量子力学复习纲要

2018.12.18

量子力学理论体系的公设

- **波函数公设**：波函数完全描述粒子的状态
- **微观体系动力学演化公设**：状态波函数随空间和时间的变化规律遵从薛定谔方程，保持相干性且保持确定的因果性
- **算符公设**：力学量用算符表示
- **测量公设**：观测值为本征值或者是本征值的期望值
- **全同性原理**：粒子的不可识别，玻色子波函数满足交换对称性，而费米子满足交换反对称性

第一章 量子力学的诞生
第二章 波函数与薛定谔方程
第三章 定态薛定谔方程
第四章 力学量算符
第五章 力学量随时间的演化与对称性
第六章 表象理论
第七章 三维球对称定态问题—中心力场
第八章 角动量理论及自旋
第九章 定态微扰论

第一章 量子力学的诞生

- 黑体辐射-能量子的观念
- 光电效应-光量子
- 固体低温比热
- 原子的线状光谱-玻尔原子理论的基本假定

第二章 波函数与薛定谔方程

波函数

- 2.1 微观粒子的波粒二象性——Planck的波粒二象性假说
- 2.2 波函数

自由粒子的波函数：$\psi(\vec{r},t)=\psi_0 e^{-i(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar}$

统计解释：概率波解释

波函数性质：单值、连续、有限 、归一化、满足态叠加原理、相位不定性

薛定谔方程

- 2.3 非相对论薛定谔方程

自由粒子的薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi$

势场中粒子的波动方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})]\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)$

对多体系统：$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}[-\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^{\ 2}+U_i(\vec{r}_i)]+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$

- 2.4 连续性方程

$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\bullet\vec{j}=0$ 定域的概率守恒

其中：$\rho=\psi^*\psi$ 概率密度；$\vec{j}=\frac{i\hbar}{2m}[\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi]$ 概率流密度

第三章 定态薛定谔方程

- 3.1 定态薛定谔方程

如果量子微观粒子体系的势函数不含时间变量t，可用定态薛定谔方程描述

$$\psi(x,t)=\Phi(x)e^{-iEt/\hbar} \qquad E\Phi=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi+U(r)\Phi$$

定态薛定谔方程是能量算符H的本征方程，本征值表示体系的能级

定态性质：

（1）概率密度不随时间变化，概率流密度为0；

（2）任何不显含时的力学量的平均值不随时间变化

（3）任何力学量的测量值的概率分布不随时间变化

- 3.2 一维束缚态的性质（实数解、宇称性、非简并）
- 3.3 一维定态应用举例

（1）一维无限深方势阱、有限深方势阱

（2）δ势阱和δ势垒

（3）一维方势垒（一维势垒贯穿）

（4）一维谐振子

一维无限深势阱：$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<a/2 \\ \infty & |x|\geq a/2\end{cases}$

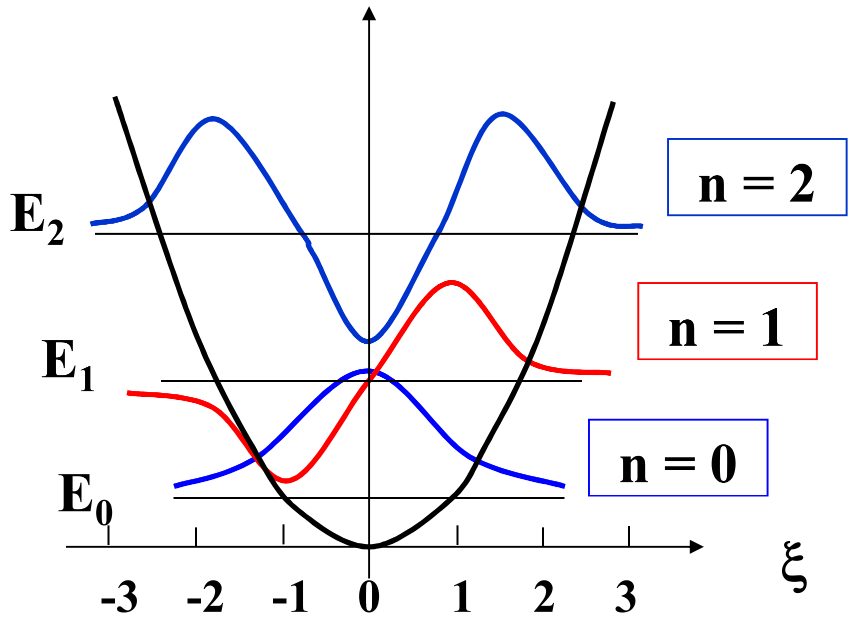
$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2},\quad \psi_n=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x & n\neq 0\text{的偶数} \\ \sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{n\pi}{a}x & n\text{奇数}\end{cases}$$

一维谐振子：$V=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}e^{-\alpha^2x^2/2}H_n(\alpha x),$$

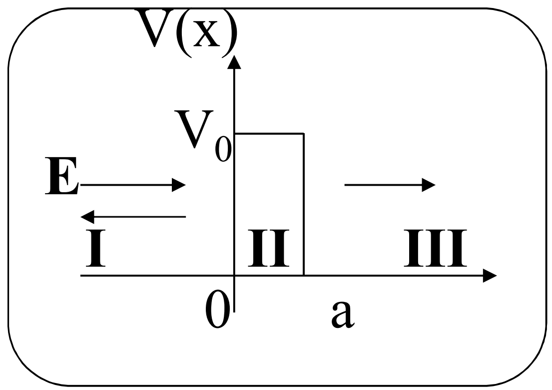
$$H_n(-\xi)=(-1)^n H_n(\xi)$$

$$E=(n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad n=0,1,2,\cdots$$



一维方势垒：

$$V(x)=\begin{cases}V_0 & 0<x<a\\ 0 & x<0, \quad x>a\end{cases}$$



反射波$\psi=R\exp[-ikx]$，反射系数（概率流密度）：$J_R=-\frac{k_1\hbar}{m}|R|^2$

对透射波$\psi=S\exp[ikx]$，透射系数：$J_D=\frac{k\hbar}{m}|S|^2$

第四章 力学量算符

- 力学量算符的引入：在求平均值的意义下，力学量用算符来表示

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \boldsymbol{r} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad \langle \boldsymbol{p} \rangle = \int C^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p}C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p}$$

$$\langle p_x \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right] \qquad C(\boldsymbol{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\times\, p_x\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'}\psi(\boldsymbol{r}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right]$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r}',t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int p_x \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\right]$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r}',t)\delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right]$$

$$= \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \iiint \psi^*(\vec{r})\hat{F}\psi(\vec{r})\mathrm{d}\tau$$

4.1 算符的运算规则

- 线性算符：$\hat{O}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)= c_1\hat{O}\psi_1+c_2\hat{O}\psi_2$
- 算符相等、算符的逆
- 算符的和：交换律、结合律、分配率
- 算符的积：分配率、结合律，不满足交换律！

由于算符的运算规则与矩阵运算相同，故引入Hilbert空间，算符在H.S.中用矩阵表示

- Hilbert空间中矢量的内积 $$\int d\tau\psi^*\hat{O}^+\varphi=\int d\tau(\hat{O}\psi)^*\varphi$$
- 算符的厄米共轭：转置+复共轭 $$(\psi,\hat{O}^+\varphi)=(\hat{O}\psi,\varphi)$$

4.2厄米算符

- 为何量子力学中的力学量算符一定是厄米算符？
- Hilbert空间中的基矢组的正交归一性如何保证？

- （1）在任何量子态下，厄米算符的平均值必为实数；在任一量子态下平均值为实数的算符必为厄米算符；实验可测力学量对应算符必为厄米算符
- （2）厄米算符的本征值为实数
- （3）厄米算符的本征函数彼此正交归一完备

厄米算符所对应力学量的测量值：

（1）当且仅当ψ是力学量F的本征态时，测量F才具有确定值，为F在该态的平均值。

（2）在非F的本征态中测量力学量F，没有确定值，但各种可能值是F的本征值，平均值是本征值的统计平均

$$(\hat{F}-\bar{F})\psi=0 \Rightarrow \hat{F}\psi=F_n\psi$$

几种典型的算符

- 坐标算符、动量算符 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}, \qquad \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$
- 动能算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

- 角动量算符

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} \Rightarrow \begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \end{cases}$$

4.3 算符的对易关系和物理含义

$$[x_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

量子力学中最基本的对易关系

$$[x_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma$$

$$[p_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} p_\gamma$$

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{L}_\gamma$$

算符对易的物理意义：

若算符A和B有一组完备的共同本征矢，则A和B对易；

反之，若A和B对易，则它们有共同的本征函数，且完备，即同时具有确定的测量值。

力学量完全集：

为完全确定状态所需要的一组两两对易的力学量算符的最小集合。

力学量完全集中力学量的数目一般与体系自由度数相同

由力学量完全集所确定的本征函数系，构成该体系态空间的一组完备的本征函数。

4.4 对易子的共同本征函数

$$-i\hbar\nabla\psi_{\vec p}(\vec r)=\vec p\,\psi_{\vec p}(\vec r)\qquad \begin{cases}\text{动量算符：}\hat p_x,\hat p_y,\hat p_z \qquad \text{两两对易；}\\ \text{共同完备本征函数系：}\ \psi_{\vec p}(\vec r)=\dfrac{1}{(2\pi h)^{3/2}}e^{\frac{i}{h}\vec p\cdot\vec r}\\ \text{同时有确定值：}p_x,p_y,p_z.\end{cases}$$

$$\hat L^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$\hat L_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\begin{cases}\hat L^2,\hat L_z \qquad \text{两两对易；}\\ \text{共同完备本征函数系：}\ Y_{lm}(\vartheta,\phi)\\ \text{同时有确定值：}l(l+1)\hbar^2,m\hbar.\end{cases}$$

4.5 不确定关系

涨落：$(\Delta\hat{F})^2=\overline{(\hat{F}-\overline{F})^2}=\overline{F^2}-\overline{F}^2=\int\psi^*(\hat{F}-\overline{F})^2\psi d\tau$

不确定度：测量值F_n与平均值$\overline{F}$的偏差的大小。

$$[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k},\qquad \overline{(\Delta\hat{F})^2}\bullet\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{(\overline{k})^2}{4}$$

$$\because[x,\ \hat{p}_x]=i\hbar,\therefore\overline{(\Delta x)^2}\bullet\overline{(\Delta p_x)^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}\quad\Rightarrow\Delta x\bullet\Delta p_x\geq\frac{\hbar}{2}$$

$$\because[\hat{L}_x,\ \hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z\qquad\therefore\overline{(\Delta L_x)^2}\bullet\overline{(\Delta L_y)^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}\overline{L_z}^2$$

$\Rightarrow$当体系处于$\hat{L}_z$本征态时，$\overline{(\Delta L_x)^2}\bullet\overline{(\Delta L_y)^2}\geq\frac{\hbar^2}{4}(m\hbar)^2=\frac{1}{4}m^2\hbar^4$

第五章 力学量随时间的演化与对称性

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{A},\hat{H}]},\ \text{其中}\ \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0. \qquad \bar{A} = (\psi, \hat{A}\psi)$$

Schrödinger表象：力学量平均值的时间演化来自于ψ： $\frac{d\langle \hat{A}\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{A},\hat{H}]}$ Ehrenfest定理

Heisenberg表象：力学量平均值的时间演化来自于算符自身：$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A},\hat{H}]$ 海森堡运动方程

守恒量：$\hat{A}$不显含t且$[\hat{A},\hat{H}] = 0$，即任一态下的平均值和测值的概率不随时间改变。

（1）系统在演化过程中对守恒量的性质不变，即保持本征态或概率分布不变。

（2）描述守恒量的量子数为好量子数。

（3）若体系有两个或以上的守恒量，且彼此不对易，则一般地，体系 存在能级简并。

对称性与守恒量

- 空间平移不变性与动量守恒 $\hat{D}(\boldsymbol{a}) = \exp(-\boldsymbol{a}\cdot\nabla) = \exp\left(\boldsymbol{a}\cdot\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{i}\hbar}\right)$
- 空间转动不变性与角动量守恒 $\hat{R}(\delta\varphi) = 1 - \delta\varphi\boldsymbol{e}_n\cdot(\boldsymbol{r}\times\nabla)$

$$= 1 + \frac{\delta\varphi}{\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{e}_n\cdot\hat{\boldsymbol{L}} = \exp\left(\frac{\delta\varphi}{\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{e}_n\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\right)$$

- 时间平移不变性与能量守恒 $D_t(\tau) \Longrightarrow \exp\left(\frac{\tau\hat{H}}{\mathrm{i}\hbar}\right)$
- 全同粒子系的波函数交换对称性

N个全同粒子组成的体系的***Hamilton***量具有交换对称性，交换任意两个粒子坐标后不变

$\because\left[\hat{\mathrm{P}}_{ij},\hat{\boldsymbol{H}}\right]=\mathbf{0}\;\therefore\hat{\mathrm{P}}_{ij}$是守恒量，即交换对称性不随时间改变。

玻色子(s整数)，波函数具有交换对称性；费米子(s 半整数)，波函数具有交换反对称性

第六章 表象理论

6.1 算符的运算规则

- 左矢和右矢空间，互为共轭空间。
- 运算规则：

左矢空间	右矢空间
$\langle n \vert$	$\vert n \rangle$
$\langle n,l,m \vert$	$\vert n,l,m \rangle$
$\langle x' \vert$	$\vert x' \rangle$
$\langle A \vert$	$\vert A \rangle$
$\langle l,m \vert$	$\vert l,m \rangle$
$\langle p' \vert$	$\vert p' \rangle$
$\langle Q\_n \vert$	$\vert Q\_n \rangle$
左矢，bra	ket，右矢

	左矢空间	右矢空间
	$<\psi\vert$	$\vert\psi>$
	$\hat{F}^+$	$\hat{F}$
	$<\psi\vert=<\phi\vert\hat{F}^+$	$\vert\psi>=\hat{F}\vert\phi>$
常量	C	C*
	$\langle\ \vert$ 左矢	右矢 $\vert\ \rangle$
	$[C<u\vert\hat{F}\vert v>\vert\phi><\psi\vert]^*$	$\vert\psi><\phi\vert<v\vert\hat{F}^+\vert u>C^*$

6.2 矩阵力学

- **量子态的矢量表示**

$$|\psi\rangle = a_1|Q_1\rangle + a_2|Q_2\rangle + \ldots + a_n|Q_n\rangle + \ldots$$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_n b_n^* a_n$$

$$\langle\psi| = a_1^*\langle Q_1| + a_2^*\langle Q_2| + \ldots + a_n^*\langle Q_n| + \ldots$$

$$\psi^+ = (a_1^*, a_2^*, \ldots, a_n^*, \ldots)$$

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\text{基矢组}\begin{cases} \langle Q_n|Q_m\rangle = \delta_{nm} & \sum_n |Q_n\rangle\langle Q_n| \equiv 1 & \text{分立谱} \\ \langle x'|x''\rangle = \delta(x'-x'') & \int |x'\rangle dx' \langle x'| \equiv 1 & \text{连续谱} \\ \langle p'|p''\rangle = \delta(p'-p'') & \int |p'\rangle dp' \langle p'| \equiv 1 & \text{连续谱} \end{cases}$$

投影算符：$|Q_n\rangle\langle Q_n|$作用在任一态矢$|\psi\rangle$上，相当于把$|\psi\rangle$ 投影到左基矢 $|Q_n\rangle$ 上

- **算符的矩阵表示**

$|\psi> = \hat{F}|\varphi>$ 在$\hat{Q}$表象中的表示：

$$\begin{pmatrix} <Q_1|\psi> \\ <Q_2|\psi> \\ \vdots \\ <Q_n|\psi> \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} <Q_1|\hat{F}|Q_1>, <Q_1|\hat{F}|Q_2>, \cdots\cdots \\ <Q_2|\hat{F}|Q_1>, <Q_2|\hat{F}|Q_2>, \cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ <Q_n|\hat{F}|Q_1> \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} <Q_1|\varphi> \\ <Q_2|\varphi> \\ \vdots \\ <Q_n|\varphi> \\ \vdots \end{pmatrix}$$

平均值公式：$\bar{F} = \sum_{mn} <\psi|Q_m><Q_m|\hat{F}|Q_n><Q_n|\psi> = \sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n$

本征方程的表示——久期方程

$$\hat{F}|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$$

$$\begin{bmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} = 0$$

6.3 表象变换

1. 幺正变换矩阵

$$\hat{A}|k\rangle = A_k|k\rangle \qquad \sum_k |k\rangle\langle k| = 1$$

$$\hat{B}|\beta\rangle = B_\beta|\beta\rangle \qquad \sum_\beta |\beta\rangle\langle \beta| = 1$$

$$|\beta\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\beta\rangle = \sum_k |k\rangle S_{k\beta} \qquad \Rightarrow S_{k\beta} = \langle k|\beta\rangle$$

2. 变换矩阵S的性质

幺正性：$S^+ S = S S^+ = I \rightarrow S^+ = S^{-1}$

（1）幺正变换不改变算符的本征值

（2）幺正变换不改变矩阵的迹

（3）幺正变换不改变厄密矩阵的厄密性

（4）幺正变换的物理意义是概率守恒，即本征波函数是是完备基

3. 态矢量的表象变换

$$\psi(\hat{B}) = S\psi(\hat{A}) \Rightarrow \begin{pmatrix} <1'|\psi> \\ <2'|\psi> \\ \vdots \\ <\beta|\psi> \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{21} & \cdots & S_{k1} & \cdots \\ S_{12} & S_{22} & \cdots & S_{k2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{1\beta} & S_{2\beta} & \cdots & S_{k\beta} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} <1|\psi> \\ <1|\psi> \\ \vdots \\ <k|\psi> \\ \vdots \end{pmatrix}$$

4. 力学量算符F的表象变换

A表象下$\hat{F}$的矩阵表示：$F_{jk} = <\psi_j|\hat{F}|\psi_k>$

B表象下$\hat{F}$的矩阵表示：$F'_{\alpha\beta} = <\varphi_\alpha|\hat{F}|\varphi_\beta>$

F的表象变换：$F' = S^{+}F\,S = S^{-1}F\,S$

$$F = SF'S^{+} = SFS^{-1}$$

5. 表象变换的理解：

坐标算符在动量表象中的表示：$\hat{x} = i\hbar\dfrac{\partial}{\partial p}$

6.4 谐振子的算符代数法

$$a=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x+\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p}_x \qquad \hat{x}=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\hat{Q}=\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a}^{+}+\hat{a})$$

$$a^{\dagger}=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\hat{p}_x \qquad \hat{p}=\sqrt{\mu\hbar\omega}\hat{P}=\mathrm{i}\sqrt{\mu\hbar\omega}(\hat{a}^{+}-\hat{a})$$

$$\hat{a}\,|\,n\rangle=\sqrt{n}\,|\,n-1\rangle, \qquad \hat{a}^{+}\,|\,n\rangle=\sqrt{n+1}\,|\,n+1\rangle$$

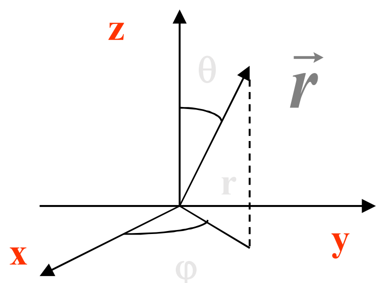
$$\hat{x}\,|\,n\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\sqrt{n+1}\,|\,n+1\rangle+\sqrt{n}\,|\,n-1\rangle)$$

$$\hat{p}\,|\,n\rangle=\mathrm{i}\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}}(\sqrt{n+1}\,|\,n+1\rangle-\sqrt{n}\,|\,n-1\rangle)$$

第七章 三维球对称定态问题—中心力场

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi=E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\frac{1}{r^2})\left[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi+V(r,\theta,\phi)\psi=E\psi$$



球 坐 标

（1）无限深球形势阱

（2）三维各向同性谐振子

（3）氢原子

类氢原子：
$$\begin{cases}\dfrac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m_l^2\Phi=0\\[2mm] \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{d}{d\theta}(\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta})+[l(l+1)-\dfrac{m_l^2}{\sin^2\theta}]\Theta=0\\[2mm] -\dfrac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\dfrac{\partial}{\partial r}(r^2\dfrac{\partial}{\partial r})+\dfrac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\dfrac{Ze^2}{r}\right]R=ER\end{cases}$$

- 角向波函数:

球谐函数$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)=C_{l,m_l}P_l^{m_l}(\cos\theta)e^{im\varphi}$

其中：$\Theta_{lm}(\theta)=P_l^m(\cos\theta)$ 缔合勒让德函数

宇称性：$(-1)^l$

角动量量子数取值：$l=0,1,2,\cdots n-1$

$\psi_{nlm}(\vec{r})\to\psi_{nlm}(-\vec{r})$

磁量子数：$m_l=-l,-l+1,\cdots,0,1,2,\cdots l$

$=(-1)^l\psi_{nlm}(\vec{r})$

- 径向波函数:

$$R_{n,l}(r)=N_{nl}e^{-\frac{r}{2na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l F\left(-n+l+1,2l+2,\frac{2r}{na_0}\right)$$

其中$n=1,2,3,\cdots$ 且 $l=0,1,2,\cdots n-1$

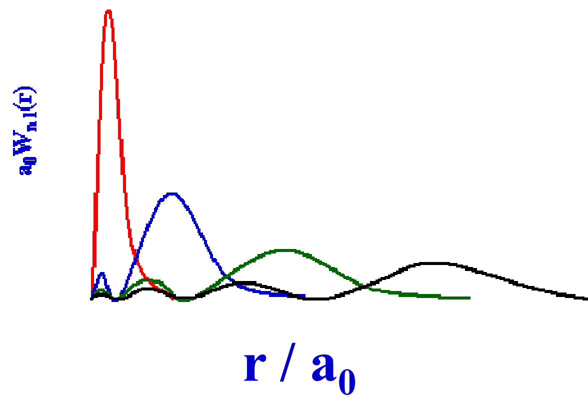
F为河流超几何函数

能量本征值：
$$E_n=-\frac{\mu Z^2e^4}{2\hbar^2n^2}$$

能量只与n有关，简并度为$f_n=n^2$

(1)径向几率分布

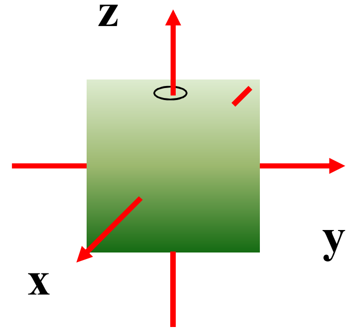
$$W_{nlm}(r)dr = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta$$



(2)角向几率分布

$$W_{lm}(\theta,\phi)d\Omega = |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 d\Omega \int_0^{\infty} |R_{nl}(r)r^2 dr$$

该几率与 φ 角无关



(3)电流分布及磁矩

电流密度：$j_\phi == \dfrac{ie\hbar}{2\mu} \dfrac{1}{r\sin\theta} 2im |\psi_{nlm}|^2$

$$j_r = j_\theta = 0$$

磁矩：$M_z = -\dfrac{em\hbar}{2\mu c} = -\mu_B m$

第八章 角动量理论及自旋

8.1 角动量的一般理论

- 角动量的定义（基本对易式） $\hat{L}\times\hat{L} = i\hbar\hat{L}$ $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}^2] = 0,$ $\alpha = x, y, z$
- 角动量的升降算符法

定义： $\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$

$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y = (\hat{J}_+)^+$

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-),$$

$$\hat{J}_y = \frac{i}{2}(\hat{J}_- - \hat{J}_+)$$

(J^2, J_z) 本征值： $J^2 = j(j+1)\hbar^2$

$m = j, j-1, \cdots, (-j)$

$J_z = m\hbar$

J^2，J_z的矩阵表示：

$$\langle j'm' | \hat{J}_z | jm \rangle = m\hbar\delta_{j'j}\delta_{m'm}$$

$$\langle j'm' | \hat{J}^2 | jm \rangle = j(j+1)\hbar^2\delta_{j'j}\delta_{m'm}$$

升降算符的矩阵表示：

$$\hat{J}_+ |jm\rangle = \hbar\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,|j,m+1\rangle$$

$$\hat{J}_- |jm\rangle = \hbar\sqrt{(j-m+1)(j+m)}\,|j,m-1\rangle$$

J_x, J_y的矩阵表示：

$$\langle j'm' | \hat{J}_x | jm \rangle = \frac{\hbar}{2}\Big[\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,\delta_{m',m+1} + \sqrt{(j-m+1)(j+m)}\,\delta_{m',m-1}\Big]\delta_{j'j}$$

$$\langle j'm' | \hat{J}_y | jm \rangle = \frac{i\hbar}{2}\Big[-\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,\delta_{m',m+1} + \sqrt{(j-m+1)(j+m)}\,\delta_{m',m-1}\Big]\delta_{j'j}$$

8.2 自旋角动量

- 自旋角动量的引入： Stern-Gerlach 实验

（1）每个电子都具有自旋角动量，它在空间任何方向上的投影只能取两个数值：

$$\left\{\begin{array}{l}\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 \to s = \dfrac{1}{2} \\ \vec{S} \to S_z = \pm\dfrac{\hbar}{2}, m_s = \pm\dfrac{1}{2}\end{array}\right. \text{-共同本征态} \left|s, m_s\right\rangle$$

（2）每个电子都具有自旋磁矩，它与自旋角动量的关系为： $\vec{M}_S = \dfrac{-e}{\mu c}\vec{S}$

自旋磁矩在空间任何方向上的投影只能取两个数值：

$$M_{S_z} = \pm\frac{e\hbar}{2\mu c} = \pm M_B \qquad (CGS)$$

- 自旋角动量算符的性质

1. 基本对易关系

轨道角动量 $\hat{\vec{L}}$	自旋角动量 $\hat{\vec{S}}$
$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar \hat{\vec{L}}$	$\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar \hat{\vec{S}}$
$L^2 = l(l+1)\hbar^2$	$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \to s = \frac{1}{2}$

2. 自旋算符的本征方程

$$\text{共同本征态}\left|s,m_s\right\rangle \begin{cases} \hat{\vec{S}}^2\left|s,m_s\right\rangle = s(s+1)\hbar^2\left|s,m_s\right\rangle \to s = \dfrac{1}{2} \\ \hat{S}_z\left|s,m_s\right\rangle = m_s\hbar\left|s,m_s\right\rangle, m_s = \pm\dfrac{1}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_z \sim \dfrac{\hbar}{2},\text{对应的态}\left|\dfrac{1}{2}\right\rangle,\left|+\right\rangle,\left|\uparrow\right\rangle \\ S_z \sim -\dfrac{\hbar}{2},\text{对应的态}\left|-\dfrac{1}{2}\right\rangle,\left|-\right\rangle,\left|\downarrow\right\rangle \end{cases}$$

3. Pauli算符

（1）定义：令 $\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}$ $\Rightarrow S_x=\frac{\hbar}{2}\sigma_x$，$S_y=\frac{\hbar}{2}\sigma_y$，$S_z=\frac{\hbar}{2}\sigma_z$

（2）对易关系：$\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=i\hbar\hat{\vec{S}}$ $\Rightarrow \hat{\vec{\sigma}}\times\hat{\vec{\sigma}}=2i\hat{\vec{\sigma}}$ $\begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=2i\hat{\sigma}_z\\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=2i\hat{\sigma}_x\\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=2i\hat{\sigma}_y\end{cases}$

（3）本征值：因S_x，S_y，S_z的本征值都是$\pm\hbar/2$，故σ_x，σ_y，σ_z的本征值都是±1；σ_x^2，σ_y^2，σ_Z^2 也是

$$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1$$

（4）反对易关系 $\begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0\\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0\\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=0\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=i\hat{\sigma}_z\\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=i\hat{\sigma}_x\\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x=-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=i\hat{\sigma}_y\end{cases}$

（5）Pauli算符的矩阵形式

$$\tfrac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = S_z = \tfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

在σ_z表象下：$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

8.3 角动量耦合的一般理论

设有 $\mathbf{J}_1$，$\mathbf{J}_2$ 两个角动量，分别满足如下角动量对易关系：

$$\hat{\vec{J}}_1 \times \hat{\vec{J}}_1 = i\hbar \hat{\vec{J}}_1 \qquad \hat{\vec{J}}_2 \times \hat{\vec{J}}_2 = i\hbar \hat{\vec{J}}_2$$ ，且两者独立 $\left[\hat{\vec{J}}_1, \quad \hat{\vec{J}}_2\right] = 0$

二角动量之和 $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$ 构成总角动量

$$\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar \hat{\vec{J}};$$

$$\left[\hat{J}^2, \quad \hat{J}_\alpha\right] = 0 \qquad \alpha = x, y, z$$

给定每个角动量平方的本征值，求解总角动量的本征值

- 无耦合表象和耦合表象

（1）无耦合表象：$(\hat{J}_1^{\,2},\hat{J}_{1z},\hat{J}_2^{\,2},\hat{J}_{2z})$ 构成的力学量完全集

无耦合表象基矢：$|\,j_1,m_1,j_2,m_2>=|\,j_1,m_1>|\,j_2,m_2>$

（2）耦合表象： $(\hat{J}^2,\hat{J}_z,\hat{J}_1^{\,2},\hat{J}_2^{\,2})$构成完全集　　耦合表象基矢：$|\,j_1,j_2,j,m>$

$\hat{J}^2\,|\,j_1,j_2,j,m>=j(j+1)\hbar^2\,|\,j_1,j_2,j,m>$

$\hat{J}_z\,|\,j_1,j_2,j,m>=m\hbar\,|\,j_1,j_2,j,m>$

（3）j的取值范围（j与j_1, j_2的关系）

$$j_{max}=j_1+j_2 \qquad j_{min}=|j_1-j_2|$$

$$j=j_1+j_2,\ j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-2,\ \ldots\ldots,\ |j_1-j_2|.$$

- C-G系数

$$|j_1,j_2,j,m>=\sum_{m_1m_2}|j_1,m_1,j_2,m_2> \quad <j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m> \qquad (CG系数)$$

$$<j_1,j_2|j=j_1+j_2,m=j_1+j_2>=1$$

C-G系数的正交归一性：

$$\sum_{jm}<j_1,m_1',j_2,m-m_1'|j_1,j_2,j,m><j_1,m_1,j_2,m-m_1|j_1,j_2,j,m>=\delta_{m_1m_1'}$$

$$\sum_{m_1}<j_1,j_2,j',m|j_1,m_1,j_2,m-m_1> \quad <j_1,m_1,j_2,m-m_1|j_1,j_2,j,m>=\delta_{j'j}$$

CG系数的求解方法（例：$j_1=1, j_2=1/2$）

- 电子的总角动量（自旋-轨道耦合）

L^2, J^2, J_z 的本征值和共同本征函数 $\psi = C_1 Y_{lm}\chi_{1/2} + C_2 Y_{lm+1}\chi_{-1/2}$

- 自旋-自旋耦合-二电子的自旋态

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2 \qquad \hat{S}_z = s_{1z} + s_{2z} \qquad \hat{S}^2 = (\hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2(\hat{\vec{s}}_1 \bullet \hat{\vec{s}}_2)$$

		$\hat{S}^2$	S	$\hat{S}_z$	m_S
自旋三重态	$\chi_{11}^S = \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})$	$2\hbar^2$	1	$\hbar$	1
	$\chi_{1-1}^S = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z})$	$2\hbar^2$	1	$-\hbar$	-1
	$\chi_{10}^S = \sqrt{\frac{1}{2}}[\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z})]$	$2\hbar^2$	1	0	0
自旋单态	$\chi_{00}^A = \sqrt{\frac{1}{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})]$	0	0	0	0

8.6 带电粒子在外场中的运动

- **带电粒子的薛定谔方程：**

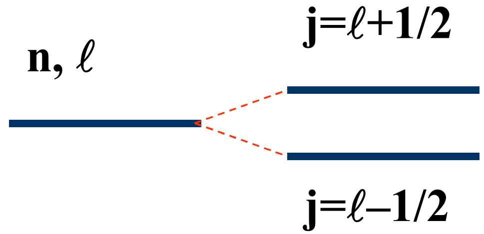
$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p} - \frac{q}{c}A\right)^2 + q\phi$$

概率流密度：$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}[\psi\nabla\psi^+ - \psi^+\nabla\psi] - \frac{q}{mc}\vec{A}\psi^+\psi$

j_x, j_y, j_z

- **塞曼效应**(轨道与外磁场的耦合)：$E = E_0,\ \ E_0 + \dfrac{e\hbar B}{2\mu c},\ \ E_0 - \dfrac{e\hbar B}{2\mu c}$ 对m_l退简并

- **精细结构**（轨道与自旋角动量的耦合）：



对 j 退简并

- **反常塞曼效应**（自旋与外磁场耦合）：对m_s退简并

如：Stern—Gerlach 实验中，当原子处于 S 态时， l = 0, m = 0的原能级 $E_{n\,l}$ 分裂为二:

$$E_{nlm} = E_{n00} = \begin{cases} E_{n0} + \dfrac{e\hbar B}{2\mu c} & (S_z = \dfrac{\hbar}{2}) \\ E_{n0} - \dfrac{e\hbar B}{2\mu c} & (S_z = -\dfrac{\hbar}{2}) \end{cases}$$

- **朗道能级：** 自由带电粒子在外磁场中的运动（不要求）

- **Stark效应：** 氢原子在外电场作用下产生谱线分裂现象

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \qquad \begin{cases} \hat{H}_0 = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \dfrac{e^2}{r} \\ \hat{H}' = e\vec{\varepsilon} \bullet \vec{r} = e\varepsilon z = e\varepsilon r\cos\theta \end{cases}$$

$$n = 2 \begin{cases} \psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1 - \varphi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200} - \psi_{210}] \Leftrightarrow E_{21}^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 \\ \psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1 + \varphi_2] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200} + \psi_{210}] \Leftrightarrow E_{22}^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 \\ \psi_3^{(0)} = \psi_{211} \Leftrightarrow E_{23}^{(1)} = 0 \\ \psi_4^{(0)} = \psi_{21-1} \Leftrightarrow E_{24}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

第九章 定态微扰论

9.1 非简并态微扰论

适用条件：非简并态，H’的矩阵元远小于能级间隔

$$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}', \quad \hat{H}|\psi_n>=E_n|\psi_n>, \quad \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}>=E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}>$$

能级的一级近似：$E_k^{(1)}=\hat{H}_{kk}^{(1)}=<\psi_k^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_k^{(0)}>$

波函数的一级近似：$|\psi_k^{(1)}>=\sum_{n\neq k}^{\infty}|\psi_n^{(0)}><\psi_n^{(0)}|\psi_k^{(1)}>=\sum_{n\neq k}^{\infty}a_{nk}^{(1)}|\psi_k^{(0)}>$

$$a_{nk}^{(1)}=\frac{\hat{H}_{nk}^{(1)}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}=\frac{<\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_k^{(0)}>}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

能级的二级近似：$E_k^{(2)}=\sum_{n\neq k}^{\infty}\frac{|<\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}>|^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}=\sum_{k\neq n}^{\infty}\frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$

例：带电的一维谐振子在外电场中的能级分裂

9.2 简并态微扰论

假设$E_k^{(0)}$是简并的，属于 $H^{(0)}$的本征值 $E_k^{(0)}$ 有 f_k 个归一化本征函数：$|k1>,\ldots,|kf_k>$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_k^{(0)}]|k\mu>=0 \qquad \mu = 1,2,3,\cdots,f_k$$

$$|\psi_k^{(0)}>=\sum_{\mu=1}^{f_k} c_\mu |k\mu>$$

一级修正解:
$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_k^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22}-E_k^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{f_k 1} & H'_{f_k 2} & \cdots & H'_{f_k f_k}-E_{f_k}^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

求解该久期方程就可以得到最多 f_k 个能量的一级修正