Quantum Mechanics

Wang Yapeng

2025 年 9 月 25 日

preface

量子力学诞生于 19 世纪，是物理学的一个重要分支。它主要研究微观粒子的行为和性质，如电子、原子、分子等。量子力学的基本原理包括波粒二象性、不确定性原理、量子叠加态等，这些原理与经典力学有很大的不同。

目录

Chapter 1

Fundamental Concepts

量子力学（Quantum Mechanics） 有以下几个基本假设：

1. 系统的状态由希尔伯特空间（Hilbert Space）中的矢量描述。
2. 可观测量由厄米算符表示，测量结果为该算符的本征值。
3. 态矢量的演化由薛定谔方程描述。

1.1 Bra , Ket & Operators

在量子力学中，系统的状态由希尔伯特空间中的矢量表示，通常称为右矢（ket），记作 $|\psi\rangle$。

右矢的复共轭称为左矢（bra），记作 $\langle\psi|$。

算符（operator）是作用在希尔伯特空间上的线性映射，通常用花体字母表示，如 $\hat{A}$。算符的作用是将一个右矢映射到另一个右矢，即 $\hat{A}\,|\psi\rangle = |\phi\rangle$。

1.1.1 Inner Product & Outer Product

左矢与右矢可以相乘得到一个复数，称为内积，记作 $\langle\phi|\psi\rangle$。内积满足以下性质：

- $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$，且当且仅当 $|\psi\rangle = 0$ 时取等号。
- $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$
- $\langle\phi|(\alpha\,|\psi_1\rangle + \beta\,|\psi_2\rangle)\rangle = \alpha\,\langle\phi|\psi_1\rangle + \beta\,\langle\phi|\psi_2\rangle$

右矢与左矢相乘得到一个算符，称为外积，记作 $|\psi\rangle\langle\phi|$。外积的作用是将 $|\phi\rangle$ 映射到 $|\psi\rangle$，即 $(|\psi\rangle\langle\phi|)\,|\phi\rangle = |\psi\rangle$。

1.1.2 Hermitian Operators

算符 $\hat{A}$ 的厄密共轭记作 $\hat{A}^\dagger$，定义为满足以下关系的算符：

$$\left\langle \phi \middle| \hat{A}\psi \right\rangle = \left\langle \hat{A}^\dagger \phi \middle| \psi \right\rangle \tag{1.1}$$

如果 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$，则称 $\hat{A}$ 为厄米算符。厄米算符具有以下性质：

- 本征值为实数。
- 不同本征值对应的本征矢量正交。
- 可以构成完备归一化的本征矢量组。

1.1.3 Eigenvalues & Eigenstates

对于算符 $\hat{A}$，如果存在非零矢量 $|\psi\rangle$ 和标量 a，使得

$$\hat{A}\,|\psi\rangle = a\,|\psi\rangle \tag{1.2}$$

则称 $|\psi\rangle$ 为 $\hat{A}$ 的本征态，a 为对应的本征值。

在量子力学中，可观测量由厄米算符表示，测量结果为该算符的本征值。

1.1.4 measurement

测量一个可观测量 $\hat{A}$ 时，系统的状态 $|\psi\rangle$ 会坍缩到 $\hat{A}$ 的某个本征态 $|a\rangle$，测量结果为对应的本征值 a。测量结果 a 出现的概率为

$$P(a) = |\,\langle a|\psi\rangle\,|^2 \tag{1.3}$$

测量后系统的状态变为 $|a\rangle$。

1.1.5 commutation of operators & uncertainty principle

两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子定义为

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{1.4}$$

如果 $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0$，则称 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易。对易的算符可以同时具有确定的测量值。

如果 $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] \neq 0$，则称 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 不对易。根据不确定性原理，两个不对易的可观测量不能同时具有确定的测量值。具体地，对于两个可观测量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，它们的测量结果的不确定

性满足以下关系：

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\overline{\left[\hat{A}, \hat{B}\right]}| \tag{1.5}$$

其中 ΔA 和 ΔB 分别表示测量结果的标准差，$\bar{\cdot}$ 表示期望值。

1.2 Position & Momentum Operators

在一维空间中，位置算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 定义如下：

$$\hat{x} \left| x \right\rangle = x \left| x \right\rangle \tag{1.6}$$

$$\hat{p} \left| p \right\rangle = p \left| p \right\rangle \tag{1.7}$$

其中 $|x\rangle$ 和 $|p\rangle$ 分别为位置和动量的本征态。

位置本征态和动量本征态满足正交归一化条件：

$$\langle x' | x \rangle = \delta(x' - x) \tag{1.8}$$

$$\langle p' | p \rangle = \delta(p' - p) \tag{1.9}$$

其内积为

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \tag{1.10}$$

进而可以得到位置和动量算符的对易关系：

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{1.11}$$

1.2.1 Representation in Position Space

1.2.2 Representation in Momentum Space

1.2.3 the translation operator

平移算符 $\mathscr{T}(a)$ 定义为将位置平移 a 的算符，即

$$\mathscr{T}(a) \left| x \right\rangle = \left| x + a \right\rangle \tag{1.12}$$

Chapter 2

Quantum Dynamics

2.1 Time Evolution

量子态的时间演化由薛定谔方程描述:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi(t)\right\rangle = \hat{H}\left|\psi(t)\right\rangle \tag{2.1}$$

其中 $\hat{H}$ 是系统的哈密顿算符:

$$\hat{H} = -\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(x) \tag{2.2}$$

2.2 Schrodinger Picture and Heisenberg Picture

对于量子系统的演化, 有两种不同的视角, 分别称为薛定谔绘景 (Schrodinger's Picture) 和海森堡绘景 (Heisenberg's Picture) 。

在薛定谔绘景中, 物理量代表的算符是不变的, 量子态随时间变化。而在海森堡绘景中, 量子态是不变的, 物理量代表的算符随时间变化。这两种不同的绘景在物理意义上是等价的。

2.3 Efrenfest Theorem

量子系统随时间的演化服从薛定谔方程, 进而可以推导出物理量 F 对应的演化规律:

Notation

某量子系统哈密顿量 $\hat{H}$ 不显含时间, 力学量 F 对应的算符为 $\hat{F}$. 对于量子态 $|\psi,t\rangle$, 力学量 $\hat{F}$ 的均值为:

$$\langle F\rangle = \langle\psi,t|\,\hat{F}\,|\psi,t\rangle\,. \tag{2.3}$$

那么再薛定谔绘景中，其均值对时间的微分为:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\langle\psi,t|\,\hat{F}\,|\psi,t\rangle\right] &= \frac{\mathrm{d}\,\langle\psi,t|}{\mathrm{d}t}\hat{F}\,|\psi,t\rangle + \langle\psi,t|\,\hat{F}\frac{\mathrm{d}\,|\psi,t\rangle}{\mathrm{d}t} \\ &= \langle\psi,t|\left[\frac{i\hat{H}}{\hbar}\hat{F} - \hat{F}\frac{i\hat{H}}{\hbar}\right]|\psi,t\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\langle\psi,t|\left[\hat{F},\hat{H}\right]|\psi,t\rangle\,.\end{aligned} \tag{2.4}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\,\langle F\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{F},\hat{H}\right]\right\rangle. \tag{2.5}$$

对于自由粒子的哈密顿量 $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m}$，计算各个算符与哈密顿量的对易可以得到:

$$\left[\hat{P},\hat{H}\right] = 0. \tag{2.6}$$

$$\left[\hat{x},\hat{H}\right] = \frac{i\hbar}{m}\hat{P}. \tag{2.7}$$

$$\left[\hat{x}^2,\hat{H}\right] = \frac{i\hbar}{m}\left\{\hat{x},\hat{P}\right\}. \tag{2.8}$$

因此可以得到:

$$\frac{\mathrm{d}\overline{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\overline{p}}{m} \tag{2.9}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left(\overline{x^2}\right) = \frac{2\overline{p^2}}{m^2}. \tag{2.10}$$

2.4 partile in one-dimensional potential

任何物理态都可以视为若干个本征态的线性叠加，在这里我们取能量本征态作为基矢。对于稳定一维势场中的能量本征态 $|E_i\rangle$,

$$\hat{U}(t)\,|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right)|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{iE_it}{\hbar}\right)|E_i\rangle\,. \tag{2.11}$$

因此有

$$\langle x|\,\hat{U}(t)\,|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right)\langle x|E_i\rangle\,. \tag{2.12}$$

可以在坐标表象进行定态求解。

$\forall\,|x\rangle$, 有

$$\langle x|\,\hat{H}\,|E_i\rangle = E_i\,\langle x|E_i\rangle \tag{2.13}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\right]\langle x|E_i\rangle = E_i\,\langle x|E_i\rangle \tag{2.14}$$

自然地, 其边界条件为:

1. 对于 $V(x) \neq \infty$ 的情形，$\frac{\hbar^2}{2m}\langle x|E_i\rangle$ 存在且有限；

2. 对于 $V(x) = \pm\infty$ 的情形，$\frac{\hbar^2}{2m}\langle x|E_i\rangle = \mp\infty$.

2.4.1 free particle

对于自由粒子，其哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} \tag{2.15}$$

显然，其动量本征态就是能量本征态，为 $|p\rangle$, 在位置表象下为

$$\psi(x,p) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \tag{2.16}$$

2.4.2 finite-deep potential well

对于一维的有限深方势阱 $V(x)$:

$$V(x) = \begin{cases} = -V_0, & x \in [0,a]; \\ = 0, & x < 0 \ \texttt{or}\ x > a. \end{cases} \tag{2.17}$$

记 $\langle x|E_i\rangle = \psi(x)$ 分为三段，

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x), & x < 0; \\ \psi_2(x), & 0 \leq x \leq a; \\ \psi_3(x), & x > a. \end{cases} \tag{2.18}$$

其边界条件为:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \tag{2.19}$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a) \tag{2.20}$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \tag{2.21}$$

$$\psi_2'(a) = \psi_3'(a) \tag{2.22}$$

2.4.3 infinite potential well

对于无限深势阱:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in (0, a); \\ +\infty, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{2.23}$$

显然，其势阱外的波函数总为 0，势阱内的解为正弦函数:

$$\psi(x) = A\sin(\omega x + \varphi), \omega = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \tag{2.24}$$

根据边界条件 $\psi(0) = \psi(a) = 0$ 可以得到 $\varphi = 0, \omega x = n\pi$. 归一化得到本征态波函数与对应的能量本征态为:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \tag{2.25}$$

2.4.4 potential barrier & tunneling effect

2.4.5 delta potential well & barrier

对于 δ 势阱

$$V(x) = -V_0\delta(x), \tag{2.26}$$

波函数分为束缚态 $E \leq 0$ 和散射态 $E > 0$.

散射态 对于从左侧入射的波函数:

$$\psi_1(x) = \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) + R\exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right), x < 0; \tag{2.27}$$

$$\psi_2(x) = T\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right), x > 0. \tag{2.28}$$

在 $x = 0$ 处进行势函数积分:

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) - E\psi(x)\right]\mathrm{d}x = 0. \tag{2.29}$$

积分得:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi'(x)|_{0^+} - \psi'(x)|_{0^-}) - V_0\psi(0) = 0. \tag{2.30}$$

结合边界条件 $\psi(0)|_{0^+} = \psi(0)|_{0^-}$, 可以解得:

$$T = \frac{1}{1+\beta}, R = \frac{-\beta}{1+\beta}, \beta = \frac{mV_0}{ip\hbar}. \tag{2.31}$$

束缚态 双边波函数为指数形式，边界条件同式2.30. 有唯一解:

$$E = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}. \tag{2.32}$$

δ **势垒** 与之相似，δ 势垒仅有散射态，其解为:

$$T = \frac{1}{1-\beta}, R = \frac{\beta}{1-\beta}, \beta = \frac{mV_0}{ip\hbar}. \tag{2.33}$$

2.5 Simple Harmonic Oscillator

对于一维简谐势场

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{2.34}$$

2.5.1 the solution in position presentation

在坐标表象中，定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi. \tag{2.35}$$

引入无量纲量 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \alpha x$, 将方程简化为:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{2.36}$$

尝试渐进求解，当 $\xi \to \infty$ 时，忽略 λ, 方程为:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} = \xi^2\psi. \tag{2.37}$$

其解 $\psi \sim e^{\pm\xi^2/2}$.

因此，将原方程的解 ψ 写成 $\psi = H(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, 其中 $H(\xi)$ 可通过多项式法进行求解。

将 $H(x)$ 带入可以得到：

$$\frac{\mathrm{d}^2 H}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi} + (\lambda - 1)H = 0. \tag{2.38}$$

这个方法得到的解称为厄米多项式 (详见附录A.1), 其存在收敛解的条件为

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \cdots. \tag{2.39}$$

带入原方程可得波函数的本征值为：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\ n = 0, 1, 2, 3, \cdots. \tag{2.40}$$

2.5.2 solution in quantum number presentation

简谐势场的薛定谔方程还可以写成以下形式：

$$\frac{1}{2m}\left(\hat{p}^2 + m^2\omega^2\hat{x}^2\right)\psi = E\psi \tag{2.41}$$

参考平方差公式，可以定义算符：

$$a_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\mp i\hat{p} + m\omega\hat{x}\right). \tag{2.42}$$

但是 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}$ 并不对易，$a_{\pm}$ 同样不对易，不能简单套用平方差公式，需要进行检验：

$$\begin{aligned} a_- a_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\left[\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2 - im\omega\left[\hat{x}, \hat{p}\right]\right] \\ &= \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} + \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{2.43}$$

同理，有：

$$a_+ a_- = \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} - \frac{1}{2}. \tag{2.44}$$

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(a_+ a_- + \frac{1}{2}\right). \tag{2.45}$$

可以得到这一对算符的对易关系：

$$[a_-, a_+] = 1. \tag{2.46}$$

容易证明，对于哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征态 ψ，$a_+\psi$ 也是 $\hat{H}$ 的本征态：

对于 $\hat{H}$ 和 a_+:

$$\begin{aligned}\left[\hat{H}, a_+\right] &= \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right)a_+ - a_+\hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega\left(a_+a_-a_+ - a_+a_+a_-\right) \\ &= \hbar\omega a_+\left[a_-, a_+\right] \\ &= \hbar\omega a_+.\end{aligned} \tag{2.47}$$

同理

$$\left[\hat{H}, a_-\right] = \hbar\omega a_-. \tag{2.48}$$

那么对于 $\hat{H}$ 的本征态 ψ:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{2.49}$$

有

$$\hat{H}a_+\psi = (E + \hbar\omega)a_+\psi. \tag{2.50}$$

$$\hat{H}a_-\psi = (E - \hbar\omega)a_-\psi. \tag{2.51}$$

但是谐振子的能量不可能为无限低，因此存在一个能量的下界使得:

$$a_-\psi_0 = 0. \tag{2.52}$$

将方程展开为:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(i\hat{p} + m\omega\hat{x}\right)\psi_0 = 0 \\ (-\hbar\frac{\partial}{\partial x} + m\omega x)\psi_0(x) = 0.\end{aligned} \tag{2.53}$$

可以解得:

$$\psi_0(x) = A\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \tag{2.54}$$

归一化为:

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar}}\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right). \tag{2.55}$$

2.6 central field

对于中心力场 $V(\mathbf{x}) = V(r)$, 其定态薛定谔方程可写为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (V(r) - E)\psi(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.56}$$

其中 Laplace 算符 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 可以按照极坐标展开为:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \tag{2.57}$$

将 $\psi(\mathbf{r})$ 写成 $\frac{u(r)}{r}Y(\theta,\phi)$, 则有:

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \frac{u''(r)}{r}Y(\theta,\phi) + \frac{u(r)}{r^3}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi). \tag{2.58}$$

将径向部分 $u(r)$ 与轴向部分 $Y(\theta,\phi)$ 分离开:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi) = AY(\theta,\phi) \tag{2.59}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) - \frac{A\hbar^2}{2m}\frac{u(r)}{r^2} + (V(r) - E)u(r) = 0 \tag{2.60}$$

其中轴向部分的解为球谐函数(详见附录):

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_{l,m}(\theta,\phi) = l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{2.61}$$

径向部分需要根据势能函数进行求解。

2.6.1 Coulomb Field of Hydrogen Atom

2.7 Hamiltonian with time term

Problems

1. $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = (E - ax)\psi(x) \tag{2.62}$$

2. 对于中心势场
$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r \geq a. \end{cases} \tag{2.63}$$
求 V_0 的最小值，使得能量 $E = 0$ 的无角动量态存在。

Solution to Problems

1. a

2. 无角动量，即 $l = 0$, 径向部分为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) + (V(r) - E)u(r) = 0. \tag{2.64}$$

可以写成:

$$u''(r) - \alpha u(r) = 0, \quad \alpha = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E). \tag{2.65}$$

对于 $r < a$, $\alpha = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} < 0$, 其解为

$$u_1(r) = A\sin\left(\sqrt{-\frac{2mV_0}{\hbar^2}r}\right), r < a. \tag{2.66}$$

对于 $r \geq a$, $\alpha = 0$, 其解为

$$u_2(r) = Br + C, r \geq a \tag{2.67}$$

边界条件为:

$$u_1(a) = u_2(a) \quad \rightarrow \quad A\sin\left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a\right) = Ba + C \tag{2.68}$$

$$u_1'(a) = u_2'(a) \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}A\cos\left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a\right) = B \tag{2.69}$$

$$\lim_{r\to+\infty}\frac{u_2(r)}{r} = 0 \quad \rightarrow \quad B = 0. \tag{2.70}$$

解得

$$A\sin[(n+\frac{1}{2})\pi] = C, \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a = (n+\frac{1}{2})\pi. \tag{2.71}$$

对应 V_0 最小为 $\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$.

Chapter 3

Angular Momentum and Rotation

3.1 Angular Momentum

定义角动量算符

$$\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p}. \tag{3.1}$$

在平面直角坐标中有三个分量:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \tag{3.2}$$
$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \tag{3.3}$$
$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \tag{3.4}$$
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{3.5}$$

容易证明，角动量算符的对易关系为:

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_x\right] = 0; \tag{3.6}$$
$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z; \tag{3.7}$$
$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_z\right] = -i\hbar\hat{L}_y. \tag{3.8}$$

其余分量可以此类推。

但是角动量的平方与各个分量都是对易的:

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_i\right] = 0, \quad i = x, y, z. \tag{3.9}$$

由于角动量的三个分量并不对易，这意味着量子系统中只能同时准确观测到总角动量的幅值和某一个方向的角动量分量。我们取 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 作为描述角动量的一组力学量完全集。我们可以找到一组量子态 $|\psi\rangle$, 满足:

$$\hat{L}^2 |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle, \quad \hat{L}_z |\psi\rangle = \mu |\psi\rangle. \tag{3.10}$$

3.2 the Quantum Number of Angular Momentum

仿照谐振子中的算符，可以定义角动量的升降算符:

$$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm \hat{L}_y. \tag{3.11}$$

易证，升降算符的对易关系为:

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm\right] = 0, \quad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm\right] = \pm\hbar\hat{L}_\pm. \tag{3.12}$$

可以证明，对于 $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ 的共同本征态 $|\psi\rangle$,$\hat{L}_\pm |\psi\rangle$ 也是 $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ 的共同本征态.

Proof

对于 $\hat{L}_\pm |\psi\rangle$:

$$\hat{L}^2\hat{L}_\pm |\psi\rangle = \hat{L}_\pm\hat{L}^2 |\psi\rangle = \lambda\hat{L}_\pm |\psi\rangle. \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\hat{L}_\pm |\psi\rangle &= \hat{L}_\pm\hat{L}_z |\psi\rangle \pm \hbar\hat{L}_\pm |\psi\rangle \\ &= (\mu \pm \hbar)\hat{L}_\pm |\psi\rangle.\end{aligned} \tag{3.14}$$

与简谐振子相同，$\hat{L}_z$ 的本征值也不可能无限增高或降低，存在两个本征态满足:

$$\hat{L}_+ |\psi\rangle_{\text{highest}} = 0, \quad \hat{L}_- |\psi\rangle_{\text{lowest}} = 0. \tag{3.15}$$

假设

$$\hat{L}^z |\psi\rangle_{\text{highest}} = \lambda_{\max} |\psi\rangle_{\text{highest}}, \quad \hat{L}^z |\psi\rangle_{\text{lowest}} = \lambda_{\min} |\psi\rangle_{\text{lowest}}$$

可以将 $\hat{L}^2$ 写成:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_\pm \hat{L}_\mp + \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z. \tag{3.16}$$

那么

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \left|\psi\right\rangle_{\text{highest}} &= \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z \left|\psi\right\rangle_{\text{highest}} \\ &= \mu^2 + \mu\hbar \left|\psi\right\rangle_{\text{highest}} \\ &= \mu(\mu + \hbar) \left|\psi\right\rangle_{\text{highest}} . \end{aligned} \tag{3.17}$$

即 μ 最大满足 $\mu_{\max}(\mu_{\max} + \hbar) = \lambda$, 同理 μ 最小满足 $\mu_{\min}(\mu_{\min} - \hbar) = \lambda$.

这说明 $\mu_{\min} = -\mu_{\max}$, 且 $\mu_{\max} - \mu_{\min}$ 为 $\hbar$ 的整数倍。取量子数 m 标记 $\hat{L}_z$ 的本征值:

$$\mu = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l; \quad l = 0, 1/2, 1, 3/2, \cdots . \tag{3.18}$$

显然 m 只能为整数或半整数。

对应的

$$\lambda = l(l+1)\hbar^2. \tag{3.19}$$

3.3 Rotation

Chapter 4

Perturbation Theory

在量子体系中，薛定谔方程并非总是有解析解的，实际上大部分情况下只有数值解。处理无解析解的量子体系，通常有两种方法：其中在哪个一种方法为路径积分，此处暂且不提，更常用的是微扰论的方法.

在微扰论方法中，可以将系统的哈密顿量是为一个有解析解的哈密顿量加上微扰的形式：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{4.1}$$

通过逐阶近似进行求解，对于 $\left\langle \hat{H}' \right\rangle \ll \left\langle \hat{H}_0 \right\rangle$ 的情况，往往进行一阶近似或者二阶近似就可以得到相当准确的结果。

4.1 Perturbation Theory without Time

我们先讨论哈密顿量中不显含时间的情况，对于哈密顿量 $\hat{H}_0$，有对应的本征态和本征值：

$$\hat{H}_0 \left|\psi_{im}\right\rangle = E_i \left|\psi_{im}\right\rangle . \tag{4.2}$$

m 代表哈密顿量的本征态可能存在简并。

假设总哈密顿量对应的本征态和本征值可以写为：

$$\left|\phi_{im}\right\rangle = \left|\phi_{im}^0\right\rangle + \left|\phi_{im}^1\right\rangle + \left|\phi_{im}^2\right\rangle + \cdots . \tag{4.3}$$

$$E = E^0 + E^1 + E^2 + \cdots . \tag{4.4}$$

借鉴线性代数中的系数对比方法，我们规定本征态中各阶项都是正交的，将其带入方程

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{H}'\right) \left|\phi_{im}\right\rangle = E \left|\phi_{im}\right\rangle \tag{4.5}$$

并对比不同阶的项可以得到：

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_0 \left|\phi^0\right\rangle &= E^0 \left|\phi^0\right\rangle \\
\hat{H}_0 \left|\phi^1\right\rangle + \hat{H}' \left|\phi^0\right\rangle &= E^1 \left|\phi^0\right\rangle + E^0 \left|\phi^1\right\rangle \\
\hat{H}_0 \left|\phi^2\right\rangle + \hat{H}' \left|\phi^1\right\rangle &= E^2 \left|\phi^0\right\rangle + E^1 \left|\phi^1\right\rangle + E^0 \left|\phi^2\right\rangle \\
\cdots &= \cdots
\end{aligned} \tag{4.6}
$$

显然 $|\phi_0\rangle, E^0$ 是 $\hat{H}_0$ 的本征态和对应本征值，式4.6中，各式左乘 $\langle\phi^0|$ 可以得到能阿玲本征值的高阶项：

$$
\begin{aligned}
E^1 &= \left\langle\phi^0\right| \hat{H}' \left|\phi^0\right\rangle \\
E^2 &= \left\langle\phi^0\right| \hat{H}' \left|\phi^1\right\rangle \\
\cdots &= \cdots
\end{aligned} \tag{4.7}
$$

左乘 $\hat{H}_0$ 的本征态 $|\psi_{im}\rangle$ 可以得到：

$$
\begin{aligned}
(E_i - E^0) \left\langle\psi_{im}|\phi^1\right\rangle &= -\left\langle\psi_{im}\right| \hat{H}' \left|\phi^0\right\rangle. \\
(E_i - E^0) \left\langle\psi_{im}|\phi^2\right\rangle &= E^1 \left\langle\psi_{im}|\phi^1\right\rangle - \left\langle\psi_{im}\right| \hat{H}' \left|\phi^1\right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.8}
$$

再通过

$$
\left|\phi^l\right\rangle = \sum_{im} |\psi_{im}\rangle \left\langle\psi_{im}|\phi^l\right\rangle \tag{4.9}
$$

即可得到本征态的高阶近似。

但是对于有简并的情况 $E_i - E_0 = 0$, 不能通过这种方法直接求解，也无法直接得到 $|\phi^0\rangle$. 一般地，将 $|\phi^0\rangle$ 视为多个简并态的叠加：

$$
\left|\phi^0\right\rangle = \sum_{m} |\psi_{im}\rangle \left\langle\psi_{im}|\phi^0\right\rangle. \tag{4.10}
$$

代入可以得到

$$
E^1 \left\langle\psi_{im}|\phi^0\right\rangle = \left\langle\psi_{im}\right| \hat{H}' \left|\phi^0\right\rangle. \tag{4.11}
$$

通常将其写成矩阵的形式：

$$
\sum_{m} \left(H'_{m'm} - E^1 \delta_{m'm}\right) \left\langle\psi_{im}|\phi^0\right\rangle = 0 \tag{4.12}
$$

等价于

$$
\det\left(H' - E^1 I\right) = 0. \tag{4.13}
$$

即 E^1 是 $\hat{H}'$ 在矩阵表象下的本征值。

4.2 Scatterring Problem

粒子的对撞与打靶实验时粒子物理研究的重要途径，对撞与打靶中粒子的散射占据相当大的占比，因此对粒子散射的研究十分重要。

假设入射粒子流为 $|\mathbf{p}\rangle$, 经过另一个粒子形成的势场之后，部分粒子发生散射

$$\int \mathrm{d}\Omega f(\theta,\phi)\left|\mathbf{p}'\right\rangle .$$

由于 ϕ 的各项同性，上式可简写为

$$\int 2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta f(\theta)\left|\mathbf{p}'\right\rangle . \tag{4.14}$$

对应的微分截面就是 $|f(\theta)|^2$, 总截面为

$$\sigma = 2\pi\int_0^\pi |f(\theta)|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta. \tag{4.15}$$

4.2.1 Lippman-Schwinger Equation

求解散射问题，实际上就是求解薛定谔方程:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla^2+k^2)\psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \tag{4.16}$$

使用Green 函数$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ 可以很方便地得到积分方程:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}'). \tag{4.17}$$

这个方程就称为 Lippman-Schwinger 方程。

那么散射方程的解满足:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}'\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}'). \tag{4.18}$$

4.2.2 Born Approximation

如果把薛定谔方程的势场部分看作微扰，将入射粒子流 $|\mathbf{p}\rangle$ 视为零级近似解，那么可以通过迭代法求Lippman-Schwinger 方程的近似解, 其一级近似为:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}'\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}. \tag{4.19}$$

进而可以得到散射振幅 $f(\theta,\phi)$ 的一级近似

$$f(\theta,\phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}V(\mathbf{r}'). \tag{4.20}$$

其中 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}$. 对于中心势场 $V(r)$, 积分可以得到

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q}\int_0^{+\infty} r'V(r')\sin qr'\mathrm{d}r,\ q = 2k\sin(\theta/2). \tag{4.21}$$

附录 A

Mathematical Equations

A.1 Hermitian ploynomial

A.2 Spherical Harmonic Function

A.3 Green Function

形似

$$(\nabla^2 + k^2)f(x) = g(x)f(x) \tag{A.1}$$

的微分方程称为 Helmholtz 方程。Helmholtz 方程在 $g(x) = \delta(x - x')$ 时的解称为 Green 函数.

三维的 Green 函数为

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{A.2}$$

术语表

右矢 在量子力学中，右矢（ket）是希尔伯特空间中的一个元素，通常表示为 $|\psi\rangle$，它描述了量子系统的状态。右矢可以与左矢（bra）结合形成内积，用于计算量子态之间的关系和测量结果。. 3

左矢 在量子力学中，左矢（bra）是希尔伯特空间中的一个元素，通常表示为 $\langle\psi|$，它是一个线性函数，可以作用于右矢（ket）以产生一个复数。左矢与右矢一起构成了内积的基础，用于描述量子态之间的关系和测量结果。. 3

希尔伯特空间 希尔伯特空间 (Hilbert Space) 是量子力学中用于描述量子态的数学结构。它是一个完备的内积空间，允许定义向量的长度和角度，从而可以进行正交化和归一化等操作。希尔伯特空间中的每个向量对应一个量子态，而线性算符则作用于这些向量以描述物理量的测量和系统的演化。. 3

海森堡绘景 Heisenberg's Picture. 7

球谐函数 .. 14

算符 在量子力学中，算符 (operator) 是作用在希尔伯特空间中的线性映射，用于描述物理量的测量和量子态的演化。常见的算符包括位置算符、动量算符和哈密顿算符等。算符通常表示为大写字母，如 A、B 等，并且可以通过对易关系来描述它们之间的相互作用。. 3

薛定谔绘景 Schrodinger's Picture. 7

量子力学 量子力学 (Quantum Mechanics) 是研究微观粒子行为和性质的物理学分支，是现代物理学体系的重要基石。. 3