**中心力场：**

经典力学中，在中心力场中运动的粒子（质量为），角动量为守恒量，中心力场中的粒子运动必为平面运动

角动量守恒与径向方程：

设质量为的粒子在中心势中运动，则哈密顿量表示为

与经典力学中一样，角动量l也是守恒量，即

考虑到的球对称性质，利用球坐标，有：

这样能量本征方程可以表示为：

左式中第一项为晶向动能算符，第二项为离心势能

由于各分量都是守恒量，而各个分量不对易，能级一般有简并，考虑到也是守恒量，可以选取（）为对易守恒量完全集，即能量本征方程的解可以选取为三者的本征态，即，

（未整理）

**量子力学的矩阵形式与表象变换：**

任何一个量子态（可归一化）可以抽象为Hilbert空间中的一个矢量，体系的任何一组对易力学量完全集F的共同本征态（k代表一组完备的量子数），可以用来构成此态空间的一组正交归一完备的基矢（称为F表象），且有 ，任何一个态都可以使用其展开，有，其中，就是态在表象F中的表示，其分别使与各个基矢的标积，这里的矢量一般是复量，空间维数可以为无穷或者不可数

考虑另一组对易力学量完全集，其共同本征态是，，也有正交归一关系，也可以利用其展开为

在已知的情况下，要求得，可以左乘，得到，其中，S即为表象变换矩阵

可以证明，即变换矩阵是幺正矩阵，变换也称为幺正变换

力学量（算符）的矩阵表示：

，量子态经过算符作用变成另一个态，以力学量完全集F的本征态为基矢的表象（F表象），上面式子表示为，两边左乘，可以得到，所以有，的第n列描述了基矢在作用下如何变化，因此矩阵一旦给定，则所有基矢，以及所有矢量在作用下如何变化也就确定了

在F表象中，基矢为，，而在另一个表象中，基矢为，，而由表象变换关系，有，而，故而可以得到，所以表象变换对算符的作用是

**量子力学的矩阵形式：**

在表象中，表示为，代入薛定谔方程的分式子，有，左乘得到，其中

平均值：

本征方程：算符的本征方程为，为本征值，将代入，得到，左乘，得到，即为，（对于任意的成立）是()满足的线性方程组，有非平庸解的条件为，对于N维矩阵，由于是厄米矩阵，所以必有N个实根，记为()，进而可以得到其对应的本征态

**Dirac符号：**

狄拉克符号可以无需采用具体表象，并且计算简洁，尤其是表象变换

量子体系的一切可能状态构成一个Hilbert空间，空间中一个矢量一般为复量，用以标记一个量子态，用右矢表示，要标志某个特殊的态，则在右矢内加上某种记号，如，表示用波函数表示的态，对于本征态，常用本征值（或相应量子数）标在右矢内，如为坐标本征态，或者表示能量本征态，n为标记守恒量完全集的本征值的好量子数，表示角动量的共同本征态（本征值分别为，），这样没有涉及任何具体表象

左矢表示右矢的共轭态矢

标积：态矢与的标积记为，且有，若等于0，则二者正交，若，则称为归一化态矢

设力学完全集的本征态（离散）记为，有，而对于连续谱的本征态的正交归一性表示为函数形式，如动量本征态

**态矢在具体表象中的表示：**

在表象中基矢为，态矢用展开为，其中展开系数为，当所有给定，也就确定了一个态，这样有，这样定义投影算符，且有，这也体现了基矢的完备性，对于连续谱，，这样两个态矢的标积，实际上相当于其系数展开矩阵的乘积和

**算符在具体表象中的表示：**

（P.138）

**薛定谔方程：**

1. 态的表象变换：在表象中，某个态展开系数为矩阵，则经过表象变换，其展开系数变为
2. 算符的表象变换：

坐标表象与动量表象：

坐标本征方程：，任何一个量子态在坐标表象中表示为，如，动量的本征态（本征值为）在坐标表象中的表示为，

力学量的矩阵表示为

势能在坐标表象中的表示为

动量在坐标表象中的表示为

力学量的平均值可以表示为

（P.141）

动量表象：基本式子与坐标表象相仿，而坐标本征态（本征值为）在动量表象中的表示为

坐标在动量表象中的表示为

势能在动量表象中的表示为

**自旋**

二分量波函数包含自旋向上和自旋向下两个组分的波函数

可以取，其中是描述自旋态的波函数，其一般形式为，其中与分别代表电子的概率，故而，即为，这样有，

电子自旋算符：

设电子自旋与轨道角动量满足相同的对易关系，即，，，令，那么对易关系可以表示为

由于在任意方向的投影只能取，所以在任何方向的投影只能取，故而，进而可以得到的三个分量彼此反对易，即，，，与开始推导的关系联立，可以得到，，，可以归纳为（与一起概括了泡利算符的全部代数性质）

在Pauli表象下，有，，

**总角动量的本征态：**

电子自旋是一种相对论效应，在非相对论极限下，哈密顿量中将出现异响自旋轨道耦合作用，其中，当外磁场很弱或者没有外场的情况下，原子中电子受到的自旋轨道耦合作用对能级和光谱的影响不应忽略

在考虑自旋轨道耦合作用后，由于，，所以轨道角动量和自旋角动量都不是守恒量，但其和是守恒量，其中，，对易式子的证明只需要考虑和属于不同自由度，彼此对易，即（）

而的三个分量满足如下对易关系：

，，，同时令，可以证明（）

同时在考虑自旋轨道耦合后，虽然不是守恒量，但是是守恒量，因此中心力场中电子的能量本征态可以选一组对易守恒量完全集，而空间角度部分与自旋部分的波函数可以取，其中，为常量，下面在表象中，求其共同本征态，假设其共同本征态为，需要要求其是的本征态，这意味着与都是其本征态，且本征值相同，同时也是的本征态，由于在表象中，所以很容易得到其算符矩阵为，这样得到测得的本征值为，本征值为，也就是说，，这样有的本征值为，的本征值为，最后有的本征值为，

在Pauli表象中

取升降算符

利用展开的式子，得到其本征值为，其中

这样的共同本征态可以表示为其对应本征值分别为：，，

碱金属原子光谱的双线结构：

碱金属原子有一个价电子，原子核及其内层满壳电子可近似为一个屏蔽Coulomb场，价电子的哈密顿量为：

根据上面守恒量的分析，取对易守恒量完全集为，那么本征态可以表示为

Zeeman效应和反常Zeeman效应具体未整理

多电子体系的自旋态和纠缠态：

对于两个电子组成的体系的自旋态，令

两个电子的量子数，而

那么易得对易关系：，，…

同时，可以选为对易自旋力学量完全集，也可以选对易自旋力学量完全集，设两个本征态为和，两个本征态为和，则其共同本征态有4个，即为，…，那么其显然也是的本征态，并且有公式：

同时有，，，，，

并且与只会作用于相应的态波函数，这样可以得到：

但是和不是的本征态，所以需要组合，取（本征值为0）和（本征值为）

令本征值记为，那么可以分为三重态和单态，包含的表象称为角动量耦合表象

纠缠：

在上面的讨论中，两个例子组成的复合体系的量子态，如果能够表示为每个例子的量子态的乘积，则称为可分离态：

相应地，有纠缠态：

**第十章 微扰论**

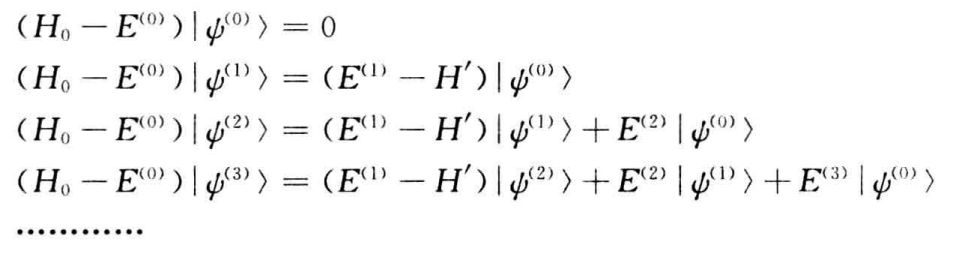
束缚态微扰论

体系的能量本征值问题，往往不能严格求解，需要近似

设哈密顿量可以分为两个部分，为微扰，可以在的本征解的基础上吧的影响逐级考虑进去，以使得求出方程的尽可能精确近似解，设的本征方程为：，，其中，其本征值和正交归一本征态已经求出，但无法确定是否简并，即是否为1，所以将波函数展开为，能量同样，有

约定波函数各级高级近似解都与零级近似解正交，即，

代入方程，对应系数相等，得到：



之后左乘得到

还可以在第三个式子左乘，得到

在第二个式子左乘，得到

非简并态微扰论：

假设在不考虑微扰时，体系处于非简并态（），即，同时相应的零级能量本征函数完全确定

一级近似：

一级微扰近似波函数为，其中表示一组完备量子数，利用上面的一系列等式，可以得到

在时，有：

当时，有：

其中

故而在一级近似下，能量本征值为，本征波函数为

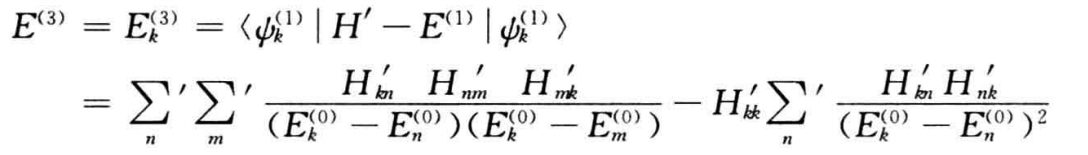
二级近似：

（具体推理未整理）

与一级近似推导相似，得到：

二级近似的能量本征值为

三级修正为：



非简并态的微扰论逐级展开的收敛性要求为

因此，如果附近存在另外的能级，收敛性就很差，特别是有简并的情况，和的选取也很重要，并且必须是分立谱

简并态微扰论：

在处理体系的激发态时，常有简并态或者近似简并态，遇到的困难是：零级能量给定后，对应的零级波函数并未确定

在简并微扰论中，充分考虑体系的对称性及其破缺十分重要

不考虑微扰时，体系处于某个简并能级，但是与非简并态不同，由于简并，所以无法完全确定零级波函数，但是其有一般形式：

其中为简并度

通过对应系数相等，可以得到：

左乘，那么可以得到

其有非平庸解的充要条件为，被称为久期方程

解出对应后，再求出相应，就得到了一级微扰能和零级波函数，该方程必然有个实根，其解记为，，其对应的系数解为，，故而新的零级波函数为

其中，相应地，准确到一级微扰修正的能量为

如果个根没有重根，那么原来的简并能级完全解除简并，分裂为条，如果有部分重根，那么能级简并没有完全解除，没有完全解除简并的能量本征值相应的零级波函数仍然是不确定的

Stark效应：

原子置于外电场中，则其发射的光谱会发生分裂

势函数：，球对称，简并

轴对称，简并度

（具体内容未整理）

近简并情况：

更好的做法是，首先在这些紧邻能级所有的状态所张开的子空间中把对角化,即把这些紧邻的所有能级 (本身既可以是非简并态,也可以是简并态)一视同仁,首先 加以考虑.

变分法：

体系能量本征值和本征函数可在满足归一化条件下取极值得到，即

展开为

由于和都是任意的，故而要求，，这就是能量本征方程，也就是说变分原理与能量本征方程等价

（根据具体问题在物理上的特点,先对能量本征函数做某种限制,然后给出试探波函数下的能量平均值,并让其取极值定出最佳的能量本征函数）

定理：体系哈密顿量在任何状态上的平均值必定不小于基态能量

Ritz变分法（线性变分）：

试探波函数写为已知完备函数系{}线性展开形式：

将展开系数作为变分参数求极值，得到线性方程组：

其中，解出相应的系数解后，基态能量可近似取为，其中为代入解后的结果

Hartree自洽场法：

对波函数的一般形式作某些假定,然后用变分原理求出相应的能量本征方程

理论物理依据：平均场近似，在原子中，电子受到原子核及其他电子的作用，可以近似用一个平均场来替代

**第十一章 量子跃迁**

量子态问题可分为两类：①体系的可能状态问题②体系状态随时间演化的问题

哈密顿量含时体系的量子跃迁的微扰论：

添加上含时微扰后，体系哈密顿量为

并非所有完全集中的力学量都能保持为守恒量，故而体系不能保持在原来的本征态，而将变成F各个本征态的叠加

量子态随时间演化，在给定初始条件时，求解含时薛定谔方程：

将展开式子代入，得到

左乘，那么由正交归一性，得到

其中

这样问题归结为已知初始条件时，如何求解，在时刻t测量力学量F得到的值的概率为：，也就是说体系从初始状态在t时刻跃迁到的概率为，而单位时间内的跃迁概率（跃迁速率）为：

当相对于很小时，可以利用微扰论来求解

零级近似，忽略的影响，有

一级近似，令

由此可以得到一级近似解为：

对其积分得到

因此在一级微扰近似下，有

应该保证跃迁概率很小，否则近似不成立

注意能级简并时，应该分别计算跃迁概率然后取平均

量子跃迁理论与定态微扰论的关系：

利用不含时微扰论处理问题时有两种情况：

1. 纯属求能量本征值的技巧，将H分成两个部分
2. 真正加上了某种外界微扰，实际上是随时间t变化的，但通常仍然用不含时微扰论来处理，因为施加外场的过程所经历的时间，比原子的特征时间长得多，可以认为外场从负无穷时间时开始施加，t=0时完全加上并不再撤除

周期微扰与有限时间内的常微扰

考虑周期微扰：

那么计算可以得到从初态跃迁到的跃迁概率振幅为

由此得到跃迁概率为

当时间趋于无穷大时，有

单位时间跃迁概率为

也就是说只有当时，才有可观的跃迁概率，也正是系统能量守恒的反映

如果末态能级连续或准连续，有意义的是计算跃迁到能量附近全部可能末态的总概率：

总跃迁速率为：

下面考虑在一定时间间隔内起作用的情况：

在时刻t，微扰导致的体系从态到态的跃迁振幅为：

通过分部积分，可以得到：

t>T时，有

那么其概率为：

当微扰作用的时间间隔T足够长，那么跃迁概率只在的一个窄范围内不为零。

当且时，利用关系式

可以得到

而跃迁速率为=

由此可以看出，常微扰只在（0,T）内作用，只要持续时间T够长，则跃迁速率与时间无关，且仅当时才会有可观的跃迁发生

如果末态能级连续或准连续，由初态跃迁到能量附近的全部可能末态的总概率为：，其中为末态的态密度

突发微扰：对体系施加一个突发但有限的作用，相当于时的常微扰，此时突发微扰不引起跃迁（）

光的吸收与辐射的半经典理论

在光的照射下，原子可能吸收光，从低能级跃迁到高能级，或者从高能级到低能级并放出光

光与原子的相互作用包括受激吸收、受激辐射、自发辐射

光谱分析中两个重要观测量：谱线频率和谱线相对强度

前者取决于初末态能量差，后者与跃迁速率成比例

在考察时，将原子视为量子力学体系，而将光辐射场视为与时间有关的外界微扰

假设入射光为平面单色光，那么其电磁场强度为： ，

在原子中，电子的速度远小于光速，磁场对电子的作用远小于电场的作用（），因此只需要考虑电场的作用

在原子范围内，电场可以视为均匀场，故而

相应的电势为

这样入射光对原子中电子的作用可以表示为

其中为电偶极矩

电偶极矩与电场作用引起的跃迁称为电偶极跃迁

这样可以求得跃迁振幅为

可见，对于可见光很大，只当时，才会引起跃迁，此时

跃迁概率为

再利用极限公式：

可以得到

进而有跃迁速率为

其中为电子电偶极矩与电场的夹角

入射光为非偏振光，所以没有规定方向，应该去按方向取平均，而

同时由于自然中不存在严格单色光，故而实际上有意义的时对各种频率的求和的总跃迁速率为：

设代表频率为的电磁波能量密度的时间平均值（对时间积分一个周期并除以一个周期），可以计算得到（SI制度），（CGS制度）

将式子中的换为，得到非偏振光引起的跃迁速率：

也就是说跃迁快慢与入射角中频率为的光强度成比例，如果入射光中不含有这种成分，则不能引起能级之间的跃迁，同时跃迁速率还与成比例，就涉及了初态与末态性质

，这其中必须要至少一个不为零，才可能存在跃迁的可能

散射不要求