笔记

2025 年 1 月 25 日

1 波函数

薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\Psi+V\Psi \tag{1}$$

或者写为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{2}$$

波恩的统计诠释认为波函数的模方表示发现粒子位于空间中某处的概率密度，即在t时刻在区域Ω发现粒子的概率是

$$\iiint_\Omega \mathrm{d}^3x\left|\Psi\left(\boldsymbol{r},t\right)\right|^2 \tag{3}$$

这种统计诠释引入了一种不确定性，即使已经知道了一个粒子的波函数，仍无法通过一次简单的位置测量来验证这个结果，因此波函数只能提供可能结果的统计信息。这种不确定性引发了一个问题：如果测量发现粒子在C处，那么在测量开始的前一刻粒子在哪里？有三种看法：

1.哥本哈根学派的观点：是测量导致粒子“位于C”处，换言之，观测本身不可避免地扰动了被观测量，导致波函数坍缩、观测到对应结果。这是被最广泛接受的观点，但它存在一个明显的问题：如果测量过程完全是一个真实存在的物理过程，它应该满足薛定谔方程，不应引起波函数坍缩；如果不是，那么和真实物理过程的界限在哪里？

2.现实主义学派的观点：粒子就在C点。这是爱因斯坦等人的观点。他们认为意味量子力学是不完备的，因为它没有办法告诉我们这一点。粒子的位置不是不可确定的，这说明除了Ψ之外还需要提供附加信息，称为隐变量。这一观点会导致更加令人不安的问题，考虑EPRB佯谬（EPR佯谬的一个简化版本）：一个中性π^0介子的衰变过程

$$\pi^0\rightarrow\mathrm{e}^-+\mathrm{e}^+ \tag{4}$$

由于π^0介子的自旋为0，由角动量守恒，正负电子的自旋必须相反，因此只需要测量电子的自旋，就立刻能够得知正电子自旋的测量结果，无论两个电子相距多远。假定任何作用的传播速度不能超过真空光速（定域性原则）。根据哥本哈根诠释，正负电子自旋的“产生”都是瞬间发生

的，这明显存在矛盾；而现实主义学派的观点则避免了这个问题，因为二者的自旋从一开始就是确定的。

因此爱因斯坦等人声称为了完整描述物理实际需要额外引入隐变量λ。现在设置两个方向任意的探测器，考虑自旋乘积的平均值，假设两个探测器夹角为θ，根据量子力学测量结果应该为

$$P(\boldsymbol{e_1}, \boldsymbol{e_2}) = -\frac{\hbar^2}{4}\cos\theta \tag{5}$$

根据现实主义学派的观点，如果用函数$A(\boldsymbol{e_1}, \lambda)$、$B(\boldsymbol{e_2}, \lambda)$表示正负电子的测量结果，这两个结果都只能取$\pm\dfrac{\hbar}{2}$，并且要满足角动量守恒

$$A(\boldsymbol{e}, \lambda) + B(\boldsymbol{e}, \lambda) = 0 \tag{6}$$

给隐变量引入一个概率密度，那么

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{e_1}, \boldsymbol{e_2}) &= \int \mathrm{d}\lambda \rho(\lambda) A(\boldsymbol{e_1}, \lambda) B(\boldsymbol{e_2}, \lambda) && (7) \\ &= -\int \mathrm{d}\lambda \rho(\lambda) A(\boldsymbol{e_1}, \lambda) A(\boldsymbol{e_2}, \lambda) && (8) \\ & && (9) \end{aligned}$$

这导致

$$\begin{aligned} |P(\boldsymbol{e_1}, \boldsymbol{e_2}) - P(\boldsymbol{e_1}, \boldsymbol{e_3})| &= \left| \int \mathrm{d}\lambda \rho(\lambda) \left[A(\boldsymbol{e_1}, \lambda) A(\boldsymbol{e_2}, \lambda) - A(\boldsymbol{e_1}, \lambda) A(\boldsymbol{e_3}, \lambda) \right] \right| && (10) \\ &= \left| \int \mathrm{d}\lambda \rho(\lambda) \left[1 - \frac{4}{\hbar^2} A(\boldsymbol{e_2}, \lambda) A(\boldsymbol{e_3}, \lambda) \right] A(\boldsymbol{e_1}, \lambda) A(\boldsymbol{e_2}, \lambda) \right| && (11) \\ &\le \int \mathrm{d}\lambda \rho(\lambda) \left[\frac{\hbar^2}{4} - A(\boldsymbol{e_2}, \lambda) A(\boldsymbol{e_3}, \lambda) \right] && (12) \\ &= \frac{\hbar^2}{4} + P(\boldsymbol{e_2}, \boldsymbol{e_3}) && (13) \end{aligned}$$

上式称为贝尔不等式，容易验证它与量子力学的结果是不相容的，而实验结果也证明贝尔不等式不成立，这说明定域性隐变量理论是错误的。

3.这个问题没有意义，因为测量前的状态不可能通过测量得到，换言之，得到的结果一定不是“测量前的”。

总而言之，这是量子力学中一个敏感的问题，至今没有得到非常圆满的解释。在之后将采用大多数人接受的哥本哈根学派的观点。

波函数必须满足归一化关系

$$\iiint \mathrm{d}^3x \left| \Psi(\boldsymbol{x}, t) \right|^2 = 1 \tag{14}$$

为了验证它总是归一化的，进行如下计算

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint \mathrm{d}^3x\,|\Psi(\boldsymbol{x},t)|^2 = \iiint \mathrm{d}^3x\frac{\partial}{\partial t}\,|\Psi(\boldsymbol{x},t)|^2 \tag{15}$$

$$= \mathrm{i}\frac{\hbar}{2m}\iiint \mathrm{d}^3x\left(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}^2\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}^2\Psi^*\right) \tag{16}$$

$$= 0 \tag{17}$$

因此只要在某个时刻归一化了波函数，以后它都是归一化的。现在考虑动量

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = m\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = \iiint \mathrm{d}^3x\Psi^*\left(-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}\right)\Psi \tag{18}$$

也可以写成（其实不应该混淆态和波函数，波函数实际上是态矢量在坐标表象下的投影。但是，如果始终默认选取坐标表象的话，是否加以区分影响不大）

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \langle\Psi|\hat{\boldsymbol{p}}\Psi\rangle \tag{19}$$

此外还可以导出

$$\frac{\mathrm{d}\langle\boldsymbol{p}\rangle}{\mathrm{d}t} = \langle-\boldsymbol{\nabla}V\rangle \tag{20}$$

对于可观测量$\boldsymbol{Q}$，它要求

$$\left\langle\Psi\middle|\hat{\boldsymbol{Q}}\Psi\right\rangle = \left\langle\hat{\boldsymbol{Q}}\Psi\middle|\Psi\right\rangle \tag{21}$$

这种算符与它的厄米共轭相等，称为厄米算符。根据测量公设，对于定态，测量结果将是其本征值q，此外还需要假设厄米算符的本征函数系是完备的。现在可以引入广义统计诠释：（为方便起见假设是离散谱）系统波函数可用本征函数展开

$$\Psi = c_nf_n \tag{22}$$

其中

$$c_n = \langle f_n|\Psi\rangle \tag{23}$$

在一次测量中得到本征值q_k的概率是$|c_n|^2$，测量之后波函数坍缩至相应本征态。

现在还需要对易关系。它的灵感来自于泊松括号。定义

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{24}$$

可以计算一些典型的对易关系，例如

$$[f(x),\hat{p}] = \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \tag{25}$$

$$[r_\alpha,\hat{p_\beta}] = \mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta} \tag{26}$$

$$\left[\hat{L_\alpha},\hat{L_\beta}\right] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L_\gamma} \tag{27}$$

$$\left[\hat{L_\alpha},x_\beta\right] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}x_\gamma \tag{28}$$

$$\left[\hat{L_\alpha},\hat{p_\beta}\right] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{p_\gamma} \tag{29}$$

$$\tag{30}$$

2 定态薛定谔方程

如果势能不含时，可以将薛定谔方程分离变量得到含时摇摆因子

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t} \tag{31}$$

与定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{32}$$

对于谐振子模型，构造升降算符（两个升降算符互为厄米共轭算符）

$$\hat{a_\pm} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(m\omega x \mp \mathrm{i}\hat{p}\right) \tag{33}$$

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a_\mp}\hat{a_\pm} \mp \frac{1}{2}\right) \tag{34}$$

假设现在已经找到了本征态ψ，容易推出

$$\hat{H}\left(\hat{a_\pm\psi}\right) = \hbar\omega\left(\hat{a_\pm}\hat{a_\mp}\hat{a_\pm} \mp \frac{1}{2}\hat{a_\pm}\right)\psi \tag{35}$$

$$= \hat{a_\pm}\left(\hat{H} \pm \hbar\omega\right)\psi \tag{36}$$

$$= \left(E \pm \hbar\omega\right)\hat{a_\pm}\psi \tag{37}$$

由于能量不可能一直降低，一定存在基态满足

$$\hat{a_-}\psi_0 = 0 \rightarrow \frac{\mathrm{d}\psi_0}{\mathrm{d}x} + \frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0 = 0 \tag{38}$$

可以看出解为

$$\psi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \tag{39}$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{40}$$

为了定出各个激发态的归一化系数，可以考虑计算

$$\hat{a_+}\hat{a_-}\psi_n = n\psi_n \tag{41}$$

$$\hat{a_-}\hat{a_+}\psi_n = (n+1)\psi_n \tag{42}$$

$$\tag{43}$$

与ψ_n取内积得到

$$\hat{a_-}\psi_n = \sqrt{n}\psi_n \tag{44}$$

$$\hat{a_+}\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_n \tag{45}$$

$$\tag{46}$$

因此

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \left(\hat{a_+}\right)^n \psi_0 \tag{47}$$

现在转而讨论氢原子。为了简单起见，先用角动量算符表示拉普拉斯算符

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{\hbar r^2} \tag{48}$$

我们早已知道分离变量解的角向部分是球谐函数，满足

$$\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{\hbar} \mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi) \tag{49}$$

这样很快得到了径向方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{l\,(l+1)\,R}{r}\right] - \frac{e^2 R}{4\pi\varepsilon_0} = ERr \tag{50}$$

其实这里我们可以从光学中球面波获得启发，作换元$u = Rr$，$\kappa = \dfrac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$这样得到

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}\frac{1}{\kappa r} + \frac{l\,(l+1)}{(\kappa r)^2}\right] u \tag{51}$$

进一步令$\rho = \kappa r$，$\rho_0 = \dfrac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}$得到

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l\,(l+1)}{\rho^2}\right] u \tag{52}$$

渐进行为要求我们将解的形式设为（这是因为我们不希望讨论洛朗级数）

$$u = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\rho} v \tag{53}$$

即

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}\rho^2} + 2(l+1-\rho)\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\rho} + \left[\rho_0 - 2(l+1)\right] v = 0 \tag{54}$$

现在可以带入幂级数解

$$v = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \rho^j \tag{55}$$

整理得

$$\frac{c_{j+1}}{c_j} = \frac{2\,(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)\,(j+2l+2)} \tag{56}$$

如果有无穷多项，当j充分大的时候$v \sim \mathrm{e}^{2\rho}$，因此必须截断，即

$$\rho_0 = 2n \tag{57}$$

$$N = l - n \tag{58}$$

$$c_N = 0 \tag{59}$$

这样得到了能级公式

$$E_n=-\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2} \tag{60}$$

定义玻尔半径

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \tag{61}$$

$$\rho=\frac{r}{an} \tag{62}$$

经过冗长的计算得到得到定态波函数

$$\psi_{nlm}=\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\mathrm{e}^{-r/na}\left(\frac{2r}{na}\right)^l\left[\mathrm{L}_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na)\right]\mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi) \tag{63}$$

其中缔合拉盖尔多项式

$$\mathrm{L}_q^p(x)=\frac{(-1)^p}{(p+q)!}\frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}x^p}\left[\mathrm{e}^x\frac{\mathrm{d}^{p+q}}{\mathrm{d}x^{p+q}}\left(e^{-x}x^{p+q}\right)\right] \tag{64}$$

3 自旋

接下来将要讨论一个略显微妙的问题。容易计算对易关系

$$\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{L_z}\right]=0 \tag{65}$$

我们期待能够找到共同本征态

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2f=\lambda f \tag{66}$$

$$\hat{L_z}f=\mu f \tag{67}$$

仍然构造升降算符

$$\hat{L_\pm}=\hat{L_x}\pm\mathrm{i}\hat{L_y} \tag{68}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{L_\pm}f=\hat{L_\pm}\hat{\boldsymbol{L}}^2f=\lambda\hat{\boldsymbol{L}}^2\hat{L_\pm}f \tag{69}$$

$$\hat{L_z}\hat{L_\pm}f=\hat{L_\pm}\hat{L_z}f\pm\hbar\hat{L_\pm}f=(\lambda\pm\hbar)\hat{L_\pm}f \tag{70}$$

由于分量的平方不可能超过总量的平方，必然有上下限

$$\hat{L_+}f_{top}=0 \tag{71}$$

$$\hat{L_z}f_{top}=l\hbar \tag{72}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2f_{top}=\lambda \tag{73}$$

$$\hat{L_-}f_{bottom}=0 \tag{74}$$

$$\hat{L_z}f_{bottom}=\bar{l}\hbar \tag{75}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2f_{bottom}=\lambda \tag{76}$$

$$\tag{77}$$

注意到有如下展开

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L_\pm}\hat{L_\mp} \mp \hbar\hat{L_z} + \hat{L_z}^2 \tag{78}$$

因此

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) = \hbar^2\bar{l}(\bar{l}-1) \tag{79}$$

$$\bar{l} = -l \tag{80}$$

现在我们发现最后的形式是我们熟悉的

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m \tag{81}$$

$$\hat{L_z} f_l^m = \hbar m f_l^m \tag{82}$$

通过与之前类似的方法可以得到

$$\hat{L_+} f_l^m = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} f_l^{m+1} \tag{83}$$

$$\hat{L_-} f_l^m = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} f_l^{m-1} \tag{84}$$

我们发现这里的角动量z分量本征值并不限定为$\hbar$的整数倍，还可以是半整数倍。这是因为这里讨论的是一般形式的角动量。之前在坐标表象下求解角动量本征值时受到波函数单值性的限制，本征值只能取整数，而接下来要讨论的自旋角动量可以取半整数。在非相对论量子力学中只能认为自旋是粒子的内禀属性，除此之外不做任何深入探讨，自然也不能像之前那样写出波函数，但仍可用态矢量表示。现在先把它当作轨道角动量理论的翻版构造对易关系

$$\left[\hat{S_\alpha}, \hat{S_\beta}\right] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S_\gamma} \tag{85}$$

同样地

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 \left|s,m\right\rangle = \hbar^2 l(l+1) \left|s,m\right\rangle \tag{86}$$

$$\hat{S_z} \left|s,m\right\rangle = \hbar m \left|s,m\right\rangle \tag{87}$$

$$\hat{S_+} \left|s,m\right\rangle = \sqrt{s(s+1) - m(m+1)} \left|s,m+1\right\rangle \tag{88}$$

$$\hat{S_-} \left|s,m\right\rangle = \sqrt{s(s+1) - m(m-1)} \left|s,m-1\right\rangle \tag{89}$$

最简单的情况是$s = \dfrac{1}{2}$，共有两个本征态

$$\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \tag{90}$$

这种粒子的状态可以用旋量表示

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_- = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{91}$$

这里其实也不应该混淆态矢量和旋量。态矢量属于希尔伯特空间，而旋量是相对特定基矢量的一组分量。目前这种情况可以用矩阵表示自旋算符（在没有歧义的情况下不区分张量、矩阵和算符，仍沿用比较直观的符号）

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\overleftrightarrow{\sigma_z} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{92}$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\overleftrightarrow{\sigma_x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{93}$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\overleftrightarrow{\sigma_y} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix} \tag{94}$$

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \tag{95}$$

容易验证对易关系

$$\overleftrightarrow{\sigma_\alpha}\overleftrightarrow{\sigma_\beta} = \delta_{\alpha\beta}\overleftrightarrow{I} + \mathrm{i}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\overleftrightarrow{\sigma_\gamma} \tag{96}$$

4 电磁作用

电磁作用的一个经典例子是拉莫尔进动。假设$s=\dfrac{1}{2}$粒子静止在磁场$\boldsymbol{B}=B_0\boldsymbol{e_z}$中，哈密顿量为

$$\overleftrightarrow{H} = -\gamma B_0\overleftrightarrow{S_z} = -\frac{\gamma B_0\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{97}$$

只需求解本征值问题

$$\overleftrightarrow{H}\chi = E\chi \tag{98}$$

很容易解出

$$\chi(t) = \begin{pmatrix}\cos(\frac{\alpha}{2})\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\gamma B_0}{2}t}\\ \sin(\frac{\alpha}{2})\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\gamma B_0}{2}t}\end{pmatrix} \tag{99}$$

计算期望值

$$\langle S_x\rangle = \chi^\dagger\overleftrightarrow{S_x}\chi = \frac{\hbar}{2}\sin\alpha\cos\left(\gamma B_0 t\right) \tag{100}$$

$$\langle S_y\rangle = \chi^\dagger\overleftrightarrow{S_x}\chi = -\frac{\hbar}{2}\sin\alpha\sin\left(\gamma B_0 t\right) \tag{101}$$

$$\langle S_z\rangle = \chi^\dagger\overleftrightarrow{S_x}\chi = \frac{\hbar}{2}\cos\alpha \tag{102}$$

另一个例子是A-B效应。首先写出电磁场中带电粒子的哈密顿量，由于需要满足对易关系，这里的动量是正则动量

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A}\right)^2 + q\phi = \frac{1}{2m}\left(-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}-q\boldsymbol{A}\right)^2 + q\phi \tag{103}$$

将无旋度区域波函数设为（这个波函数的适用路径集合中的任意两条路径构成的回路磁通量为0）

$$\Psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{q}{\hbar}\int^{r} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r'},t)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r'}}\Psi_0 \tag{104}$$

带入薛定谔方程得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\Psi_0 + q\Psi_0\int^{r}\left(\boldsymbol{\nabla}\phi + \frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}\right)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r'} \tag{105}$$

这部分因子对相位无影响，因此相位差为

$$\Delta\varphi = \frac{q}{\hbar}\oint_{C^+}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r'},t)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r'} = \frac{q\Phi}{\hbar} \tag{106}$$

很容易看出来这一结果与规范无关，因为任意规范变换

$$\phi\to\phi-\frac{\partial\Lambda}{\partial t}, \boldsymbol{A}\to\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\nabla}\Lambda \tag{107}$$

不改变

$$\boldsymbol{\nabla}\phi + \frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{108}$$

5 对称性和守恒律

在这一部分中为了区分作用与位置表象下波函数的算符与作用于态的算符，给所有作用于波函数的算符加上下标p。

先定义几个基本算符：

位置平移

$$\begin{aligned}\hat{T}_p(a)\psi(x) &= \psi(x-a) &(109)\\ &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{(-a)^n}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\psi(x) &(110)\\ &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{\hbar}\hat{p}_p}\psi(x) &(111)\end{aligned}$$

动量是平移算符的生成元（由于动量算符是厄米的，平移算符是幺正的）

$$\hat{T}_p(a) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{\hbar}\hat{p}_p} \tag{112}$$

宇称（很明显宇称算符也是幺正的）

$$\hat{\Pi}_p\psi(x) = -\psi(x) \tag{113}$$

转动

$$\hat{R}_{zp}(\varphi)\psi(r,\theta,\phi) = \psi(r,\theta,\phi-\varphi) \tag{114}$$

可以将其推广到三维空间（角动量算符是厄米的，转动算符也是幺正算符）

$$\hat{R}_{\boldsymbol{n}p}(\varphi)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\varphi}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}} \tag{115}$$

哈密顿量不含时情况下的时间平移（可以直接类比位置平移写出）

$$\hat{U}_p(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{t}{\hbar}\hat{H}_p} \tag{116}$$

$$\hat{U}_p(t)\Psi(x,0)=\Psi(x,t) \tag{117}$$

实际上除了平移波函数，还可以改变算符。对于可观测量两种结果应该相同，即

$$\left\langle \psi \middle| \hat{Q}' \middle| \psi \right\rangle=\left\langle \hat{N}\psi \middle| \hat{Q} \middle| \hat{N}\psi \right\rangle=\left\langle \psi \middle| \hat{N}^\dagger\hat{Q}\hat{N} \middle| \psi \right\rangle \tag{118}$$

因此

$$\hat{Q}'=\hat{N}^\dagger\hat{Q}\hat{N} \tag{119}$$

如果

$$\hat{H}=\hat{N}^\dagger\hat{H}\hat{N} \tag{120}$$

$$\left[\hat{H},\hat{N}\right]=0 \tag{121}$$

则称其具有相应对称性。这种对称性可以是连续的，也可以是离散的。有几个经典例子。

布洛赫定理。我们早已知道如果两个可对角化矩阵是可交换的，那么总可以适当选择一个矩阵的本征矢量组使其全部都是另一个矩阵的本征矢量（实际上在讨论自旋角动量时已经用到了这一点）。这意味着如果系统具有离散平移对称性，可以找到一组本征态使得

$$\hat{H}_p\psi=E\psi,\hat{T}_p\psi=\lambda\psi \tag{122}$$

这直接导致

$$\psi(x-a)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qa}\psi(x) \tag{123}$$

一种更具有启发性的写法是

$$\psi(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}qx}u(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}qx}u(x+a) \tag{124}$$

关于连续对称性的另一个启发来自于哈密顿力学。对于可观测量Q

$$\frac{\mathrm{d}\left\langle Q\right\rangle}{\mathrm{d}t}=\left\langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\right\rangle+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H},\hat{Q}\right]\right\rangle \tag{125}$$

以连续平移对称性为例，无穷小平移算符

$$\hat{T}_p(\varepsilon)\approx 1-\mathrm{i}\frac{\varepsilon}{\hbar}\hat{p}_p \tag{126}$$

因此动量算符与哈密顿算符对易，系统动量守恒。

最后一个例子是对称性引起的能级简并。一个直观的想法是对于任意一个本征函数，总可以通过对称变换构造出另一个波函数。但是这个想法是不正确的，因为变换后的波函数可能和原来的相同或仅仅只差常数因子。事实上，如果只有一个对称算符，这种对称性不会导致简并，因为总可以找到它与哈密顿算符的共同本征态。然而，如果有多个对称算符，且存在至少两个对称算符不对易，那么就不存在它们的共同本征态，此时必然出现简并。例如在三维谐振子势中，由于角动量算符之间不对易导致能级简并。

对称性的另一部分内容涉及选择定则，将在之后的部分讨论。

6 角动量耦合

考虑两个属于不同自由度角动量的耦合，我们想研究总的角动量。由于并不限定这里的角动量是轨道角动量还是自旋角动量，我们必须模仿之前对一般角动量的讨论。以两个自旋角动量为例（数学结构是矩阵的直积）

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}^{(1)} + \boldsymbol{S}^{(2)} \tag{127}$$

$$S_\pm = S_\pm^{(1)} + S_\pm^{(2)} \tag{128}$$

之后的讨论与此前完全一致，但是目前不是很容易看出总角动量的取值上下界是什么。可以这样考虑:假设在$S_\pm$作用后结果是0，则作用前S_z的本征值绝对值为$S_z^{(1)}$与$S_z^{(2)}$最大本征值之和（否则原态矢量一定存在作用后不为0的成分），而角动量数学结构要求s在$|s_1 - s_2|$到$s_1 + s_2$之间间隔为1地取值。

下面来考虑两个自旋$\frac{1}{2}$粒子的耦合。很容易构造出$s = 1$的三重态

$$|1,1\rangle = |\uparrow_1, \uparrow_2\rangle \tag{129}$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle\right) \tag{130}$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow_1, \downarrow_2\rangle \tag{131}$$

与$s = 0$的单态

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle\right) \tag{132}$$

容易验证这几个态都是正交归一的。首先显然有

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0 \tag{133}$$

接下来举一个例子。直和的性质告诉我们（为了直观不得不放弃符号的严谨性）

$$\langle 1,1|0,0\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\uparrow_2,\uparrow_1 \mid \uparrow_1,\downarrow_2\rangle - \langle\uparrow_2,\uparrow_1 \mid \downarrow_1,\uparrow_2\rangle\right) \tag{134}$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt{2}}\langle\uparrow_2 \mid \downarrow_2\rangle \tag{135}$$

$$= 0 \tag{136}$$

现在回到一般情况的讨论。由升降算符技巧可以发现总自旋态可以表示为复合态的线性组合

$$|s,m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} C^{s_1 s_2 s}_{m_1 m_2 m} |s_1,s_2,m_1,m_2\rangle \tag{137}$$

其中展开系数$C^{s_1 s_2 s}_{m_1 m_2 m}$称为CG系数。一个有趣的观察是如果我们先列出所有的线性组合，反解出复合态用总自旋态展开的线性组合，然后挑选出其中m相同的所有线性组合排成矩阵，那么这两个矩阵都是幺正矩阵（因为不同总自旋态相互正交）。这告诉我们其实反向展开时不需要重新解方程，即

$$|s_1,s_2,m_1,m_2\rangle = \sum_{|s_1-s_2|\leq s\leq s_1+s_2} C^{s_1 s_2 s}_{m_1 m_2 m} |s,m_1+m_2\rangle \tag{138}$$

7 全同粒子

接下来先讨论全同粒子。在经典情形下，区分两个粒子是容易的：只需要做标记或者两个粒子本身处在不同区域。而在量子力学中同种微观粒子都是完全相同的，如果两个相同微观粒子的波函数有交叠，实际上没有办法在不改变其状态的情况下加以区分。

在非相对论量子力学中，需要引入公理：自旋为整数的粒子为玻色子，自旋为半整数的粒子为费米子。如果粒子是无相互作用的，玻色子系统的波函数是交换对称的，费米子系统的波函数是交换反对称的。在这种构造下就没有办法区分每个粒子究竟处于哪一种状态。

8 选择定则

宇称算符的选择定则。分别考虑具有奇偶宇称算符的选择定则

$$\left\langle n'l'm' \middle| \hat{\boldsymbol{p}} \middle| nlm \right\rangle = -\left\langle n'l'm' \middle| \hat{\Pi}^\dagger \hat{\boldsymbol{p}} \hat{\Pi} \middle| nlm \right\rangle = (-1)^{l+l'+1}\left\langle n'l'm' \middle| \hat{\boldsymbol{p}} \middle| nlm \right\rangle \tag{139}$$

$$\left\langle n'l'm' \middle| \hat{\boldsymbol{L}} \middle| nlm \right\rangle = \left\langle n'l'm' \middle| \hat{\Pi}^\dagger \hat{\boldsymbol{L}} \hat{\Pi} \middle| nlm \right\rangle = (-1)^{l+l'}\left\langle n'l'm' \middle| \hat{\boldsymbol{L}} \middle| nlm \right\rangle \tag{140}$$

氢原子波函数的宇称完全来自于角向部分，具体来说仅和θ有关。连带勒让德函数的约定使得-1因子与求导对宇称的影响相互抵消，从而宇称仅取决于l。

标量算符的选择定则。无论是真标量还是赝标量在转动变换下都不变，即

$$\left[\hat{L}_z, \hat{f}\right] = 0 \tag{141}$$

将其插入两个本征态之间

$$\left\langle n'l'm'\right|\left[\hat{L_z},\hat{f}\right]\left|nlm\right\rangle=(m'-m)\left\langle n'l'm'\right|\hat{f}\left|nlm\right\rangle=0 \tag{142}$$

$$\left\langle n'l'm'\right|\left[\hat{\boldsymbol{L}}^2,\hat{f}\right]\left|nlm\right\rangle=(l'-l)\left(l'+l+1\right)\left\langle n'l'm'\right|\hat{f}\left|nlm\right\rangle=0 \tag{143}$$

因此此矩阵元可能不为0仅当$\Delta l=0$且$\Delta m=0$。还可以证明在此条件下矩阵元与m无关

$$\left\langle n'lm'\right|\left[\hat{L_\pm},\hat{f}\right]\left|nlm\right\rangle \tag{144}$$

$$=\sqrt{l\left(l+1\right)-m'\left(m'\mp 1\right)}\left\langle n'lm'\mp 1\right|\hat{f}\left|nlm\right\rangle-\sqrt{l\left(l+1\right)-m\left(m\pm 1\right)}\left\langle n'lm'\right|\hat{f}\left|nlm\pm 1\right\rangle \tag{145}$$

$$=0 \tag{146}$$

令$m'=m\pm 1$得到（否则上式将是平凡的）

$$\left\langle n'lm\right|\hat{f}\left|nlm\right\rangle=\left\langle n'lm\pm 1\right|\hat{f}\left|nlm\pm 1\right\rangle \tag{147}$$

矢量算符的选择定则。

9 WKB近似

将定态波函数设为

$$\psi(x)=A(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi(x)} \tag{148}$$

假设$\dfrac{1}{A}\dfrac{\mathrm{d}^2A}{\mathrm{d}x^2}$相比其他部分非常小，最终近似得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^2=\frac{p^2}{\hbar^2} \tag{149}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(A^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)=0 \tag{150}$$

在经典区域的解为

$$\psi(x)\approx\frac{C}{\sqrt{p(x)}}\mathrm{e}^{\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int^x p(x')\mathrm{d}x'} \tag{151}$$

在非经典区域的解为

$$\psi(x)\approx\frac{C}{\sqrt{|p(x)|}}\mathrm{e}^{\pm\frac{1}{\hbar}\int^x|p(x')|\mathrm{d}x'} \tag{152}$$

这样的近似在p较小时是不合理的，为此我们需要找到连接条件。在经典动量为0的区域将势能作线性近似，薛定谔方程变为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{2mV'(0)}{\hbar^2}x\psi \tag{153}$$

作换元$\alpha=\left(\dfrac{2mV'(0)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}}$，$z=\alpha x$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}z^2}=z\psi \tag{154}$$

这是艾里方程，但是我们目前并不关心具体的级数解，只需要找到渐进形式。这个方程的形式提示我们可以将试探解设为

$$u(z) = z^{\beta}\mathrm{e}^{\lambda z^{\gamma}} \tag{155}$$

从原方程可以看出来$\gamma > 1$，因为它增长地比指数函数更快。带入得到（左侧按量级从大到小排列，实际确定系数时必须舍去最小的一项）

$$\lambda^2\gamma^2 z^{\beta+2\gamma-2} + \lambda\gamma\left(2\beta+\gamma-1\right)z^{\beta+\gamma-2} + \beta\left(\beta-1\right)z^{\beta-2} = z^{\beta+1} \tag{156}$$

因此

$$\beta = -\frac{1}{4} \tag{157}$$

$$\lambda = \pm\frac{2}{3} \tag{158}$$

$$\gamma = \frac{3}{2} \tag{159}$$

现在的近似解在两端都适用，但是不能保证存在一个原方程的解使得其两端的渐近展开都与试探解相同。现在必须切换到其他方法。我们先尝试用傅里叶变换找一个平方可积解，可以使用傅里叶变换

$$\psi(z) \Longleftrightarrow \xi(k) \tag{160}$$

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}k} - \mathrm{i}k^2\xi = 0 \tag{161}$$

解这个方程很容易得到一个解

$$A_i(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty}\cos\left(\frac{1}{3}k^3 + kz\right)\mathrm{d}k \tag{162}$$

使用鞍点法计算出渐进展开

$$A_i(z) \approx \begin{cases} \dfrac{\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}z^{\frac{3}{2}}}}{2\sqrt{\pi}z^{\frac{1}{4}}}, z \gg 0 \\ \dfrac{\sin\left(\frac{2}{3}\left(-z\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}\left(-z\right)^{\frac{1}{4}}}, z \ll 0 \end{cases} \tag{163}$$

利用原方程构造出另一个解

$$B_i(z) = \frac{1}{2\pi}A_i(z)\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{A_i^2(z)} \tag{164}$$

我们只关心渐近展开（直接这样积分结果正确的原因是积分的主要区间恰好就是远端部分）

$$B_i(z) \approx \begin{cases} \dfrac{\mathrm{e}^{\frac{2}{3}z^{\frac{3}{2}}}}{2\sqrt{\pi}z^{\frac{1}{4}}}, z \gg 0 \\ \dfrac{\cos\left(\frac{2}{3}\left(-z\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}\left(-z\right)^{\frac{1}{4}}}, z \ll 0 \end{cases} \tag{165}$$

设$\alpha>0$，先写出远端波函数

$$\psi(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{p(x)}}\left[C\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^x p(x')\mathrm{d}x'}+D\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^x p(x')\mathrm{d}x'}\right],x<0\\ \dfrac{1}{\sqrt{|p(x)|}}\left[E\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}\int_0^x |p(x')|\mathrm{d}x'}+F\mathrm{e}^{\frac{1}{\hbar}\int_0^x |p(x')|\mathrm{d}x'}\right],x>0\end{cases} \tag{166}$$

经过计算得到

$$\psi(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\hbar^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}(-\alpha x)^{\frac{1}{4}}}\left[C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2}{3}(-\alpha x)^{\frac{3}{2}}}+D\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2}{3}(-\alpha x)^{\frac{3}{2}}}\right],x<0\\ \dfrac{1}{\hbar^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}(\alpha x)^{\frac{1}{4}}}\left[E\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{\frac{3}{2}}}+F\mathrm{e}^{\frac{2}{3}(\alpha x)^{\frac{3}{2}}}\right],x>0\end{cases} \tag{167}$$

比较得到

$$\begin{cases}2E=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}+D\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\\ 2F=C\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}+D\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\end{cases} \tag{168}$$

10　散射

在经典力学中定义了微分散射截面

$$D(\theta)=\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right| \tag{169}$$

现在想找到一般形式的薛定谔方程的散射解

$$\psi(r,\theta)\approx A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}+f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\right] \tag{170}$$

$$D(\theta)=|f(\theta)|^2 \tag{171}$$

11　定态微扰理论

使用微扰法近似求解定态薛定谔方程。先假设无微扰本征态是非简并的。用λ来标记数量级，保留到二阶项

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\lambda\hat{H}' \tag{172}$$

$$|\psi_n\rangle=\left|\psi_n^0\right\rangle+\lambda\left|\psi_n^1\right\rangle+\lambda_n^2\left|\psi^2\right\rangle \tag{173}$$

$$E_n=E_n^0+E_n^1+E_n^2 \tag{174}$$

带入定态薛定谔方程得到

$$\hat{H}^0\left|\psi_n^0\right\rangle=E_n^0\left|\psi_n^0\right\rangle \tag{175}$$

$$\hat{H}^0\left|\psi_n^1\right\rangle+\hat{H}'\left|\psi_n^0\right\rangle=E_n^0\left|\psi_n^1\right\rangle+E_n^1\left|\psi_n^0\right\rangle \tag{176}$$

$$\hat{H}^0\left|\psi_n^2\right\rangle+\hat{H}'\left|\psi_n^1\right\rangle=E_n^0\left|\psi_n^2\right\rangle+E_n^1\left|\psi_n^1\right\rangle+E_n^2\left|\psi_n^0\right\rangle \tag{177}$$

取内积得到

$$E_n^1 = \left\langle \psi_n^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle \tag{178}$$

$$\left| \psi_n^1 \right\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \left| \psi_m^0 \right\rangle \tag{179}$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle \right|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{180}$$

现在来考虑包含简并的情形。简并态可以进行正交化，我们希望正交化得到的本征态恰好就是逐步撤去微扰时本征态的极限。假设本征态已经全部正交化，现在来定出展开系数。通过取内积可以将其变为本征值问题，而本征矢代表着具体的组合方式（其实这里比较幽默的一点是这个方法对于求解这些简并本征态的一级修正没有任何帮助，因为可以把$m \neq n$扩展为简并本征态全都不取，仅仅只是求和条件改变。然而对于非简并本征态的一级修正是有影响的，因为$\hat{H}$的属于同一本征值本征态未必全都是$\hat{H}'$属于同一本征值的本征态。事实上这一点从一开始就能看出来，如果不找到这些适当组合的本征态，一开始计算能量一级修正的时候结果就不一定是确定的。实际上，随意组合的本征态完全可以套用非简并情形计算，每一种组合都对应一种修正值，至少在目前近似阶数不高的情况下是没有任何问题的。我们现在所做的额外要求其实只是处于物理图像上的考虑，即微扰消失时本征态需要连续地演化）

$$\overleftrightarrow{W} \alpha = E^1 \alpha \tag{181}$$

$$W_{mn} = \left\langle \psi_m \right| \hat{H}' \left| \psi_n \right\rangle \tag{182}$$

这种方法求解起来较为麻烦，可以使用如下定理：如果存在厄米算符$\hat{A}$与微扰后哈密顿量对易，且简并本征态（已经正交化）是$\hat{A}$属于不同特征值的本征态，那么这些本征态就是我们要找的。以二重简并为例，假设

$$\hat{H}^0 \left| \psi_a^0 \right\rangle = \hat{H}^0 \left| \psi_b^0 \right\rangle = E^0 \tag{183}$$

$$\hat{A} \left| \psi_a^0 \right\rangle = \mu \left| \psi_a^0 \right\rangle \tag{184}$$

$$\hat{A} \left| \psi_b^0 \right\rangle = \nu \left| \psi_b^0 \right\rangle \tag{185}$$

$\hat{A}$与哈密顿量有共同本征态

$$\hat{A} \left| \xi \right\rangle = \gamma \left| \xi \right\rangle \tag{186}$$

由$\hat{A}$的厄米性得到

$$(\gamma - \mu) \left\langle \psi_a^0 \middle| \xi \right\rangle = 0 \tag{187}$$

$$(\gamma - \nu) \left\langle \psi_b^0 \middle| \xi \right\rangle = 0 \tag{188}$$

如果取微扰为0的极限，γ必须是μ和ν中的一个，否则两个内积都是0，这个共同本征态的极限是0，不符合要求。这就说明内积有一个是0，有一个不是0，这就说明极限是简并本征态中的一个。由于已经完成正交化，这一组简并本征态满足要求。（实际上往往能够通过对称性找到$\hat{A}$并通过相应对称性适当组合本征函数）

12　含时微扰理论