

量子

量子力学

© L^eP_tC (萌狸)

笔记项目主页: <http://leptc.github.io/lenote>



精

赵凯华. 新概念物理教程—量子物理 (第二版). 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

Sakurai. Modern Quantum Mechanics (2nd ed). 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...)

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, 光电效应赫兹 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 $\text{Re}[\mathbf{e}^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}] \rightarrow$ **波函数** $\psi = \mathbf{e}^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$ (真·复数波) $\rightarrow i\hbar \partial_t \psi = E\psi \rightarrow$

[记 $\psi = \mathbf{e}^{i\varphi(\vec{r})}$, 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), $\hat{H} = \text{动能} + \text{势能} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V$

stationary Schrödinger equation

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) $\psi_i(\vec{r}, t) = \psi_i(\vec{r}) \mathbf{e}^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$

定态展开 $\psi(\vec{r}, t) = \sum C_i \psi_i(\vec{r}) \mathbf{e}^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$, 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 $\psi = \sqrt{\rho} \mathbf{e}^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 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 $\psi = \frac{1}{r} \mathbf{e}^{\pm ikr}$ 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 $\psi = \sqrt{\rho} \mathbf{e}^{iS}$, $\rho(\vec{r}, t) > 0$, $S(\vec{r}, t) \in \mathbb{R}$, [$\vec{j}/\rho \propto (\frac{\nabla \psi}{\psi} - \text{c.c.}) = (\nabla(\ln \psi) - \text{c.c.}) = \nabla(\ln(\frac{\psi}{\psi^*}))$] 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 $\psi = \sqrt{\rho} \mathbf{e}^{iS}$ 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 $\mathbf{e}^{-\frac{i}{\hbar} Et}$, 相当于哈密顿主函数可分离 $S(\vec{r}, t) = W(\vec{r}) - Et$

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 $\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx}$

(速度越快的区域, 找到粒子的概率越小)

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 $\psi(x) = (\pi a^2)^{-1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right)$ **性质** $\langle x \rangle = 0$, $\langle x^2 \rangle = \frac{d^2}{2}$, $\langle \hat{p} \rangle = p$, $\langle \hat{p}^2 \rangle = p^2 + \frac{\hbar^2}{2d^2}$

(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」** **〈δ 势〉**

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)

解出能级一致 $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $k = \frac{n\pi}{2a}$, $n \in \mathbb{N}^*$ (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

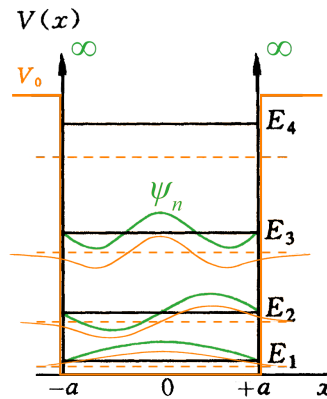
「变量可分离」 推广到三维 $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2a)^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

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」** $k \tan ka = \kappa$

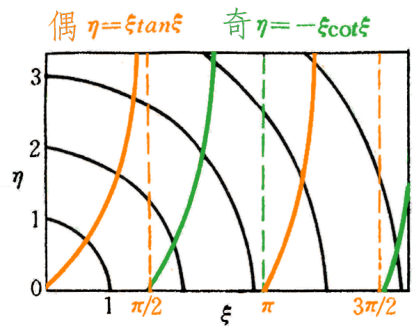
奇宇称, 阱外 $\psi = \pm e^{\pm \kappa x}$, 阱内 $\sin kx$, 超越方程 $k \cot ka = -\kappa$



设无量纲量 $\xi=ka>0$, $\eta=\kappa a>0$

[图解法, 找 $\xi^2+\eta^2=2mV_0a^2/\hbar^2$ 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

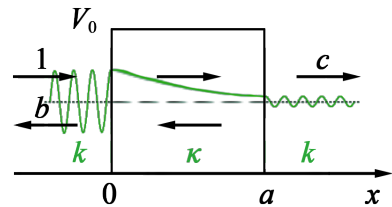
设 $\psi(x<0)=e^{ikx}+be^{-ikx}$, $\psi(x>a)=ce^{ikx}$,

$\psi(0<x<a)=c_1 e^{ikx}+c_2 e^{-ikx} \equiv f \cosh \kappa x + g \sinh \kappa x$

$x=0$ 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 $T=[1+\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \sinh^2 \kappa a]^{-1}$
$0<V_0<E$ (光疏介质)	$V_0<0<E$ (光密介质)	$k'=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar$, 得 $T=[1+\frac{V_0^2}{4E(E-V_0)} \sin^2 k'a]^{-1}$

tunnelling effect

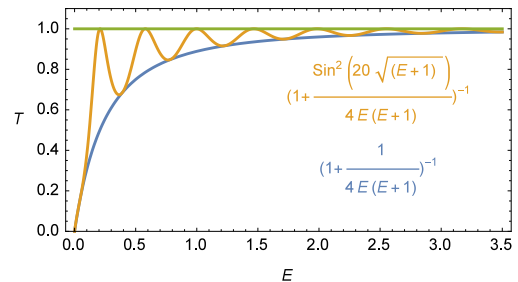
隧穿效应 即使 $E<V_0$, $T \approx \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} \neq 0$ (α 衰变)

Ramsauer-Townsend effect

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

(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 $\psi(x)=C e^{-\kappa|x|}$, 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, $T=[1+\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 E}]^{-1}$ (若换成 δ 势垒, 透反射率一样)

常用势

harmonic oscillator

一维 **谐振子** 势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ [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 $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{n!2^n\sqrt{\pi}}}} e^{-(\alpha x)^2/2} H_n(\alpha x)$

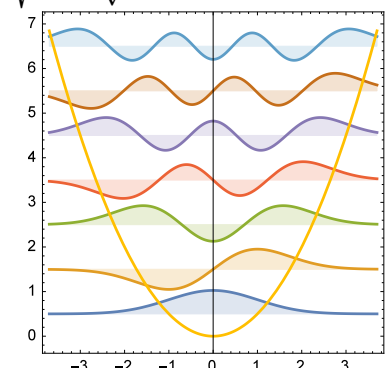
结论 基态 $\psi_0(x)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-(\alpha x)^2/2}$ ($\psi(x,t)=\psi(x) e^{-i\omega t/2}$)

动量表象 $\psi_0(p)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha x)^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx \xrightarrow{\text{配方}-\frac{\alpha^2}{2}(x-\frac{ip}{\alpha^2\hbar})^2}$

$\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{2}{\alpha^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha\hbar}} e^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}$

$\psi_1(x)=\frac{\sqrt{2\alpha}}{\sqrt[4]{\pi}} (\alpha x) e^{-(\alpha x)^2/2}$, $\psi_3(x)=\frac{\sqrt{\alpha/2}}{\sqrt[4]{\pi}} (2(\alpha x)^2-1) e^{-(\alpha x)^2/2}$

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



「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

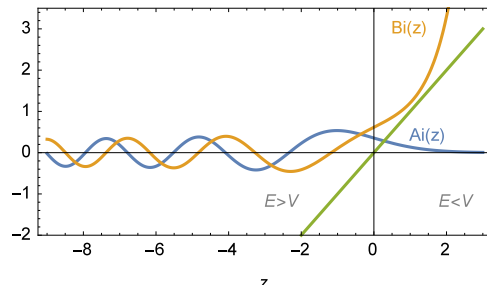
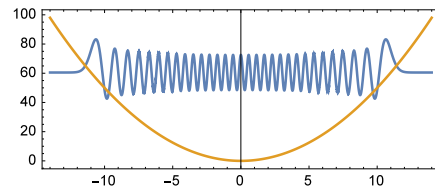
库仑势 (氢原子)

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

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 $\psi''=z\psi$ 为艾里方程」 (数理)

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



态矢

物理状态用 **波函数** 或 **态矢** 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** 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)

左矢 $\langle\psi|$ (行矢量) 和 **右矢** $|\psi\rangle$ (列矢量) 互为对偶

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

indefinite 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)

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 / 可观测测量 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

可观测测量用线性 **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

Hermite conjugate

anti-linearity

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 $(a_i\hat{F}_i)^\dagger=a_i^*\hat{F}_i^\dagger$

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 本征值为实数 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 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ **反对易式** $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ **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 $[\hat{x}, \hat{g}] = 0$, 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** $\hat{\vec{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$

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)

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

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

施瓦茨不等式 $\Delta X^2\Delta Y^2\geq|\langle\Delta\hat{X}\Delta\hat{Y}\rangle|^2\rightarrow$ ^{uncertainty relation} **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 $[\Delta F^2\Delta H^2\geq(\langle[\hat{F},\hat{H}]\rangle/2i)^2=\frac{\hbar^2}{4}(\frac{d}{dt}\langle\hat{F}\rangle)^2]$, 另由狭相应 $\Delta t\Delta E\geq\frac{\hbar}{2}$ $\Delta t=\Delta\hat{F}/|\frac{d}{dt}\langle\hat{F}\rangle|$

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}

完备性条件 $\sum_i|e_i\rangle\langle e_i|=I$ ^{projection operator} **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

\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 ^{orthogonal complement} **正交补**

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

^{base ket} **基矢** 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 $\frac{d}{dt}\overline{F}=\langle\partial_t\psi|\hat{F}|\psi\rangle+\langle\psi|\partial_t\hat{F}|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{F}|\partial_t\psi\rangle=\frac{-i}{\hbar}\langle\psi|\hat{H}\hat{F}|\psi\rangle+\partial_t\overline{F}+\frac{i}{\hbar}\langle\psi|\hat{F}\hat{H}|\psi\rangle=\frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{H}]+\partial_t\overline{F}$ (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, $\frac{d}{dt}|\langle\psi_n|\psi(t)\rangle|^2=\frac{d}{dt}(\langle\psi_n|\psi\rangle\langle\psi|\psi_n\rangle)=\langle\psi_n|\partial_t\psi\rangle\langle\psi|\psi_n\rangle+c.c.=\frac{E_n}{i\hbar}|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2+c.c.=0$] **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 $i\hbar\partial_t|\psi'\rangle=i\hbar\hat{S}\partial_t|\psi\rangle=\hat{S}\hat{H}|\psi\rangle=\hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}\hat{S}|\psi\rangle\equiv\hat{H}'|\psi'\rangle\rightarrow\hat{H}'=\hat{H}\Leftrightarrow[\hat{S},\hat{H}]=0$

symmetry

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	$\hat{\Theta}\psi(\vec{r},t)=\psi^*(\vec{r},-t)=\psi^*(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_it}$		

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**交换简并**

[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 $P_{12}\hat{F}_1P_{12}^{-1}=\hat{F}_2$]

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

Slater determinant

斯莱特行列式

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \psi_1(x_3) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \psi_2(x_3) \\ \psi_3(x_1) & \psi_3(x_2) & \psi_3(x_3) \end{bmatrix}$$

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

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]

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

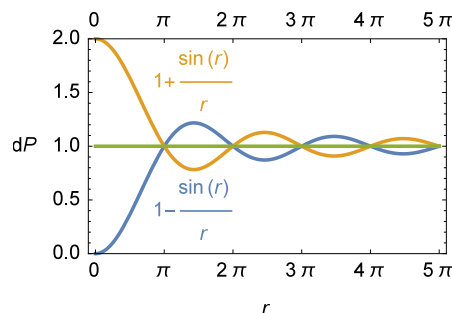
若要求波函数交换反对称 $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}^{\mathbf{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} - \mathbf{e}^{-\mathbf{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}) = \mathbf{i}\sqrt{2}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r})$, 若交换对称 $= \sqrt{2}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r})$

$$\frac{1}{2kr} \int_{-kr}^{kr} (1 - \cos(2x)) dx = 1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}, \quad \cos^2 \text{ 则换成加}$$

[illegible]

exchange force

[!\[\]\(cf531ed27e91483460120fcc057b3901_img.jpg\)](#)

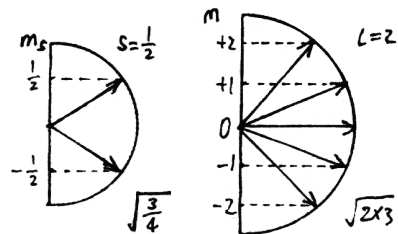


自旋

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

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

Landé q factor

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


电子自旋

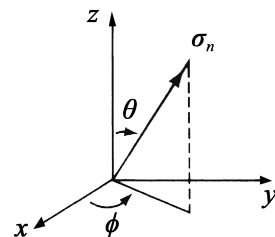
任何表象上 $\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4}\hbar^2$, 定义 $\hat{S}^2 \equiv \hat{S} \cdot \hat{S} = \frac{3}{4}\hbar^2$ (对于更高自旋 \hat{S}^2 不是常数, 但仍有 $[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0$)

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

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

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

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 $\langle \text{量光} \rangle$ $s=1$ 的自旋算符为:

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

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 $|\uparrow\uparrow\rangle$, 耦合表象 $|SM\rangle$ (注意不是量子信息)

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 $\langle\hat{s}^2\rangle=s(s+1)$)

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) 和三重态(正氮, 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

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 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle\pm|00\rangle)$

separable state

轨道

轨道角动量算符 $\vec{l}=\vec{r}\times\vec{p}\doteq-i\hbar\vec{r}\times\nabla$ (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 $(\hat{L}_x)_{\vec{p}\vec{p}'}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{-i\vec{p}'\cdot\vec{r}/\hbar}(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d\vec{r}=i\hbar(p_z\partial_{p_y}-p_y\partial_{p_z})\delta(\vec{p}-\vec{p}')$

$\hat{l}^+=\hbar e^{i\phi}(\partial_\theta+i\cot\theta\partial_\phi)$, $\hat{l}^-=\hbar e^{-i\phi}(-\partial_\theta+i\cot\theta\partial_\phi)$ **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 $\hat{l}^2=\hat{r}^2\hat{p}^2-(\vec{r}\cdot\vec{p})^2+i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p}\doteq r^2\hat{p}^2+\hbar^2(r^2\partial_r^2+2r\partial_r)$

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

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)

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

azimuthal quantum number

\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 $\langle \text{原子} \rangle$

(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 $S = \frac{3}{2}, \hat{S}_z = \text{diag} \begin{bmatrix} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \end{bmatrix}$

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

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

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

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

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

Clebsch-Gordan coefficient

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

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

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	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$

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

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

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

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

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

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

Baker Campbell Hausdorff formula

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

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

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

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

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

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 $\lim_{n\rightarrow\infty}\left(1-\frac{i}{\hbar}\frac{x}{n}\hat{p}_x\right)^n=\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x) \rightarrow \hat{T}(\vec{r})=\exp(-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r})$

$\hat{T}(\vec{r})|\vec{p}\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}|\vec{p}\rangle$ 只是变了相位, 故 $|\vec{p}\rangle$ 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 $\hat{U}(t,t_0)=1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^tdt_1\hat{H}(t_1)+(-\frac{i}{\hbar})^2\int_{t_0}^tdt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)+\dots$
 $=1+\sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{i}{\hbar})^n\int_{t_0}^tdt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}dt_n\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\cdots\hat{H}(t_n)$

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: **〈 理力 〉 〈 群论 〉**

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

Wigner D-matrix

维格纳 D 矩阵 \hat{R} 在 $|jm\rangle$ 表象的矩阵元, $D_{m',m}^{j,j}(\alpha,\beta,\gamma)=\langle j'm'|\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma)|jm\rangle$, 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 $d_{m',m}^j(\beta)=\langle jm'|\hat{e}^{-i\beta\hat{J}_y}|jm\rangle$

定理 「 $\hat{\sigma}_n^2=I$, 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 , $\hat{R}_n(\theta)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_n\theta}=e^{-i\hat{\sigma}_n\theta/2}=I\cos(\frac{1}{2}\theta)-2i\hat{\sigma}_n\sin(\frac{1}{2}\theta)$ **〈 量信 〉**

对于 $s=1, [(\frac{\hat{S}_i}{\hbar})^n = (\frac{\hat{S}_i}{\hbar})^{n-2}, n \geq 3] \rightarrow \hat{R}_i(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_i \theta} = I - i \frac{\hat{S}_i}{\hbar} \sin \theta - (\frac{\hat{S}_i}{\hbar})^2 (1 - \cos \theta)$, 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 $j=1, e^{-i\theta J_z} = \text{diag} [e^{-i\theta} \quad 1 \quad e^{i\theta}] \rightarrow D^{(1)}$ 就是 $d^{(1)}$ 每列乘 $[e^{-i\alpha} \quad 1 \quad e^{i\alpha}]^T$ 每行乘 $[e^{-i\gamma} \quad 1 \quad e^{i\gamma}]$

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

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 $(-1)^l$ (数理)

[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 $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$, 既厄米也么正, 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)

spacial inversion

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

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

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

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 $\hat{\Theta}\psi(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t) = \psi^*(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$

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

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

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)

玻色费米统计见 (统计) 散射理论见 (核物) BEC, BCS 理论见 (凝聚)

产灭算符, 二次量子化, 相干态见 (量子光学) 密度算符见 (量子统计) 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)