Chapter 1

A Nutshell of Quantum Mechanics

一、量子论基础

1. Plank 黑体辐射假说

能量量子化 $E_\nu = h\nu$

2. 光电效应的实验现象 (为什么不能从波动的观点进行解释)

光强大小正比于光子数目；雒止频率 $\nu = A/h$ ；光子吸收、发射时间很短

3. Einstein 的光量子假说

频率 ν 的电磁波辐射场由宏观多个光量子组成，$E_\nu = h\nu = \hbar\omega$, 逸出功 $A = h\nu - \frac{1}{2}mv^2$.

4. Bohr 的氢原子理论

定态假设；量子化条件即角动量量子化 $L = n\hbar$ ；跃迁条件 $\Delta E = h\left(\nu_1 - \nu_2\right)$ ；给出了能级公式 $E_n \propto -1/n^2$.

5. 德布罗意物质波

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$$

二、量子力学的基本概念

1. 量子力学的基本假设 (sy 的 3 条版)

1. 量子坬立系统由量子态描述，量子态是希尔伯特空间中是态矢 $|\psi\rangle$. 其随时间的演化满足薛定谔方程

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

其中，$\hat{H}$ 是哈密顿量

II. 每一个可观测量 A, 与希尔伯特空间中的一个厄米算符 $\hat{A}$ 相关联。测量结果是它的本征值之一，概率幅是原量子态在该本征值相应的本征态上的分量 (即展开系数)

$$\hat{A}|i\rangle = a_i|i\rangle; |\psi(t)\rangle = \sum_i C_i(t)|i\rangle; p_i(t) = |\langle i \mid \psi(t)\rangle|^2 = |C_i(t)|^2$$

III. 对于由态矢 $|\psi\rangle$ 描述的系统，如测量可观测量 A ，得到结果 a_n ，那么测量刚结束时，系统的状态是

$$\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi\,|P_n|\,\psi\rangle}}$$

P_n 为投影到相应于 a_n 对应的 A 的本征矢量张成的子空间。

2. 定态薛定谔方程的得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi$$

当 H 不含时间时，可分离变量 $\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r})\phi(t)$

$$i\hbar\tfrac{1}{\phi}\tfrac{\partial\phi}{\partial t} = -\tfrac{\hbar^2}{2m}\tfrac{1}{\psi}\nabla^2\psi + V = E$$
$$\left(-\tfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi, \phi(t) = \exp[-iEt/\hbar]$$

3. 波函数的统计诠释

$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx$ 表示 t 时刻发现粒子处于 a 和 b 之间的几率.

4. 波函数的归一化条件及其意义

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

全空间的总几率为 1 。

5. 量子力学中概率流密度的连续性方程

$$\tfrac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla \cdot j(\boldsymbol{r}, t) = 0$$
$$\rho = |\Psi|^2, j = \tfrac{i\hbar}{2m}\left[\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\right]$$

6. 可观测量 A 的期待值

$$\langle\hat{A}\rangle = \int \Psi^*(r,t)\hat{A}\Psi(r,t)\mathrm{d}^3 r$$

7. 为什么可观测量对应厄米算符

$$\langle\hat{Q}\rangle = \langle\hat{Q}\rangle^* \rightarrow \langle\psi \mid \hat{Q}\psi\rangle = \langle\hat{Q}\psi \mid \psi\rangle \rightarrow \hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$$

8. 证明不同本征值的本征函数正交

$$\hat{Q}\psi_i = q_i\psi_i; \quad q_2\langle\psi_1 \mid \psi_2\rangle = \left\langle\psi_1 \mid \hat{Q}\psi_2\right\rangle = \left\langle\hat{Q}\psi_1 \mid \psi_2\right\rangle = q_1\langle\psi_1 \mid \psi_2\rangle$$

9. 同时对角化定理 ($\hat{A}, \hat{B}$ 具有共同本征态的条件)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

10. Gram-Schmidt 正交化法则

$$\psi_i' = \psi_i - \sum_{k=1}^{i-1} \frac{\langle \psi_k' \mid \psi_i \rangle}{\langle \psi_k' \mid \psi_k' \rangle} \psi_k'$$

11. 不确定原理

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}; \quad \sigma_x \sigma_p \geq \tfrac{\hbar}{2}; \quad \Delta E \Delta t \geq \tfrac{\hbar}{2}$$

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\tfrac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2$$

[* 请利用 Schwarz 不等式自行推导]

12. Heisenberg 动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \hat{Q} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{Q}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle$$

13. 动量空间的本征函数及其正交与完备条件

$$\hat{p} \psi_p(x) = p \psi_p(x), \quad \psi_p(x) = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp[ipx/\hbar]$$

$$\int \psi_{p'}(x) \psi_p(x) \mathrm{d}x = \delta\left(p - p'\right)$$

$$\int \psi_p^*(x) \psi_p(y) \mathrm{d}p = \delta(x - y) \text{ 或 } \int |p\rangle\langle p| = 1$$

14. Dirac 符号下能量本征函数的正交与完备条件

$$\langle m \mid n \rangle = \delta_{mn}, \sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

15. 位置算符与动量算符的对易关系

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

三、定态薛定谔方程的解

1. 无限深势阱的解及函数图像

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

2. 谐振子的阶梯算符, 对偶关系及其对本征波函数的作用效果

$$\hat{a}_\pm = \tfrac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp i\hat{p} + m\omega x), \quad [\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1$$

$$\hat{a}_+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \hat{a}_- |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

3. 谐振子的本征函数图像及总能

$$\hat{H} = \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

4. 束缚态与散射态的定义

束缚态: 能量 $E<V(-\infty)$ and $V(\infty)$, 波函数可归一化

散射态: 能量 $E>V(-\infty)$ or $V(\infty)$, 波函数不可归一化

5. δ 势阱中波函数满足的条件

波函数连续 $\psi\left(0^{-}\right)=\psi\left(0^{+}\right)$

波函数的一阶导连续 $\int_{0^{-}}^{0^{+}}\left[-\frac{\hbar^{2}}{2 m} \frac{\mathrm{d}^{2} \psi}{\mathrm{d} x^{2}}-\alpha \delta(x) \psi\right] \mathrm{d} x=E \int_{0^{-}}^{0^{+}} \psi \mathrm{d} x$

$$\rightarrow \psi^{\prime}\left(0^{+}\right)-\psi^{\prime}\left(0^{-}\right)=-\frac{2 \alpha m}{\hbar^{2}} \psi(0)$$

6. $V=-\alpha \delta$ 势阱中束缚态的解及函数图像

$$\psi(x)=\frac{\sqrt{m \alpha}}{\hbar} \exp \left[-m \alpha|x| / \hbar^{2}\right], \quad E=-\frac{m \alpha^{2}}{2 \hbar^{2}}$$

7. $V=-\alpha \delta$ 势阱中反射率 R 与透射率 T ，其中左侧波函数为 $e^{i k x}+r e^{-i k x}$, 右侧波函数为 $t e^{i k x}$

$$\beta=\frac{\alpha m}{\hbar^{2} k}, \quad r=\frac{i \beta}{1-i \beta}, \quad t=\frac{1}{1-i \beta}$$

$$R=|r|^{2}=\frac{\beta^{2}}{1+\beta^{2}}, T=|t|^{2}=\frac{1}{1+\beta^{2}}$$

8. 有限深势阱的束缚态的奇函数解

$$\psi(x)=\begin{cases}B e^{-\kappa x} & x>a \\ D \cos (l x), & 0<x<a \\ \psi(-x) & x<0\end{cases}$$

$$\kappa=\frac{\sqrt{-2 m E}}{\hbar}, l=\frac{\sqrt{2 m\left(E+V_{0}\right)}}{\hbar}, \kappa a=l a \tan (l a)$$

9. 自由粒子解

$$\psi(x, t)=\sqrt{\frac{1}{L}} e^{i k_{n} x} e^{-i E_{n} t / \hbar}, k_{n}=\frac{2 n \pi}{L}=\pm \frac{\sqrt{2 m E_{n}}}{\hbar}$$
$$\Psi(x, t)=\frac{1}{\sqrt{2 \pi}} \int \phi_{k} \exp \left[i k x-i \frac{\hbar k^{2}}{2 m} t\right] d k$$

四、三维空间中的量子力学

1. 氢原子薛定谔方程中的哈密顿量

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^{2}}{2 m} \nabla^{2}-\frac{e^{2}}{4 \pi \epsilon_{0}} \frac{1}{r}$$

2. 氢原子薛定谔方程的解

$$\hat{H} \psi_{n l m}=E_{n} \psi_{n l m}, \quad \psi_{n l m}=R_{n l}(r) Y_{l}^{m}(\theta, \phi)$$
$$n=1,2,3, \cdots, \quad l=0,1, \cdots, n-1 \quad m=-l,-l+1, \cdots, l-1, l$$
$$E_{n}=\frac{E_{1}}{n^{2}}, E_{1}=\frac{m}{2 \hbar^{2}}\left(\frac{e^{2}}{4 \pi \epsilon_{0}}\right)^{2}=-13.6 \mathrm{eV}$$

3. (自旋/轨道) 角动量的对易关系

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

$\hat{S}$ 同理

[* 请自行从 $L=r\times p$ 推导得到]

4. 轨道角动量与自旋角动量的本征方程

$$\begin{gathered}\hat{\boldsymbol{L}}^2|lm\rangle=\hbar^2 l(l+1)|lm\rangle,\quad \hat{L}_z|lm\rangle=\hbar m|lm\rangle\\ l=0,1,2,\cdots\quad m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l\\ \hat{\boldsymbol{S}}^2|sm\rangle=h^2 s(s+1)|sm\rangle,\quad \hat{S}_z|sm\rangle=hm|sm\rangle\\ s=0,\tfrac{1}{2},1,\tfrac{3}{2},2,\cdots\quad m=-s,-s+1,\cdots,s-1,s\end{gathered}$$

5. 角动量的上升下降算符，及其对本征波函数的作用

$$\hat{L}_\pm=\hat{L}_x\pm iL_y,\quad \hat{L}_\pm|lm\rangle=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}|l,m\pm1\rangle$$

$\hat{S}$ 同理

6. 1/2 自旋的角动量在本征波函数空间的矩阵表示

$$\hat{S}=\frac{\hbar}{2}\sigma$$

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

7. 自旋在磁场中受到的相互作用及拉莫尔进动频率

$$\boldsymbol{\mu}=\gamma\boldsymbol{S},\quad \hat{H}=-\gamma\boldsymbol{B}\cdot\hat{\boldsymbol{S}},\quad \omega=\gamma B_0$$

8. 角动量的叠加，$\hat{S}=\hat{S}_1+\hat{S}_2$, 则 $\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_z$?

$$\hat{S}^2=\hat{S}_1^2+\hat{\boldsymbol{S}}_2^2+2\hat{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2,\quad \hat{S}_z=\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$$

9. 2 个自旋 1/2 的相加

$$\text{三重态}(s=1):\begin{cases}|1,1\rangle=|\uparrow\uparrow\rangle\\ |1,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)\\ |1,-1\rangle=|\downarrow\downarrow\rangle\end{cases}$$

单态 $(s=0):|0,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$

10. 角动量叠加后，本征态用 Clebsch-Gordan (CG) 系数和原本的态表示

$$|sm\rangle=\sum_{m_1+m_2=m}C^{sm}_{s_1m_1;s_2m_2}|s_1m_1;s_2m_2\rangle$$

五、全同粒子

1. 玻色子和费米子的区别

玻色子: 自旋为整数，$\psi_{+}(r_1,r_2)=\psi_{+}(r_2,r_1)$

费米子: 自旋为半整数，$\psi_{-}(r_1,r_2)=-\psi_{-}(r_2,r_1)$

2. 由两个全同粒子组成的波函数为 (考虑自旋与否)

$$\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=A\left[\psi_a(\boldsymbol{r}_1)\psi_b(\boldsymbol{r}_2)\pm\psi_b(\boldsymbol{r}_1)\psi_a(\boldsymbol{r}_2)\right]$$

考虑自旋的玻色子: $\psi_{\pm}(r_1,r_2)\left[\chi_a(s_1)\chi_b(s_2)\pm\chi_b(s_1)\chi_a(s_2)\right]$

考虑自旋的费米子: $\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\left[\chi_a(\boldsymbol{s}_1)\chi_b(\boldsymbol{s}_2)\mp\chi_b(\boldsymbol{s}_1)\chi_a(\boldsymbol{s}_2)\right]$

3. 证明费米子满足泡利不相容原理

若 $\psi_a=\psi_b$ ，则 $\psi_{-}=0$

4. 交换相互作用的表现

在不考虑自旋情况下，空间对称波函数（玻色子）受到牵引力，空间反对称波函数（费米子）受到排斥力

六、定态微扰理论

1. 非简并微扰 (一阶波函数，二阶能量，微扰项为 $\hat{H}'$)

$$E_n=E_n^0+\left\langle\psi_n^0\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^0\right\rangle+\sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle\psi_m^0\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^0\right\rangle\right|^2}{E_n^0-E_m^0}$$
$$\psi_n=\psi_n^0+\sum_{m\neq n}\frac{\left\langle\psi_m^0\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^0\right\rangle}{E_n^0-E_m^0}\psi_m^0$$

[* 请自行推导]

2. 非简并微扰成立条件

能级非简并，且 $\left|\left\langle\psi_m^0\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^0\right\rangle\right|\ll\left|E_n^0-E_m^0\right|$

3. 近简并微扰

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \cdot & H'_{1g} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{g1} & H'_{g2} & \cdot & H'_{gg} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_g \end{pmatrix}=E^1\begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_g \end{pmatrix}$$
$$H'_{ij}=\left\langle\psi_{n,i}^0\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n,j}^0\right\rangle,\quad \phi_n=\sum_i a_i\psi_{n,i}$$

4. 氢原子哈密顿量的相对论效应修正

$$T=\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}-mc^2\approx\frac{p^2}{2m}-\frac{p^4}{8m^3c^2}\Big(\text{泰勒展开}\big)\rightarrow H'=-\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

5. 氢原子的自旋轨道耦合修正的哈密顿量及对应的好量子数

$$B=\frac{\mu_0 I}{2r}=\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e}{mc^2r^3}\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\mu}_e=-\frac{e}{m}\boldsymbol{S}$$
$$\hat{H}'=\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{m^2c^2r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}$$
$$\left\{\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{S}^2,\hat{J}^2,\hat{\boldsymbol{J}}_z\right\}, \hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$$

6. 外加电场下，氢原子 Stark 效应的微扰哈密顿量

$$\hat{H}'=-qEz=eE\hat{z}$$

7. 氢原子的精细结构能级修正

$$E_n^{(1)}=\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(3-\frac{4n}{j+1/2}\right)$$

8. 外加磁场下，氢原子 Zeeman 效应的微扰哈密顿量

$$\hat{H}'=-\left(\boldsymbol{\mu}_L+\boldsymbol{\mu}_S\right)\cdot\boldsymbol{B}=\frac{e}{2m}(\hat{\boldsymbol{L}}+2\hat{\boldsymbol{S}})\cdot\boldsymbol{B}=\frac{eB}{2m}\left(\hat{L}_z+2\hat{S}_z\right)$$

[* 请自行推导，在强弱磁场下该如何选择好量子数及对应的能量修正]

七、变分原理与 WKB 近似

1. 变分原理

$$E_{gs}\leq\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$$

取到等号时即对应基态能量与波函数。

2. WKB 近似公式

经典区域 $(E>V):\psi(x)=\frac{C}{\sqrt{p(x)}}\exp\left[\pm\frac{i}{\hbar}\int p(x)\mathrm{d}x\right],\quad p(x)=\sqrt{2m(E-V(x))}$

隧穿区域 $(E<V):\psi(x)=\frac{C}{\sqrt{|p(x)|}}\exp\left[\pm\frac{1}{\hbar}\int p(x)\mathrm{d}x\right]$

八、含时微扰理论

1. 含时微扰理论的系数满足的方程

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_m(t)=\sum_n c_n(t)\left\langle m\left|\hat{H}'(t)\right|n\right\rangle e^{i\omega_{mn}t},\quad \omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}$$

2. 2 能级系统含时微扰理论的一级修正 $(c_m(0)=0, c_n(0)=1)$

$$c_m(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t\left\langle m\left|\hat{H}'\left(t'\right)\right|n\right\rangle e^{i\omega_{mn}t'}\mathrm{d}t',\quad c_n(t)=1$$
$$\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{h},\quad P_{n\rightarrow m}=\left|c_m(t)\right|^2$$

3. 正弦微扰 $H'(\boldsymbol{r},t)=V(r)\cos(\omega t)\,(\omega_0+\omega>>|\omega_0-\omega|)$ 下的跃迁几率

$$P_{a\rightarrow b}(t)=\frac{\left|V_{ab}\right|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\left[\left(\omega_0-\omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_0-\omega\right)^2}$$

4，光与原子相互作用的三种类型及辐射的物理原因

吸收、受激辐射与自发辐射

受激发射：一个光子进入，两个光子出来，包含引起跃迁的原始光子和另一个来自原子的光子、可以通过计算跃迁几率得到。是激光的理论基础。

$$P_{2\rightarrow 1}(t)=\left(\frac{\left|e\left\langle\psi_1|z|\psi_2\right\rangle\right|E_0}{\hbar}\right)^2\frac{\sin^2\left[\left(\omega_0-\omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_0-\omega\right)^2},\quad E_2-E_1=\hbar\omega_0$$

自发辐射其实并不是真正的“自发”，而是受到热涨落或电磁波的量子零点涨落（真空涨落）的刺激。

5. 跃迁的选择定则及物理原因

$$\boldsymbol{P}=e\left\langle\psi_2|\boldsymbol{r}|\psi_1\right\rangle\neq 0\rightarrow\Delta m=0,\pm 1\text{ 且}\Delta l=\pm 1$$

因为光子的自旋为 1 , 角动量 (z 分量) 守恒要求原子失去的等于光子获得的角动量, 角动量的叠加规律只允许 $l'=l+1,l'=l,l'=l-1$, 但对于电偶极辐射，$l'=l$ 不会发生。

九、散射理论

1. 考虑平面波入射的散射情形下的波函数

$$\psi(r,\theta,\phi)=A\left[e^{ikx}+f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right]$$

2. 微分散射截面与散射截面

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=|f(\theta,\phi)|^2,\sigma=\int\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\Omega$$

3. l 分波具有 δ_l 的相移时，对应的散射截面

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\left(\delta_t\right)$$

4. 散射理论中的 Born 近似及球对称下的表述

$$f(\theta,\phi)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int V\left(\boldsymbol{r}_0\right)\exp\left[i\left(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\right)\cdot\boldsymbol{r}_0\right]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_0$$

$$f(\theta,\phi)=-\frac{2m}{\hbar^2\kappa}\int rV(r)\sin(\kappa r)\mathrm{d}r,\quad\kappa=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

θ 为 k,k' 之间的夹角