

Quantum Mechanics

白塔

2019 年 10 月 1 日

目录

| | | |
|----------|-------------------------------|-----------|
| 1 | 早期量子现象 | 9 |
| 1.1 | 光电效应 | 9 |
| 1.2 | Compton 效应 | 9 |
| 1.3 | 氢原子光谱 | 9 |
| 1.4 | Franck-Hertz 实验 | 9 |
| 1.5 | Stem-Gerlach 实验 | 9 |
| 1.6 | Wien 辐射定律 | 10 |
| 1.7 | Rayleigh-Jeans 辐射定律 | 10 |
| 1.8 | Planck 辐射定律 | 10 |
| 2 | 波粒二象性 | 10 |
| 2.1 | De Broglie 波 | 10 |
| 2.2 | de Broglie 关系 | 10 |
| 2.3 | Young 双缝实验 | 11 |
| 2.4 | 物质波的衍射 | 11 |
| 2.5 | 波函数 | 11 |
| 2.6 | 波函数的统计解释 | 11 |
| 2.7 | Schrödinger 方程 | 11 |
| 2.8 | 连续性方程 | 11 |
| 2.9 | 叠加原理 | 12 |
| 2.10 | 自由粒子 | 12 |
| 2.11 | 波包 | 12 |
| 2.12 | 自由波包的时间演化 | 12 |

| | |
|------------------------|-----------|
| 3 力学量的表述 | 13 |
| 3.1 线性算符 | 13 |
| 3.2 厄米算符 | 13 |
| 3.3 位置算符 | 14 |
| 3.4 动量算符 | 14 |
| 3.5 动能算符 | 15 |
| 3.6 角动量算符 | 15 |
| 3.7 哈密顿算符 | 16 |
| 3.8 量子力学中的基本对易关系 | 16 |
| 3.9 正则量子化 | 17 |
| 3.10 Heisenberg 不确定性原理 | 17 |
| 3.11 能量-时间不确定性原理 | 18 |
| 3.12 厄米算符的本征值和本征函数 | 18 |
| 4 不含时标量势场中粒子的运动 | 19 |
| 4.1 空间变量与时间变量的分离 | 19 |
| 4.2 定态 | 19 |
| 4.3 定态的叠加 | 19 |
| 4.4 一维方势场 | 19 |
| 5 量子力学的数学工具 | 19 |
| 5.1 单粒子波函数空间 | 19 |
| 5.2 波函数空间的结构 | 19 |
| 5.3 标量积 | 19 |
| 5.4 离散正交归一基底 | 20 |
| 5.5 态空间 | 20 |
| 5.6 Dirac 符号 | 20 |
| 5.7 左矢与右矢 | 20 |
| 5.8 表象的定义 | 20 |
| 5.9 正交归一关系 | 20 |
| 5.10 封闭性关系 | 20 |
| 5.11 左矢的表示 | 21 |
| 5.12 右矢的表示 | 21 |
| 5.13 算符的表示 | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 5.14 表象变换 | 21 |
| 5.15 右矢分量的变换 | 21 |
| 5.16 左矢分量的变换 | 21 |
| 5.17 算符矩阵元的变换 | 21 |
| 5.18 可观测量 | 21 |
| 5.19 可观测量完全集 | 22 |
| 5.20 坐标 $\{ \mathbf{r}\rangle\}$ 表象与动量 $\{ \mathbf{p}\rangle\}$ 表象 | 22 |
| 5.21 Schwarz 不等式 | 23 |
| 5.22 么正算符 | 23 |
| 5.23 宇称算符 | 24 |
| 5.24 张量积的定义与性质 | 25 |
| 5.25 直积空间中的本征值方程 | 25 |
| 6 量子力学的假设 | 25 |
| 6.1 体系状态的描述 | 25 |
| 6.2 物理量的描述 | 25 |
| 6.3 物理量的测量 | 25 |
| 6.4 体系随时间的演化 | 26 |
| 6.5 量子化规则 | 26 |
| 6.6 测量过程 | 27 |
| 6.7 给定态中可观测量的平均值 | 27 |
| 6.8 方均根偏差 | 27 |
| 6.9 可观测量的相容性 | 27 |
| 6.10 叠加原理 | 27 |
| 6.11 概率守恒 | 27 |
| 6.12 概率幅与干涉效应 | 28 |
| 6.13 密度算符 | 29 |
| 6.14 时间演化算符 | 30 |
| 6.15 Schrödinger、Heisenberg、相互作用图像 | 31 |
| 6.16 规范不变性 | 31 |
| 6.17 Schrödinger 方程的传播子 | 31 |
| 6.18 不稳定能级 | 31 |
| 6.19 寿命 | 31 |
| 6.20 任意形状势阱中粒子的束缚态 | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 6.21 任意形状势阱或势垒中粒子的非束缚态 | 31 |
| 6.22 一维周期性结构中粒子的量子性质 | 31 |
| 7 自旋 1/2 与双能级体系 | 31 |
| 7.1 可观测量 S_z 与自旋态空间 | 31 |
| 7.2 其它自旋可观测量 | 31 |
| 7.3 各种自旋状态的实际制备 | 32 |
| 7.4 自旋测量 | 32 |
| 7.5 均匀磁场中自旋 1/2 的演化 | 32 |
| 7.6 耦合对双能级体系定态的影响 | 33 |
| 7.7 双能级体系在两个非扰动状态之间的振荡 | 34 |
| 7.8 Pauli 矩阵 | 34 |
| 7.9 矩阵的对角化 | 34 |
| 7.10 与双能级体系相联系的虚拟自旋 1/2 | 34 |
| 7.11 两个自旋 1/2 粒子的体系 | 34 |
| 7.12 自旋 1/2 密度矩阵 | 34 |
| 7.13 静磁场与旋转磁场中的自旋 1/2 粒子：磁共振 | 34 |
| 8 一维谐振子 | 34 |
| 8.1 谐振子在物理中的重要性 | 34 |
| 8.2 经典力学中的谐振子 | 34 |
| 8.3 量子力学哈密顿量的一般性质 | 34 |
| 8.4 能谱的确定 | 34 |
| 8.5 本征值的简并性 | 34 |
| 8.6 哈密顿量的本征态 | 34 |
| 8.7 与定态相联系的波函数 | 34 |
| 8.8 基态的性质 | 34 |
| 8.9 平均值的时间演化 | 34 |
| 8.10 位置表象中的定态研究 | 35 |
| 8.11 Hermite 多项式 | 35 |
| 8.12 用多项式方法求解谐振子的本征值方程 | 35 |
| 8.13 动量表象中的定态研究 | 35 |
| 8.14 三维各向同性谐振子 | 35 |
| 8.15 均匀电场中的带电谐振子 | 35 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 8.16 无限长耦合谐振子链的振动模 | 35 |
| 8.17 谐振子的准经典相干态 | 35 |
| 8.18 连续物理体系的振动模 | 35 |
| 8.19 处于有限温度下热力学平衡态的谐振子 | 35 |
| 9 量子力学中角动量的一般性质 | 35 |
| 9.1 定义与符号 | 36 |
| 9.2 J^2 与 J_z 的本征值 | 36 |
| 9.3 标准表象 $\{ k, j, m\rangle\}$ | 37 |
| 9.4 L^2 与 L_z 的本征值 | 40 |
| 9.5 球谐函数 | 40 |
| 9.6 角动量与转动 | 40 |
| 9.7 双原子分子的转动 | 40 |
| 9.8 二维谐振子在定态中的角动量 | 40 |
| 9.9 磁场中的带电粒子: Landau 能级 | 40 |
| 10 中心势场中的粒子氢原子 | 40 |
| 10.1 分离变量 | 40 |
| 10.2 中心势场中粒子的定态 | 40 |
| 10.3 经典力学中的质心运动与相对运动 | 40 |
| 10.4 量子力学中的分离变量 | 40 |
| 10.5 氢原子的 Bohr 模型 | 40 |
| 10.6 氢原子的量子理论 | 40 |
| 10.7 类氢体系 | 40 |
| 10.8 各向同性三维谐振子 | 40 |
| 10.9 与氢原子定态相联系的概率流 | 40 |
| 10.10 均匀磁场中的氢原子 | 40 |
| 10.11 顺磁性与抗磁性 | 40 |
| 10.12 Zeeman 效应 | 40 |
| 10.13 双原子分子的振动-转动能级 | 40 |
| 11 散射的量子理论 | 40 |
| 11.1 碰撞现象的重要性 | 40 |
| 11.2 势散射 | 40 |
| 11.3 散射截面的定义 | 40 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 11.4 稳定散射态的定义 | 40 |
| 11.5 利用概率流计算散射截面 | 40 |
| 11.6 散射积分方程 | 40 |
| 11.7 Born 近似 | 40 |
| 11.8 分波法原理 | 40 |
| 11.9 自由粒子的定态 | 40 |
| 11.10 势场中的分波 | 40 |
| 11.11 散射截面的相移表达式 | 40 |
| 11.12 自由粒子的具有确定角动量的定态 | 40 |
| 11.13 弹性散射截面 | 40 |
| 11.14 吸收截面 | 40 |
| 11.15 总截面 | 40 |
| 11.16 光学定理 | 40 |
| 11.17 Yukawa 势的 Born 近似 | 40 |
| 11.18 硬球上的低能散射 | 40 |
| 12 电子自旋 | 40 |
| 12.1 实验证据 | 40 |
| 12.2 量子描述: Pauli 理论的假设 | 40 |
| 12.3 角动量 $1/2$ 的特殊性质 | 40 |
| 12.4 可观测量与态矢量 | 40 |
| 12.5 物理测量概率的计算 | 40 |
| 12.6 自旋 $1/2$ 粒子的转动算符 | 40 |
| 13 角动量的合成 | 40 |
| 13.1 经典力学中的总角动量 | 40 |
| 13.2 量子力学中总角动量的重要性 | 40 |
| 13.3 两个自旋 $1/2$ 的合成 | 40 |
| 13.4 任意两个角动量的合成 | 40 |
| 13.5 角动量合成的例子 | 40 |
| 13.6 Clebsch-Gordan 系数 | 40 |
| 13.7 球谐函数的合成 | 40 |
| 13.8 Wigner-Eckart 定理 | 40 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 14 定态微扰理论 | 40 |
| 14.1 本征值方程的近似解 | 40 |
| 14.2 能量的一级修正 | 40 |
| 14.3 本征矢的一级修正 | 40 |
| 14.4 能量的二级修正 | 40 |
| 14.5 本征矢的二级修正 | 40 |
| 14.6 简并能级的微扰 | 40 |
| 14.7 van der Waals 力 | 40 |
| 14.8 体积效应：原子核的空间延展性对原子能级的影响 | 40 |
| 14.9 变分方法 | 40 |
| 14.10 固体中电子的能带：简单模型 | 40 |
| 14.11 化学键的简单例子：离子 | 40 |
| 15 氢原子的精细与超精细结构 | 40 |
| 15.1 精细结构哈密顿量 | 40 |
| 15.2 与质子自旋相关的磁相互作用：超精细哈密顿量 | 40 |
| 15.3 能级的精细结构 | 40 |
| 15.4 能级的超精细结构 | 40 |
| 15.5 基态超精细结构的 Zeeman 效应 | 40 |
| 15.6 氢原子的 Stark 效应 | 40 |
| 16 与时间有关问题的近似方法 | 40 |
| 16.1 表象中的 Schrödinger 方程 | 40 |
| 16.2 微扰方程 | 40 |
| 16.3 时刻体系的状态 | 40 |
| 16.4 跃迁概率 | 40 |
| 16.5 正弦微扰 | 40 |
| 16.6 态密度 | 40 |
| 16.7 Fermi 黄金规则 | 40 |
| 16.8 原子与电磁波的相互作用 | 40 |
| 16.9 共振微扰作用下体系在两离散态之间的振动 | 40 |
| 16.10 与连续终态共振耦合的离散态的衰变 | 40 |

| | |
|--------------------|-----------|
| 17 全同粒子体系 | 40 |
| 17.1 全同粒子的定义 | 40 |
| 17.2 经典力学中的全同粒子 | 40 |
| 17.3 量子力学中的全同粒子 | 40 |
| 17.4 两粒子体系 | 40 |
| 17.5 任意数目粒子体系 | 40 |
| 17.6 对称化假设 | 40 |
| 17.7 交换简便的消除 | 40 |
| 17.8 物理右矢的构造 | 40 |
| 17.9 其它假设的应用 | 40 |
| 17.10 Pauli 不相容原理 | 40 |
| 17.11 独立全同粒子体系的基态 | 40 |
| 17.12 量子统计 | 40 |
| 17.13 直接与交换过程之间的干涉 | 40 |
| 17.14 可忽略对称化假设的情形 | 40 |
| 17.15 多电子原子 | 40 |
| 17.16 电子结构 | 40 |
| 17.17 氦原子的能级 | 40 |
| 17.18 电子气的物理性质 | 40 |
| 17.19 在固体上的应用 | 40 |

1 早期量子现象

1.1 光电效应

爱因斯坦的光子概念: 一束光由小的能量波包或称为光子组成。
光子的能量和动量: $E = h\nu; p = h/\lambda$.

1.2 Compton 效应

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\phi) = \frac{2h}{m_e c} \sin^2(\phi/2)$$

1.3 氢原子光谱

Rydberg formula:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), n > m = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

氢原子的前六个光谱系: Lyman、Balmer、Paschen、Brackett、Pfund、Humphreys 系。
Ritz 组合原理: 对于一个给定的原子, 如果在两个波数处存在谱线, 那么通常在两个波数之和处存在另一条谱线。

从氢原子的光谱推断出它的能级: $E_n = -\frac{R_H hc}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

波尔的假设: 定态, 量子化条件, 量子跃迁。

玻尔理论中氢原子的能级::

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_0}, n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Bohr-Sommerfeld 量子化条件:

$$\oint_E dq_j p_j = n_j h, n_j = 1, 2, \dots, j = 1, 2, \dots, d$$

1.4 Franck-Hertz 实验

弗兰克-赫兹实验: 汞原子中离散能级 (能量量子化) 的存在。

1.5 Stern-Gerlach 实验

斯特恩-格拉赫实验: 角动量空间方向的量子化。

1.6 Wien 辐射定律

谐振子模型 + Maxwell 分布 = Wien 辐射定律

$$E_{\lambda}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda k_B T}$$

1.7 Rayleigh-Jeans 辐射定律

考虑空腔中的驻波, 能量均分定理, 将每个驻波看做谐振子可得.

$$E_{\lambda}(T) = \frac{2\pi c k_B T}{\lambda^4}$$

1.8 Planck 辐射定律

使用内插法得到.

物理解释为频率为 $nh\nu$ 的谐振子不断辐射电磁波.

普朗克量子假设: 频率为 ν 的谐振子的能量可以取其 n 倍值: $0, h\nu, 2h\nu \dots$.

普朗克黑体辐射定律: $E_{\lambda}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}$.

量子力学生日: December 14, 1900.

2 波粒二象性

2.1 De Broglie 波

De Broglie 假说: 和光子一样, 物质微粒也具有波动性.

2.2 de Broglie 关系

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$p = \hbar k$$

de Broglie 色散关系

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

2.3 Young 双缝实验

杨氏实验表明测量会对体系产生根本的扰动.

2.4 物质波的衍射

宏观中不考虑粒子的波动性是因为其波长太小, 本质是普朗克常量 h 太小.

2.5 波函数

波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 满足的条件:

1. 平方可积, 归一性条件

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

2. 任意次可微

对于不收敛的波函数, 例如 $\psi(r, t) = e^{i(kr - \omega t)}$, 可以将其归一化到 δ 函数.

2.6 波函数的统计解释

2.7 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

或写作

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

2.8 连续性方程

定义 2.1: 概率流

$$\mathbf{J} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\Psi^* \nabla \Psi)$$

在其上可写出量子力学中的连续性方程

定理 2.1: 连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

2.9 叠加原理

由于 Schrödinger 方程对 ψ 是线性的, 叠加原理成立, 再加上概率幅的解释, 就能给出波动型的结果.

2.10 自由粒子

若粒子在空间各点 $V = C$, 则粒子未受力的作用, 我们说它是自由的. 自由粒子的波函数为

$$e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega(k)t]}, \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

的线性叠加.

2.11 波包

一维波包:

$$\psi(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k g(k) e^{i[k \cdot r - \omega(k)t]}$$

三维波包:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{i[kx - \omega(k)t]}$$

2.12 自由波包的时间演化

相速度 (波包扩散的速度)

$$v_p(k) = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$$

群速度

$$v_g(k_0) = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

若 ω 与 k 是线性关系, 则 $v_p = v_g$. 对于一个自由粒子, 其动量守恒, 即动量空间各分量只有相位变化

$$g(k, t) = g(k, 0) e^{i\omega(k)t}$$

3 力学量的表述

3.1 线性算符

定义 3.1: 线性算符 \hat{A}

$$\begin{cases} |\psi'\rangle = A|\psi\rangle \\ A[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle \end{cases}$$

3.2 厄米算符

定义 3.2: 厄米算符 A^\dagger

$$\begin{aligned} \int (\hat{A}\psi)^* \phi \, d^3r &= \int \psi^* \hat{A}^\dagger \phi \, d^3r \\ |\psi'\rangle = A|\psi\rangle &\iff \langle\psi|' = \langle\psi|A^\dagger \end{aligned}$$

通常算符都是厄米的, 但当非相对论量子力学描述粒子产生湮灭时, 会出现非厄米算符 (例如 HW1 中的虚部势能).

厄米算符的平均值是实数.

推论:

性质 3.1: 厄米算符

1. $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$
2. 厄米算符 A 的本征值都是实数.
3. A 向左作用: 当 $\langle\varphi|$ 是 A 的本征矢, 对于任意 $|\psi\rangle$ 均有

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = \lambda_\psi \langle\psi|\varphi\rangle$$

4. 厄米算符两个互异本征值的本征矢互相正交.

5. 一些计算性质

$$\langle \psi | A^\dagger | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^*$$

$$\langle A \psi | = \langle \psi | A^\dagger$$

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle$$

$$(|u\rangle \langle v|)^\dagger = |v\rangle \langle u|$$

可观测量的定义: 线性厄米算符.

3.3 位置算符

在实空间 (坐标表象) 中, $\hat{r} = r$. 对应本征值 r' 的本征函数是 $\psi_{r'}(r) = \delta(r - r')$.

3.4 动量算符

实空间中动量算符的表示为 $\hat{p} = -i\hbar \nabla$. 动量的各个分量可对易, 因此是一个 C-vector. 对应 p 的本征函数为 $\psi_p(r) = C e^{ip \cdot r / \hbar}$. 这个函数无法用通常的方法归一化, 通常使用下面两种方法归一化:

1. δ 函数归一化

也即使得

$$\int |\psi_p(r)|^2 d^3r = \delta^3(r - r_0)$$

此时结果为

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$$

2. 箱归一化

此时利用周期性边界条件, 采用类似 MD 中 cell 的处理方法, 结果为

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$$

箱归一化后, 利用周期性边界条件, 动量变为离散的分立值 $p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i$; $i = x, y, z$; $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. 能量变为 $E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

现计算能量小于 E_0 的态的数量:

$$N(E_0) = \sum_{E < E_0} 1$$

用积分表达式近似, 定义 $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$. 即可得:

$$N(E_0) = \int_0^{\sqrt{mL^2 E_0 / 2\pi^2 \hbar}} dn n^2 \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{mE}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2}$$

再定义态密度 $g(E)$

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN(E)}{dE} = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

注意到, 对于自由粒子, 此时

$$g(E) \propto \sqrt{E}$$

3.5 动能算符

3.6 角动量算符

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

由于 L 各分量不对易导致自身的叉乘不为零:

$$\hat{L} \times \hat{L} = -\hbar \hat{L}$$

但其平方与任意分量可对易:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0$$

定义 3.3: 阶梯算符

$$L_+ = L_x + iL_y, \text{ 升算符}$$

$$L_- = L_x - iL_y, \text{ 降算符}$$

并有对易关系

$$\begin{aligned}[L_+, L_-] &= 2\hbar L_z \\ [L_+, L_z] &= -\hbar L_+ \\ [L_-, L_z] &= \hbar L_+ \\ [L^2, L_{\pm}] &= 0\end{aligned}$$

3.7 哈密顿算符

3.8 量子力学中的基本对易关系

定义 3.4: 对易子 (对易关系)

$$[A, B] = AB - BA$$

这本质上是一个 Lie product.

定义 3.5: 反对易子

$$\{A, B\} = AB + BA, \text{ or write as } [A, B]_+$$

对于产生湮灭算符, 若某粒子满足 $[a_+, a_-] = 0$, 称其为玻色子, 若某粒子满足 $\{a_+, a_-\} = 0$, 称其为费米子.

定义 3.6: 基本对易关系

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

证明:

1. $x\hat{p}_x\psi(r) = -i\hbar x \frac{\partial\psi(r)}{\partial x}$
2. $\hat{p}_x x\psi(r) = -i\hbar\psi(r) - i\hbar x \frac{\partial\psi(r)}{\partial x}$
3. 1 - 2 可得 $[x, \hat{p}_x]\psi(r) = i\hbar\psi(r) \implies [x, \hat{p}_x] = i\hbar$.

对易子计算规则:

$$[A, A] = 0$$

$$[A \pm B, C] = [A, C] \pm [B, C]$$

$$[A, B \pm C] = [A, B] \pm [A, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$$

$$\text{Jacobi identity : } [A, [B, C]] +$$

$$[B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$$

定义 C 为 $[A, B] = iC$. 则 C 为厄米算符.

3.9 正则量子化

正则量子化可以把经典体系量子化, 其操作为

1. 将需要量子化的量用正则变量 x_i, p_i 表示.
2. 将经典的 x_i, p_i 对称化后用算符替代.

由于其操作方法的原因, 没有经典对应的量, 例如自旋, 无法使用该手段量子化.

3.10 Heisenberg 不确定性原理

令 $I(\lambda) = ((\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi, (\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi) \geq 0$, 可以写出

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= ((\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi, (\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi) \\ &= (\psi, (\lambda\Delta A - i\Delta B)^\dagger (\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi) \\ &= (\psi, (\lambda\Delta A + i\Delta B)(\lambda\Delta A - i\Delta B)\psi) \\ &= (\psi, \{\lambda^2(\Delta A)^2 - i\lambda[\Delta A, \Delta B] + (\Delta B)^2\}\psi) \\ &= (\psi, \{\lambda^2(\Delta A)^2 + \lambda C + (\Delta B)^2\}\psi) \\ &= \lambda^2\langle(\Delta A)^2\rangle + \lambda\langle C\rangle + \langle(\Delta B)^2\rangle \geq 0 \end{aligned}$$

配方:

$$I(\lambda) = (\Delta A)^2 \left[\lambda + \frac{\langle C \rangle}{2(\Delta A)^2} \right]^2 + (\Delta B)^2 - \frac{\langle C \rangle^2}{4(\Delta A)^2}$$

其最小值为

$$\min I(\lambda) = (\Delta B)^2 - \frac{\langle C \rangle}{4(\Delta A)^2} \geq 0$$

因此有

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

3.11 能量-时间不确定性原理

3.12 厄米算符的本征值和本征函数

性质 3.2: 厄米算符的本征值三大基本性质

1. 厄米算符的本征值是实的: $\lambda_n^* = \lambda_n$.

Proof:

$$(a) \quad (\hat{A}\psi_n, \psi_n) = (\lambda_n \psi_n, \psi_n) = \lambda_n^* (\psi_n, \psi_n)$$

$$(b) \quad (\hat{A}\psi_n, \psi_n) = (\psi_n, \hat{A}\psi_n) = (\psi_n, \lambda_n \psi_n) = \lambda_n (\psi_n, \psi_n)$$

$$(c) \quad \lambda_n^* (\psi_n, \psi_n) = \lambda_n (\psi_n, \psi_n)$$

2. 厄米算符不同本征值的本征函数是正交的 $(\psi_n, \psi_{n'}) = 0$ for $\lambda_n \neq \lambda_{n'}$.

Proof:

$$(a) \quad \hat{A}\psi_{n'} = \lambda_{n'} \psi_{n'}$$

$$(b) \quad (\hat{A}\psi_n, \psi_{n'}) = \lambda_n (\psi_n, \psi_{n'})$$

$$(c) \quad (\psi_n, \hat{A}\psi_{n'}) = \lambda_{n'} (\psi_n, \psi_{n'})$$

$$(d) \quad \implies \lambda_n (\psi_n, \psi_{n'}) = \lambda_{n'} (\psi_n, \psi_{n'})$$

$$(e) \quad \text{here we have } (\psi_n, \psi_{n'}) \neq 0 \iff \lambda_n = \lambda_{n'}$$

3. 厄米算符的本征函数构成希尔伯特空间的一个完全集, 因此任意态可以写作 ψ_n 的线性叠加.

厄米算符的本征函数完备性的表示: (对本征值求和)

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} (\psi_n, \psi) \psi_n(x)$$

4 不含时标量势场中粒子的运动

4.1 空间变量与时间变量的分离

4.2 定态

4.3 定态的叠加

4.4 一维方势场

5 量子力学的数学工具

5.1 单粒子波函数空间

L^2 为所有平方可积函数的集合, 称由 L^2 中充分正规函数 (归一化, 可微等) 构成的波函数集合 (空间) 为 \mathcal{F} .

5.2 波函数空间的结构

\mathcal{F} 是一个矢量空间.

5.3 标量积

定义内积

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^*(r) \psi(r) d^3r$$

内积与第二个因子线性, 与第一个因子反线性:

$$\begin{cases} (\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^* \\ (\varphi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \psi_2) \\ (\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \psi) \end{cases}$$

5.4 离散正交归一基底

正交归一基定义:

设可列函数集合 $\{u_i(r)\} \in \mathcal{F}$, 当

$$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$$

且任意函数 $\psi(r) \in \mathcal{F}$ 可按 $u_i(r)$ 展开

$$\psi(r) = \sum c_i u_i(r), \quad c_i = (u_i, \psi)$$

则 $\{u_i(r)\}$ 是一个正交归一基.

5.5 态空间

5.6 Dirac 符号

5.7 左矢与右矢

5.8 表象的定义

5.9 正交归一关系

5.10 封闭性关系

$$\begin{cases} P_{u_i} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| & = \mathbb{1} \\ P_{w_a} = \int |w_a\rangle\langle w_a| da & = \mathbb{1} \end{cases}$$

其含义为将任意 $|\psi\rangle$ 向空间的基投影, 得到其自身.

5.11 左矢的表示

5.12 右矢的表示

5.13 算符的表示

5.14 表象变换

变换基 $|u_i\rangle \rightarrow |t_k\rangle$ 的变换矩阵为

$$S_{ik} = \langle u_i | t_k \rangle$$

$$(S^\dagger)_{ki} = (S_{ik})^*$$

5.15 右矢分量的变换

由右矢在旧基中的分量得到新基中的分量:

$$\langle t_k | \psi \rangle = \sum_i S_{ki}^\dagger \langle u_i | \psi \rangle$$

5.16 左矢分量的变换

由右矢在旧基中的分量得到新基中的分量:

$$\langle \psi | t_k \rangle = \sum_i \langle \psi | u_i \rangle S_{ik}$$

5.17 算符矩阵元的变换

$$\langle t_k | A | t_l \rangle = \sum_{i,j} \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | t_l \rangle$$

或写作

$$A_{kl} = \sum_{i,j} S_{ki}^\dagger A_{ij} S_{jl}$$

5.18 可观测量

可观察量用观察算符描述. 一个厄米算符 A 的互异本征值是正交的, 通过选择, 总可以让每一个相同本征值的子空间的各个本征矢也是正交的.

按定义, 如果本征矢的厄米算符 A 的正交归一系构成一个基, 则厄米算符 A 构成一个观察算符. 构成基可用封闭性关系式描述.

5.19 可观测量完全集

定理 5.1: 定理 I

如果两个算符 A 和 B 是对易的, 且 $|\psi\rangle$ 是 A 的一个本征矢, 则 $B|\psi\rangle$ 也是 A 的本征矢, 即 A 的本征子空间在 B 的作用下不变.

定理 5.2: 定理 II

如果两个观察算符 A, B 是对易的, 且 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ 是 A 的不同本征值的两个本征矢, 那么 $\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle = 0$.

定理 5.3: 定理 III(基本定理)

如果两个观察算符 A, B 是对易的, 则 A, B 的共同本征矢构成态空间的一个正交归一基.

ECOC

若 A, B, \dots 的共同本征矢构成一个正交归一基, 则 A, B, \dots 构成一个 ECOC. 此时, 1. A, B, \dots 是两两对易的. 2. 给出了全体 A, B, \dots 的本征值的一个数组, 便足以决定唯一的共同本征矢. 两个典型的 ECOC: $\{X, Y, Z\}$, $\{P_x, P_y, P_z\}$, $\{X, P_y, P_z\}$.

5.20 坐标 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象与动量 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 表象

引入两个特殊的基:

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

利用封闭性关系式, 可以计算得到

$$\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_0)$$

$$\langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p}_0)$$

变换表象 $\{|\mathbf{r}\rangle\} \rightarrow \{|\mathbf{p}\rangle\}$ 需要用到下面的数:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^* = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

在 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 表象中,

$$\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

对两个表象的各个分量:

$$\begin{aligned} [X, P_x] &= i\hbar \\ [X, Y] &= 0 \\ [P_x, P_y] &= 0 \end{aligned} \quad (5.20.1)$$

右矢 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 是算符 X, Y, Z 的本征右矢, 对于动量同理.

5.21 Schwarz 不等式

对于态空间 \mathcal{E} 中的任意右矢,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \text{实数} \geq 0$$

这可以导出施瓦兹不等式:

$$|\langle\psi_1|\psi_2\rangle|^2 \leq \langle\psi_1|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\psi_2\rangle$$

5.22 么正算符

定义 5.1: 么正算符

$$U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1}$$

和 U 相联系的么正变换可以保持 \mathcal{E} 空间中的内积不变. 即

$$\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle = \langle\psi_1|U^\dagger U|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle$$

若 A 是厄米算符, 则 e^{iA} 是么正算符.

两个么正算符的乘积也是么正的.

算符 U 为么正的充分必要条件: U 将 \mathcal{E} 中的正交归一基变为另一正交归一基.

么正矩阵: 一行元素与另一列的对应元素的共轭复数的乘积之和为 0.

么正算符的本征值模为 1, 且互异本征值的两个本征矢是正交的.

算符的么正变换: 定义 A 的变换 \tilde{A} 是这样一个算符: 它在基 $\{|\tilde{v}_i\rangle\}$ 的矩阵元与 A 在 $\{|v_i\rangle\}$ 的矩阵元对应. 即

$$\langle\tilde{v}_i|\tilde{A}|\tilde{v}_j\rangle = \langle v_i|A|v_j\rangle$$

则

$$\begin{aligned}\tilde{A} &= UAU^\dagger \\ (\tilde{A})^\dagger &= \tilde{A}^\dagger \\ (\tilde{A})^n &= \tilde{A}^n \\ \tilde{F}(A) &= F(\tilde{A})\end{aligned}$$

5.23 宇称算符

定义 5.2: 宇称算符

$$\begin{aligned}\Pi|\mathbf{r}\rangle &= |-\mathbf{r}\rangle \\ \langle\mathbf{r}|\Pi|\psi\rangle &= \psi(-\mathbf{r})\end{aligned}$$

宇称算符下描述的体系是关于原点与原体系对应的体系. 宇称算符是一个么正算符

性质 5.1: 宇称算符

$$\Pi = \Pi^{-1} = \Pi^\dagger$$

Π 的本征值只能为 ± 1 , 这两个本征值是简并的. 属于 1 的本征矢是偶性本征矢, 属于 -1 的本征矢是奇性本征矢.

利用算符

$$\begin{aligned}P_+ &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \Pi) \\ P_- &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - \Pi)\end{aligned}$$

可以将任意 $|\psi\rangle$ 分解为分别属于偶性 (+) 和奇性 (-) 的本征矢.

将任意算符做变换

$$\tilde{B} = \Pi B \Pi$$

若 $\tilde{B} = B$, 则 B 为偶算符, B_+ 与 Π 对易, 若 $\tilde{B} = -B$, 则 B 为奇算符, B_- 与 Π 反对易.

性质 5.2: 奇性算符

一个偶算符在宇称相反的矢量之间的矩阵元为零: $\langle\varphi|B_+|\psi\rangle = 0$.

一个奇算符在宇称相同的矢量之间的矩阵元为零: $\langle\varphi'|B_-|\psi'\rangle = 0$.

特别地, 当 $|\psi\rangle$ 具有确定的宇称, $\langle\psi|B_-|\psi\rangle = 0$.

例子:

1. R 是奇算符.
2. P 是奇算符.
3. Π 是偶算符.

5.24 张量积的定义与性质

5.25 直积空间中的本征值方程

6 量子力学的假设

6.1 体系状态的描述

第一个假定: 在确定的时刻 t_0 , 一个物理体系的态由态空间 \mathcal{E} 中一个特定的右矢来确定.

6.2 物理量的描述

第二个假定: 每一个可以测量的物理量 \mathcal{A} 都可以用在 \mathcal{E} 空间中起作用的一个算符 A 来描述, 这个算符是一个观察算符.

6.3 物理量的测量

第三个假定: 每次测量物理量 \mathcal{A} , 可能得到的结果只能是对应的观察算符 A 的本征值之一. 第四个假定

1. 非简并的离散谱的情况: 若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中, 则测量物理量 \mathcal{A} 得到的结果为对应观察算符 A 的非简并本征值 a_n 的概率 $\mathcal{P}(a_n)$ 是:

$$\mathcal{P}(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$$

2. 离散谱的情况: 若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中, 则测量物理量 \mathcal{A} 得到的结果为对应观察算符 A 的本征值 a_n 的概率 $\mathcal{P}(a_n)$ 是:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

3. 非简并连续谱的情况: 测量已处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 的物理量 \mathcal{A} 时, 得到介于 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之间的结果的概率 $d\mathcal{P}(\alpha)$ 是

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

重要后果:

互为比例的两个态矢量表示同一个物理状态, 总的相位因子对于物理预言没有影响, 但展开式中各项系数的相对相位则是影响的

第五个假定: 如果对于处在 $|\psi\rangle$ 态的体系测量物理量 \mathcal{A} 得到的结果是 a_n , 则刚测量之后体系的态是 $|\psi\rangle$ 在属于 a_n 的本征子空间上的归一化投影 $\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$.

6.4 体系随时间的演化

第六个假定: 态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演变遵从 Schrödinger 方程.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

6.5 量子化规则

规则的陈述:

首先考虑处在标量势场中的一个无自旋粒子构成的体系, 这时, 我们有下述规则

与粒子位置 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 相联系的是观察算符 $\mathbf{R}(X, Y, Z)$.

与粒子动量 $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ 相联系的是观察算符 $\mathbf{P}(P_x, P_y, P_z)$.

任意一个物理量 \mathcal{A} 都可以表示为 \mathbf{r}, \mathbf{p} 的函数 $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. 要得到观察算符 A , 将 \mathbf{r}, \mathbf{p} 替换为 \mathbf{R}, \mathbf{P} 即可:

$$A(t) = \mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

6.6 测量过程

6.7 给定态中可观测量的平均值

定义 6.1: 平均值

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

在实际计算中通常要在一个确定的表象中计算, 例如:

$$\langle x \rangle_\psi = \langle \psi | X | \psi \rangle = \int d^3r \psi^*(r) x \psi(r)$$

6.8 方均根偏差

方均根偏差 ΔA 的定义是:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

可以得到不确定度关系式:

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

6.9 可观测量的相容性

考虑两个对易的观察算符 A, B , 存在一个由 A, B 的共同本征右矢构成的基 $|a_n, b_p, i\rangle$, 对于这样一个态, 测量 A 一定得到 a_n 而测量 B 一定得到 b_p , 像 A, B 这样可以同时完全确定的可观察量叫做相容的可观察量.

如果两个可观察量是相容的, 那么测量顺序是无关紧要的. 而两个不相容的可观察量是不能同时测量的, 且第二次测量会使第一次测量所得信息失去.

6.10 叠加原理

由于 Schrödinger 方程的解是线性齐次的, 因此它的解是可以线性叠加的.

6.11 概率守恒

1. 态矢量的模方保持为常数.
2. 局域守恒: 概率密度和概率流

保守体系的情况

在保守体系中, H 不依赖于时间, 这种情况的重要后果就是能量守恒, 或者说体系的总能量是一个运动常量. 此时我们可以把任意态 $|\psi(t)\rangle$ 按全体本征矢 $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ 展开:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t) |\varphi_{n,\tau}\rangle$$

再由 Schrödinger 方程可以得到

$$c_{n,\tau}(t) = c_{n,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$$

即

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad (6.11.1)$$

6.12 概率幅与干涉效应

概率幅的概念

1. 量子理论中概率型预言均得自概率幅, 计算时要取它模的平方.
2. 在一个确定的实验中, 如果没有进行中间状态的测量, 那么我们绝不能根据中间测量可能得到的各种结果的概率, 而应根据它们的概率幅来分析问题.
3. 一个物理体系的态可以线性叠加, 这意味着一个概率幅往往表现为若干部分幅之和. 因而对应的概率等于若干项之和的模的平方, 而且那些部分幅是彼此相干的.

要计算一个末态的概率, 必须:

将对应同一末态的诸概率幅相加, 然后将对应于正交末态的诸概率相加.

6.13 密度算符

定义 6.2: 纯态

当体系的态是完全确定的, 这是我们说体系处于纯态, 此时用态矢量 $|\psi\rangle$ 或在态空间起作用的密度算符描述体系是完全等价的.

引入密度算符, 其定义是:

定义 6.3: 密度算符

$$\rho(t) = |\psi\rangle\langle\psi|$$

在基 $|u\rangle$ 中, 密度算符是用一个矩阵描述的, 称为密度矩阵, 它的矩阵元是

$$\rho_{pn}(t) = c_n^*(t)c_p(t)$$

使用概率算符, 概率守恒变为

$$\text{Tr}\rho(t) = 1$$

可观察量的平均值变为

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}\{A\rho(t)\} = \text{Tr}\{\rho(t)A\}$$

Schrödinger 方程变为

$$i\hbar \frac{d}{dt}\rho(t) = [H(t), \rho(t)]$$

在纯态下, 描述同一物理状态的两个态矢量 $|\psi(t)\rangle, e^{i\theta}|\psi(t)\rangle$ 对应着同一个密度算符, 可以避免相位因子带来的麻烦, 且上面各式对密度算符是线性的. 最后, 列出密度算符的一些其他性质:

性质 6.1: 密度算符

$$\rho^\dagger(t) = \rho(t)$$

$$\rho^2(t) = \rho(t)$$

$$\text{Tr}\rho^2(t) = 1$$

后面两式来源于 $\rho(t)$ 是投影算符这一事实, 这两式只在纯态成立.

统计混合态

密度算符的定义考虑这样一个体系, 与它有关的概率可以在满足概率和为一的条件下任意取值, 假设态矢量为 $|\psi\rangle$, 则概率为

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \langle\psi_k|P_n|\psi\rangle$$

要得到所求的概率 $\mathcal{P}(a_n)$, 则要以 p_k 为权重去乘 $\mathcal{P}_k(a_n)$, 再对 k 相加

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k \mathcal{P}_k(a_n) = \text{Tr}\{p_k \rho_k\}$$

6.14 时间演化算符

定义 6.4: 体系的演变算符

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

首先有

$$U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$$

且

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0)$$

有了上述两式即可完全确定 $U(t, t_0)$, 此外, 函数还具有性质

性质 6.2: 演变算符

$$U(t_n, t_1) = U(t_n, t_{n-1})U(t_{n-1}, t_{n-2}) \cdots U(t_2, t_1)$$

$$U(t', t) = U(t, t')$$

无穷小演变算符为

$$U(t + dt, t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt$$

若体系为保守系, H 与时间无关

$$U(t, t_0) = e^{iH(t-t_0)/\hbar}$$

6.15 Schrödinger、Heisenberg、相互作用图像

6.16 规范不变性

6.17 Schrödinger 方程的传播子

6.18 不稳定能级

6.19 寿命

6.20 任意形状势阱中粒子的束缚态

6.21 任意形状势阱或势垒中粒子的非束缚态

6.22 一维周期性结构中粒子的量子性质

7 自旋 1/2 与双能级体系

7.1 可观测量 S_z 与自旋态空间

根据施特恩-格拉赫实验结果观察到的两个斑点, 我们要为银原子的 \mathcal{S}_z 联系上一个观察算符 S_z , 且具有两个相反的本征值 $\pm\frac{1}{2}$. 这两个本征值应该是非简并的, 用 $|+\rangle, |-\rangle$ 表示对应的正交归一矢, 即

$$\begin{cases} S_z|+\rangle = +\frac{\hbar}{2}|+\rangle \\ S_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle \end{cases}$$

因此, S_z 本身可以构成一个 ECOC. 空间中的任意 $|\psi\rangle$ 可以表示为

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

表示 S_z 的矩阵显然是对角的 (因为在自身的表象中), 可以写作

$$(S_z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

7.2 其它自旋可观测量

在以 $|+\rangle, |-\rangle$ 构成的基中,

$$(S_x) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(S_y) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

在极角为 θ, φ 的单位矢 \mathbf{u} 的方向上

$$(S_u) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

S_x, S_y, S_u 的本征矢 $|\pm\rangle_x, |\pm\rangle_y, |\pm\rangle_u$ 可以展开为

$$\begin{aligned} |\pm\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle \pm |-\rangle] \\ |\pm\rangle_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle \pm i|-\rangle] \\ \begin{cases} |+\rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle \\ |-\rangle_u = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

7.3 各种自旋状态的实际制备

7.4 自旋测量

7.5 均匀磁场中自旋 1/2 的演化

现在考虑一个在均匀磁场 \mathbf{B}_0 中的银原子, 取 \mathbf{B}_0 的方向为 z 轴, 假设在 $t = 0$ 时, 粒子的态是

$$|\psi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle$$

该态在极角为 θ, φ 的单位矢 \mathbf{u} 的方向上, 利用6.11.1式可以得到

$$|\psi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} e^{-iE_+ t/\hbar} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} e^{-iE_- t/\hbar} |-\rangle$$

再利用

$$\begin{cases} E_+ = +\frac{\hbar\omega_0}{2} |+\rangle \\ E_- = -\frac{\hbar\omega_0}{2} |-\rangle \end{cases}$$

可以写作

$$|\psi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi+\omega_0 t)/2} |-\rangle$$

由此可见, 磁场 B_0 的存在就是使 \mathbf{u} 以正比于磁场大小的角速度 ω_0 绕 Oz 轴旋转, 这个现象叫做拉莫尔进动.

7.6 耦合对双能级体系定态的影响

考虑一个二维的态空间 (像自旋这样), 我们选择 H_0 的分别属于 E_1, E_2 的两个态 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ 做基.

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle$$

$$H_0|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle$$

假设考虑一个外界微扰或体系内部的相互作用, 则哈密顿算符变为

$$H = H_0 + W$$

H_0 通常叫做未微扰的哈密顿算符, W 叫做微扰或耦合, 假定 W 不依赖与时间, 由一个厄米矩阵表示

$$(W) = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix}, \quad W_{12} = W_{21}^*$$

耦合后, φ_1, φ_2 不再 H 的本征态, 因而不再是定态. 此时我们可以将 H 写作

$$(H) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}$$

7.7 双能级体系在两个非扰动状态之间的振荡

7.8 Pauli 矩阵

7.9 矩阵的对角化

7.10 与双能级体系相联系的虚拟自旋 $1/2$ 7.11 两个自旋 $1/2$ 粒子的体系7.12 自旋 $1/2$ 密度矩阵7.13 静磁场与旋转磁场中的自旋 $1/2$ 粒子：磁共振

8 一维谐振子

8.1 谐振子在物理中的重要性

8.2 经典力学中的谐振子

8.3 量子力学哈密顿量的一般性质

8.4 能谱的确定

8.5 本征值的简并性

8.6 哈密顿量的本征态

8.7 与定态相联系的波函数

8.8 基态的性质

8.9 平均值的时间演化

8.10 位置表象中的定态研究

8.11 Hermite 多项式

8.12 用多项式方法求解谐振子的本征值方程

8.13 动量表象中的定态研究

8.14 三维各向同性谐振子

8.15 均匀电场中的带电谐振子

8.16 无限长耦合谐振子链的振动模

8.17 谐振子的准经典相干态

8.18 连续物理体系的振动模

8.19 处于有限温度下热力学平衡态的谐振子

9 量子力学中角动量的一般性质

如果被研究的体系是有力场中的一个质点, 那么角动量 L 的各个分量都将是运动常量, 因此它们可以和描述有心势场 $V(r)$ 中的粒子的 H 对易, 这个重要性质使其在量子力学中非常重要. 定义有经典类比的一切角动量为轨道角动量 \mathbf{L} . 属于基本粒子的一切内禀角动量称为自旋角动量 \mathbf{S} , 而二者之和为总角动量 \mathbf{J} . 根据正则对易关系式5.20.1, 可以写出

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$$

并得到关系式

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y \end{aligned} \tag{9.0.1}$$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}] = 0 \quad (9.0.2)$$

量子力学中的角动量理论完全建立在对易关系式9.0.1, 9.0.2的基础上, 这些关系式意味着角动量的三个分量不能同时测量, 但是分量和角动量的大小可以同时测量, 同时可以和 H 同时测量. 因此, H, J^2, J_z 构成一个 ECOC. 我们通常去寻找 H 的本征矢中属于 J^2 和 J_z 的共同本征矢的集合.

9.1 定义与符号

为方便, 引入以下非厄米伴随算符:

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y \\ J_- &= J_x - iJ_y \end{aligned}$$

满足对易关系

$$\begin{aligned} [J_z, J_+] &= \hbar J_+ \\ [J_z, J_-] &= -\hbar J_- \\ [J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \\ [J^2, J_+] &= [J^2, J_-] = [J^2, J_z] = 0 \end{aligned}$$

且有

$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

将 J^2, J_z 写作:

$$\begin{aligned} J^2 &= j(j+1)\hbar^2 \\ J_z &= m\hbar \end{aligned}$$

为了构成一个 ECOC, 我们还需要除了 j, m 的另一个指标, 记做 k .

9.2 J^2 与 J_z 的本征值

如果 $j(j+1)\hbar$ 与 $m\hbar$ 是 J^2 与 J_z 对应同一本征矢 $|k, j, m\rangle$ 的本征值, 则满足

$$-j \leq m \leq j$$

同时,

若 $m = -j$, 则 $J_-|k, j, -j\rangle = 0$.

若 $m > -j$, 则 $J_-|k, j, m\rangle$ 是一个 J^2 与 J_z 的非零本征矢, 属于本征值 $j(j+1)\hbar^2$ 与 $(m-1)\hbar$.

若 $m = j$, 则 $J_+|k, j, j\rangle = 0$.

若 $m < j$, 则 $J_+|k, j, m\rangle$ 是一个 J^2 与 J_z 的非零本征矢, 属于本征值 $j(j+1)\hbar^2$ 与 $(m+1)\hbar$.

我们可将已知结果归纳如下

假设 \mathbf{J} 是满足对易关系9.0.1的任意角动量, 如果 $j(j+1)\hbar^2$ 与 $m\hbar$ 表示 \mathbf{J}^2 与 J_z 的值, 那么:

1. j 只能取正整数, 半整数或零, 即 $0, 1/2, 1, 1/3, \dots$, 这些只是可能值, 并不是对于一切角动量而言所有值都会出现.
2. 对于 j 的一个固定值, m 的可能值只有 $(2j+1)$ 个, $:-j, -j+1, \dots, j-1, j$, 因此, 若 j 是半整数, m 也是半整数. 在 m 的这些值中, 只要有一个出现, 其他的值也会出现.

9.3 标准表象 $\{|k, j, m\rangle\}$

基右矢

取 $k = 1, 2, \dots, g(j)$ 作为表征状态的除了 j, m 的第三个量. 可以看到 $g(j)$ 即 k 的维度与 m 无关. k 不相同的两个状态正交. 可以证明

$$|k, j, m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}} J_+ |k, j, m\rangle$$

$$|k, j, m-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}} J_- |k, j, m\rangle$$

下表粗略地表示了 k 的构建过程

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c}
 (2j+1) \text{ 个子} \\
 \text{空间 } \mathcal{E}(j, m)
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \mathcal{E}(j, m=j) \\
 \Downarrow J_- \\
 \mathcal{E}(j, m=j-1) \\
 \Downarrow J_- \\
 \vdots \\
 \mathcal{E}(j, m) \\
 \Downarrow J_- \\
 \vdots \\
 \mathcal{E}(j, m=-j)
 \end{array}
 \right.
 \begin{array}{c}
 \overbrace{k \text{ 的 } g(j) \text{ 个互异值}} \\
 \overbrace{k=1, \quad 2, \quad \dots, \quad g(j)} \\
 \begin{array}{cccc}
 |1, j, j\rangle & |2, j, j\rangle & \cdots & |g(j), j, j\rangle \\
 \Downarrow J_- & \Downarrow J_- & & \Downarrow J_- \\
 |1, j, j-1\rangle & |2, j, j-1\rangle & \cdots & |g(j), j, j-1\rangle \\
 \Downarrow J_- & \Downarrow J_- & & \Downarrow J_- \\
 \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\
 |1, j, m\rangle & |2, j, m\rangle & \cdots & |g(j), j, m\rangle \\
 \Downarrow J_- & \Downarrow J_- & & \Downarrow J_- \\
 \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\
 |1, j, -j\rangle & |2, j, -j\rangle & \cdots & |g(j), j, -j\rangle
 \end{array} \\
 \underbrace{\mathcal{E}(k=1, j) \quad \mathcal{E}(k=2, j) \quad \cdots \quad \mathcal{E}(k=g(j), j)}_{g(j) \text{ 个子空间 } \mathcal{E}(k, j)}
 \end{array}
 \end{array}$$

子空间 $\mathcal{E}(k, j)$

9.4 L^2 与 L_z 的本征值

9.5 球谐函数

9.6 角动量与转动

9.7 双原子分子的转动

9.8 二维谐振子在定态中的角动量

9.9 磁场中的带电粒子：Landau 能级

10 中心势场中的粒子氢原子

10.1 分离变量

10.2 中心势场中粒子的定态

10.3 经典力学中的质心运动与相对运动

10.4 量子力学中的分离变量

10.5 氢原子的 Bohr 模型

10.6 氢原子的量子理论

10.7 类氢体系

10.8 各向同性三维谐振子

10.9 与氢原子定态相联系的概率流

10.10 均匀磁场中的氢原子

10.11 顺磁性与抗磁性

10.12 Zeeman 效应

10.13 双原子分子的振动-转动能级

11 散射的量子理论

11.1 碰撞现象的重要性

· 40 / 40 ·

11.2 势散射

11.3 散射截面的定义

11.4 稳定散射态的定义

11.5 利用概率流计算散射截面