = \frac{1}{4}(2I - i[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]) = \frac{1}{2}(I + \hat{\sigma}_z)$, $\hat{\sigma}^- \hat{\sigma}^+ = \frac{1}{2}(I - \hat{\sigma}_z) \rightarrow \{\hat{\sigma}^-, \hat{\sigma}^+\} = I$ (费米)

一般地 $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$, 引入 **升降算符** $\hat{J}^\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \rightarrow [\hat{J}^+, \hat{J}^-] = 2\hbar \hat{J}_z$, $[\hat{J}_z, \hat{J}^\pm] = \pm\hbar \hat{J}^\pm$, $[\hat{J}^2, \hat{J}^\pm] = 0$

由于 $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, 设 \hat{J}_z 的本征值为 m , 记 $|jm\rangle$ 为 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征矢

$\hat{J}^2 = \hat{J}^+ \hat{J}^- + \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z = \hat{J}^- \hat{J}^+ + \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z$ [在 m 取到最大值 j 时 $\hat{J}^+ |jj\rangle = 0$] \hat{J}^2 的本征值为 $j(j+1)\hbar^2$,

总角量子数 j 可为零, 正整数, 半整数, 简并度为 $2j+1$, **总磁量子数** $m = -j, -j+1, \dots, j$

$\hat{J}^\pm |jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |jm \pm 1\rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |jm \pm 1\rangle$

对任意角动量均可用上式推出升降算符, 例如 $S = \frac{3}{2}$, $\hat{S}_z = \text{diag} \begin{bmatrix} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \end{bmatrix}$

$\hat{S}^+ = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$, $\hat{S}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}$, $\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}$, $\hat{S}_y = \frac{1}{2i} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}$

$S = 2$, $\hat{S}_z = \text{diag} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \end{bmatrix}$, $\hat{S}^+ =$ 偏右上 $\begin{bmatrix} 2 & \sqrt{6} & \sqrt{6} & 2 \end{bmatrix}$, $\hat{S}^- =$ 偏左下 $\begin{bmatrix} 2 & \sqrt{6} & \sqrt{6} & 2 \end{bmatrix}$,

角动量耦合

两个(任意类型)角动量合成 $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$, 可以证明总角动量 $[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{j}_k$ 仍是角动量算符

$[\hat{j}_{1i}, \hat{j}_{2j}] = 0$ 即 \vec{j}_1, \vec{j}_2 有共同本征矢 \rightarrow **非耦合表象** $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$

但 \vec{j}^2 在这表象不对角 $[\vec{j}^2, \hat{j}_{iz}] \neq 0$, 不便求本征值 (耦合表象才是总角动量的本征态)

例 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$, \hat{H}_0 可用非耦合表象, \hat{H}_{int} 含有 $\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2$ 项, 但仍然可在 \hat{H}_0 的非耦合表象展开

$[\vec{j}^2 = \frac{1}{2}(\hat{j}^+ \hat{j}^- + \hat{j}^- \hat{j}^+) + \hat{j}_z^2]$ 推广 $\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 = \hat{j}_{1z} \hat{j}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{j}_1^+ \hat{j}_2^- + \hat{j}_1^- \hat{j}_2^+) \rightarrow \langle m_1 m_2 | \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 | m_1 m_2 \rangle = m_1 m_2 \hbar^2$

耦合表象 $|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$

表象变换 **CG 系数** $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \in \mathbb{R}$

$$j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}$$

m	m_1, m_2	$j=1$	$j=0$
1	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	1	-
0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$
0	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$

$$j_1 = 1, j_2 = \frac{1}{2}$$

m	m_1, m_2	$j=3/2$	$j=1/2$
3/2	$1, \frac{1}{2}$	1	-
$\frac{1}{2}$	$1, -\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$
$\frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$

$$j_1 = 1, j_2 = 1$$

m	m_1, m_2	$j=2$	$j=1$	$j=0$
2	1, 1	1	-	-
1	1, 0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	-
1	0, 1	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	-
0	1, -1	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$
0	0, 0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$
0	-1, 1	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$

$m < 0$ 的可从对称性关系 $C_{j_1 - m_1 j_2 - m_2}^{j - m} = (-1)^{j_1 + j_2 - j} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m}$ 得出

(只有满足三角形法则的系数不为零: $|j_1 - j_2| < j < j_1 + j_2, |m_i| \leq j_i, m = m_1 + m_2$)

更方便的是 **3-j symbol** **3 j 符号** $\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m_3}}{\sqrt{2j_3 + 1}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 -m_3 \rangle \quad (j_3 = j, m_3 = -m)$

3 个角动量耦合: **6 j 符号**, 4 个角动量耦合: **9 j 符号** (群论)

算符函数

算符的多项式 $f(\hat{x}, \hat{p}) = \sum C_{mn} \hat{x}^m \hat{p}^n$ **定理** $[\hat{x}, f(\hat{x}, \hat{p})] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial \hat{p}}, [\hat{p}, f(\hat{x}, \hat{p})] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial \hat{x}}$

算符的指数 定义 $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}$ (此为定义, 收不收敛另说) **么正算符指数化** \hat{T} 厄米, 则 $\hat{U} = e^{-i\theta \hat{T}}$ 么正

常用 $(1 + \hat{T})\hat{A}(1 - \hat{T}) = \hat{A} + [\hat{T}, \hat{A}] + \text{高阶小} \rightarrow$ **BCH 公式** $e^{\hat{T}} \hat{A} e^{-\hat{T}} = \hat{A} + [\hat{T}, \hat{A}] + \frac{1}{2!} [\hat{T}, [\hat{T}, \hat{A}]] + \dots$

定义函数 $\hat{A}(\lambda) = e^{\lambda \hat{T}} \hat{A} e^{-\lambda \hat{T}}$, 从 $\lambda=0$ 泰勒展开 $\hat{A}(\lambda) = \sum \frac{1}{n!} \hat{A}^{(n)}(\lambda) |_{\lambda=0} \lambda^n, \hat{A}(\lambda) |_{\lambda=0} = \hat{A}$,

$d_\lambda \hat{A}(\lambda) |_{\lambda=0} = (e^{\lambda \hat{T}} \hat{T} \hat{A} e^{-\lambda \hat{T}} - e^{\lambda \hat{T}} \hat{A} \hat{T} e^{-\lambda \hat{T}}) |_{\lambda=0} = [\hat{T}, \hat{A}]$

推论 $e^{\hat{A} + \hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]}, e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{[\hat{A}, \hat{B}]} e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} \quad ([\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B}} \text{ 的逆命题不成立})$

若 $[\hat{A}, \hat{B}] = C$ (常数), 则 $[\hat{A}, e^{\hat{B}}] = C e^{\hat{B}}$ (算符从指数上求导下来, 不一定落在左边或右边)

算符的逆 若 \hat{A}^{-1} 存在, λ 为小量, 则 $(\hat{A} - \lambda \hat{B})^{-1} = (1 - \lambda \hat{A}^{-1} \hat{B})^{-1} \hat{A}^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda \hat{A}^{-1} \hat{B})^n \hat{A}^{-1}$

$= \hat{A}^{-1} + \lambda \hat{A}^{-1} \hat{B} \hat{A}^{-1} + \lambda^2 \hat{A}^{-1} \hat{B} \hat{A}^{-1} \hat{B} \hat{A}^{-1} + \dots$ (场论)

空间平移

$\hat{T}(\delta x) |\psi\rangle = \int dx \hat{T} |x\rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx |x + \delta x\rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx |x\rangle \langle x - \delta x | \psi \rangle$

(前者是主动变换, 波函数向前, 后者是被动变换, 坐标系向后 (群论))

infinitesimal translation

微分平移算符 $\hat{T}(\delta x) |x\rangle = |x + \delta x\rangle \rightarrow \hat{T}(\delta x) \psi(x) = \psi(x - \delta x) \equiv \psi'(x)$

引理 $\langle x - \delta x | \psi \rangle = \langle x | \psi \rangle - \delta x \partial_x \langle x | \psi \rangle$ (移项即证)

$\psi'(x) = \psi(x - \delta x) = \psi(x) - \delta x \partial_x \psi(x) = (1 - \delta x \partial_x) \psi(x) \equiv (1 - \frac{i}{\hbar} \delta x \hat{p}_x) \psi(x)$, 通过对比知 \hat{p} 是动量算符

spacial translation

空间平移 通过无穷多微分平移相乘实现 $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \frac{i}{\hbar} \frac{x}{n} \hat{p}_x)^n = \exp(-\frac{i}{\hbar} x \hat{p}_x) \rightarrow \hat{T}(\vec{r}) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r})$

$\hat{T}(\vec{r}) |p\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} |p\rangle$ 只是变了相位, 故 $|p\rangle$ 是 \hat{T} 的本征态, $|x\rangle$ 不是

时间平移

quantum dynamics

量子动力学 量子态及观测量的动力学演化 **薛定谔方程** (未进入表象) $i\hbar \partial_t |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle$

time translation

(非相对论量子力学中, 时间只是参数, 不是算符) **时间平移** $|\psi, t\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi, t_0\rangle, \hat{U}(0, 0) = I$

若 $\begin{cases} \hat{H} \text{ 不含时间 (如恒磁场)} & \hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)\right) \\ \hat{H} \text{ 含时间但对易 (磁场强度时变但方向不变)} & \hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau\right) \\ \text{不同时间的 } \hat{H} \text{ 不对易 (磁场强度和方向都变)} & \text{戴森级数} \end{cases}$

Dyson series

戴森级数 $\hat{U}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + (-\frac{i}{\hbar})^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) + \dots$
 $= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-\frac{i}{\hbar})^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n)$

海森堡图景

Heisenberg equation

海森堡方程 $\frac{d}{dt} \hat{F}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] + \partial_t \hat{F}(t)$ **性质** 守恒量在两图景表达式相同 $\hat{F}(t) = \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U}$

Ehrenfest theorem

取平均可得 **爱伦费斯特定理** $\frac{d}{dt} \langle r \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m}, \frac{d}{dt} \langle p \rangle = -\langle \nabla V \rangle, \frac{d}{dt} \langle l \rangle = -\langle \vec{r} \times \nabla V \rangle \xrightarrow{V \text{ 球对称}} 0$

图景(体系的时间演化)	Schrödinger picture 薛定谔图景	interaction picture 相互作用图景	Heisenberg picture 海森堡图景
态矢 $ \psi\rangle$ 密度矩阵 $\hat{\rho}$	$ \psi, t\rangle = \hat{U}(t) \psi, 0\rangle$ $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^\dagger(t)$	演化, 只与 \hat{H}' 有关	不随时间变
可观测量 \hat{F} 基矢 $ f\rangle$	不随时间变	演化, 只与 \hat{H}_0 有关	$\hat{F}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{F}(0) \hat{U}(t)$ $ f, t\rangle = \hat{U}^\dagger(t) f, 0\rangle$
运动学方程	薛 $i\hbar \partial_t \psi, t\rangle = \hat{H} \psi, t\rangle$	$i\hbar \partial_t \psi, t\rangle = \hat{H}' \psi, t\rangle$ $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{F}(t) = [\hat{F}, \hat{H}_0]$	海 $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{F}(t) = [\hat{F}, \hat{H}]$

满足 态矢在基矢上分解的系数 $\langle f | \psi \rangle$ 不变, 力学量在某态矢上的平均值 $\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ 不变

空间转动

spacial rotation

同理可得三维 **空间转动** $\hat{R}(\theta) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \varphi \hat{J}_n)$, 亦可写为欧拉角: $\langle \text{理力} \rangle \langle \text{群论} \rangle$

$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{J}_z) \exp(-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y) \exp(-\frac{i}{\hbar} \gamma \hat{J}_z) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{J}_z) \exp(-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y) \exp(-\frac{i}{\hbar} \gamma \hat{J}_z)$

Wigner D-matrix

维格纳 D 矩阵 \hat{R} 在 $|jm\rangle$ 表象的矩阵元, $D_{m'm}^{jj}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j'm' | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | jm \rangle$, 所有 $j' \neq j$ 的阵元为零
 又可记为 $D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m'm}^j(\beta) e^{-im\gamma}$, 其中 $d_{m'm}^j(\beta) = \langle jm' | e^{-i\beta \hat{J}_y} | jm \rangle$

定理 $[\hat{\sigma}_n^2 = I, \text{偶数次幂是常数, 相当于欧拉公式中的虚数单位, 泰勒展开即证}] e^{i\hat{\sigma}_n \theta} = I \cos \theta + i \hat{\sigma}_n \sin \theta$

自旋 $s = \frac{1}{2}$ 的粒子绕 \vec{e}_n 方向的轴转 θ , $\hat{R}_n(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_n \theta} = e^{-i\hat{\sigma}_n \theta/2} = I \cos(\frac{1}{2}\theta) - 2i \frac{\hat{S}_n}{\hbar} \sin(\frac{1}{2}\theta)$ $\langle \text{量信} \rangle$

对于 $s=1, [(\frac{\hat{S}_z}{\hbar})^n = (\frac{\hat{S}_z}{\hbar})^{n-2}, n \geq 3] \rightarrow \hat{R}_i(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_i \theta} = I - i \frac{\hat{S}_i}{\hbar} \sin \theta - (\frac{\hat{S}_i}{\hbar})^2 (1 - \cos \theta)$, 故转 2π 即复原

对于一般的 j , 转 2π 后乘相位 $d_{mm}^j = (-1)^{2j}$ (故自旋整数复原, 自旋为零意味着粒子球对称)

例 $j = \frac{1}{2}, d^{(1/2)} = \begin{bmatrix} \cos(\beta/2) & -\sin(\beta/2) \\ \sin(\beta/2) & \cos(\beta/2) \end{bmatrix}, D^{(1/2)} = \begin{bmatrix} e^{-i\alpha/2} \cos(\beta/2) e^{-i\gamma/2} & -e^{-i\alpha/2} \sin(\beta/2) e^{i\gamma/2} \\ e^{i\alpha/2} \sin(\beta/2) e^{-i\gamma/2} & e^{i\alpha/2} \cos(\beta/2) e^{i\gamma/2} \end{bmatrix}$

例 $j=1, e^{-i\theta \hat{J}_z} = \text{diag} [e^{-i\theta} \ 1 \ e^{i\theta}] \rightarrow D^{(1)}$ 就是 $d^{(1)}$ 每列乘 $[e^{-i\alpha} \ 1 \ e^{i\alpha}]^T$ 每行乘 $[e^{-i\gamma} \ 1 \ e^{i\gamma}]$

$e^{-i\beta \hat{J}_y} = I - \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} (1 - \cos \beta) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \cos \beta & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) \end{bmatrix}$

球谐函数 就是轨道角动量本征态在球坐标系下的表示 $Y_{lm}(\theta, \phi) = \langle r, \theta, \phi | lm \rangle$, 宇称为 $(-1)^l$ $\langle \text{数理} \rangle$

有效势 已知 $\theta=0$ 处, $m \neq 0$ 的 $Y_{lm}(0, \phi) = 0$, 有 $Y_{lm}(0, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \delta_{m0}$

按类似 $\hat{\sigma}_n$ 的方法, 球坐标系先绕 y 轴转 θ , 再绕 z 轴转 ϕ , 得 $|r, \theta, \phi\rangle = \hat{R}_z(\phi) \hat{R}_y(\theta) |r, 0, \phi\rangle \rightarrow$

$Y_{lm}^*(\theta, \phi) = \langle lm | r, \theta, \phi \rangle = \sum_{m'} \langle lm | \hat{R}_z(\phi) \hat{R}_y(\theta) | lm' \rangle \langle lm' | r, 0, \phi \rangle = e^{-im\phi} d_{m0}^l(\theta) \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \rightarrow d_{00}^l(\theta) = P_l(\cos \theta)$

空间反射

(经典力学无宇称这一力学量, 因为都是连续变换, 不能从 r 突变到 $-r$)

parity operator

宇称算符 $\hat{P}\psi(\vec{r})=\psi(-\vec{r})$, 厄米也么正, 设其本征值为 π $[\hat{P}^2\psi=\pi^2\psi=\psi]$ $\pi=\pm 1$

定理 若势函数有确定宇称 $[\hat{H}, \hat{P}]=0$, 则 (非简并) 定态解有确定宇称 (共同本征态)

spatial inversion

空间反射 对坐标系是左右手系转换, 对态 $\hat{P}|\vec{r}\rangle=|-\vec{r}\rangle \rightarrow \hat{P}^\dagger \hat{r} \hat{P}=-\vec{r} \rightarrow \{\hat{P}, \vec{r}\}=0$

极矢量 $\{\hat{P}, \vec{p}\}=0$ **轴矢量** $[\hat{P}, \vec{l}]=0, [\hat{P}, \vec{s}]=0, [\hat{P}, \vec{J}]=0$ (几何)

标量 $\hat{P}^\dagger \vec{s} \cdot \vec{l} \hat{P}=\vec{s} \cdot \vec{l}$ **赝标量** $\hat{P}^\dagger \vec{s} \cdot \vec{r} \hat{P}=-\vec{s} \cdot \vec{r}$

parity selection rule

宇称选择定则 设 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ 是 \hat{P} 的本征态, \hat{F} 为奇宇称算符 (极矢量, 赝标量)

则 $\langle\psi_2|\hat{F}|\psi_1\rangle$ 只有当 $\pi_1=-\pi_2$ 时不为零

时间反演

time reversal

motion

时间反演 准确来说是运动反演 $\hat{\Theta}\psi(\vec{r}, t)=\psi^*(\vec{r}, -t)=\psi^*(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_it}$

time reversal operator

时间反演算符 $\hat{\Theta}|\vec{p}\rangle=|-\vec{p}\rangle$, 反么正 (如果么正会导致能谱为负)

antilinear

反线性算符 $\hat{A}(\sum c_i|\psi_i\rangle)=\sum c_i^*(\hat{A}|\psi_i\rangle)$

antiunitary

反么正算符 $|\psi'\rangle=\hat{A}|\psi\rangle, \langle\psi'_2|\psi'_1\rangle=\langle\psi_2|\psi_1\rangle^*$, 任意反么正算符可写成 $\hat{A}=\hat{U}\hat{K}$

complex-conjugate operator

复共轭算符 为对右方系数取共轭, $\hat{K}c|\psi\rangle=c^*\hat{K}|\psi\rangle$

(只有 $\langle\psi_2|(\hat{A}|\psi_1\rangle)$ 没有 $(\langle\psi_2|\hat{A})|\psi_1\rangle$)

$-\hat{i}\hat{H}\hat{\Theta}|\psi\rangle=\hat{\Theta}\hat{i}\hat{H}|\psi\rangle \xrightarrow{\text{反么正}} -\hat{i}\hat{\Theta}\hat{H}|\psi\rangle \rightarrow [\hat{\Theta}, \hat{H}]=0$

推论 $\hat{\Theta}\hat{p}\hat{\Theta}^{-1}=-\hat{p}, \hat{\Theta}\hat{r}\hat{\Theta}^{-1}=\hat{r}, \hat{\Theta}\hat{J}\hat{\Theta}^{-1}=-\hat{J}, \hat{\Theta}|lm\rangle=(-1)^m|l-m\rangle$

定理 $\hat{\Theta}^2|jm\rangle=\pm|jm\rangle, j$ 为整数取正, 半奇数取负

定理 若哈氏量时间反演不变, 则非简并定态解为实 (相因子不含 \vec{r})

(粒子)

物理量	\hat{C}	\hat{P}	$\hat{\Theta}$
位置 \vec{r}	\vec{r}	$-\vec{r}$	\vec{r}
动量 \vec{p}	\vec{p}	$-\vec{p}$	$-\vec{p}$
自旋 \vec{s}	\vec{s}	\vec{s}	$-\vec{s}$
电场 \vec{E}	\vec{E}	$-\vec{E}$	\vec{E}
磁场 \vec{B}	\vec{B}	\vec{B}	$-\vec{B}$
手性 ν_L	$\bar{\nu}_L$	ν_R	ν_L

其它

基本实验见 (量子信息) 氢原子, 微扰论, 几何相见 (原子) 散射理论见 (核物)

玻色费米统计见 (统计物理) 相干态, 卡西米尔效应见 (量子光学) 密度算符见 (量子统计)

BEC, BCS 理论见 (冷原子) 产灭算符, 二次量子化, 路径积分见 (量子场论)

特殊函数的数学背景见 (数理) 角动量算符, CG 系数的数学背景见 (群论)

参考文献

精

赵凯华. 新概念物理教程—量子物理. 高等教育出版社 (初学入门)

Griffiths. Introduction to quantum mechanics. Pearson (最好的初量教材)

中译: 贾瑜. 量子力学概论. 机械工业出版社

J. J. Sakurai. Modern Quantum Mechanics (2nd edition). Wesley (现量, 讲概念不错, 但符号记号陈旧)

清华大学量子力学课程讲义

参

曾谨言. 量子力学导论 (第二版). 北京大学出版社 (初量, 数学很详细)

程檀生. 量子力学学习题指导. 北京大学出版社 (研究生碰到的常用结论很多在这里有证明...)

编者: L^eP_tC 笔记项目主页: <http://leptc.github.io/lenote>

Last compiled on 2015/07/16 at 23:39:00