一、量子力学绪论

德布罗意关系 E：粒子能量 p：粒子动量 ν：粒子波频率 λ：粒子波波长 ω：粒子波角频率 k：粒子波矢

波动性内部转换：$k=2\pi/\lambda$、$\omega=2\pi\nu$、$\hbar=h/2\pi$、$\lambda=h/p$ 波矢与动量关系 $k=p/\hbar$，角频率与能量关系 $\omega=E/\hbar$

色散关系 非相对论粒子的色散关系：$E=p^2/2m$、$\omega=hk^2/2m$

极端相对论粒子的色散关系：$E=cp$，$p=E/c=h\nu/c=h/\lambda$

康普顿效应证明光的粒子性：散射光频率与散射角度有关

二、波函数与薛定谔方程

波函数 平面波不能有限归一化，此时 $|\psi(r,t)|^2$ 表示相对几率密度；$|\psi(r,t)|^2=1$ 时，表示波函数在全空间均匀分布

一维平面波波函数为 $\psi(x,t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$

态叠加原理

态叠加：ψ_1 ψ_2 为体系的可能状态，则 $\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2$ 也是体系的可能状态，c 为复常数对一个量子体系，可用完备的状态集合 $\{\psi_n\}$ 来表示任意的状态 ψ，即 $\psi=\sum_n c_n\psi_n$

对于动量平面波，动量几率幅 c(p,t) 与波函数 $\psi(r,t)$ 为傅里叶变换关系 $c(p,t)=\int\psi(r,t)e^{-\frac{i}{\hbar}pr}dr$

动量本征函数为 $\psi_p(r)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}pr}$

动量几率幅 $c(p,t)$ 也可以完全描写单个粒子的波动性，$|c(p,t)|^2$ 表示动量几率密度

$\delta(x-x')=\frac{1}{2\pi}\int e^{ik(x-x')}dk$ 称为坐标本征态

$\psi(x)=\int_\infty\delta(x-x')\psi(x')dx'=$

$\int\psi(x')\frac{1}{2\pi}\int e^{ik(x-x')}dkdx'$

$=\int(\int\psi(x')\frac{1}{2\pi}e^{ikx'}dx')e^{ikx}dk=\int C(k)e^{ikx}dk$

$c(p)=C(k)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}},k=\frac{p}{\hbar}$

薛定谔方程 单粒子系统薛定谔方程：

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{E}\psi=H\psi=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+U(\vec{r})\psi$

几率流密度 几率密度：$w(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r},t)|^2=\psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$

考虑几率密度的时变特性 $\frac{\partial}{\partial t}w(\vec{r},t)$

$\frac{\partial}{\partial t}w(\vec{r},t)=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi$ 其中 $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 和 $\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$ 两项均可从薛定谔方程（或其共轭式）中得到

代入后结果：

$\frac{\partial}{\partial t}w(\vec{r},t)=\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)$

定义几率流密度 $\vec{J}=\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$ 有几率流守恒式 $\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$

全空间几率守恒：$\int_V\frac{\partial w}{\partial t}d\tau=-\oint_S\vec{J}\cdot d\vec{S}=0$

令 $W_v=\int_V w(\vec{r},t)d\tau$ 为体系几率，有 W_v 为常数，全空间出现粒子的几率为 1，对波函数归一化后，归一化随时间保持

定态薛定谔方程的分离变量解 定态薛定谔方程：$H\psi=E\psi$ 也即能量本征方程，其中 H 为哈密顿算符，E 为本征值

对应的 $\psi(r)$ 为能量本征函数（态），有时也将 $\psi_n(r,t)=\psi_n(r)\exp(-\frac{i}{\hbar}E_nt)$ 称为能量本征函数

含时的薛定谔方程：对应定态的本征函数为完备的状态集 $\{\psi_n\}$

故有一般解为 $\psi(r,t)=\sum_n c_n\psi_n(r)\exp(-\frac{i}{\hbar}E_nt)$

对于自由粒子波函数，动量本征态一定是能量本征态，而能量本征态不一定是动量本征态（有不同的方向）

三、一维运动问题

一维无限深势阱 一维运动方程：$\frac{d^2}{dx^2}\psi+\frac{2\mu(E-U(x))}{\hbar^2}\psi=0$

一维无限深势阱的势能方程表达为:

$U(x)=\begin{cases}0,|x|<a\\+\infty,|x|>a\end{cases}$ 势阱外波函数为 0

阱内：令 $k=\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$ 得 $k=\frac{n\pi}{2a},n=1,2,3,\ldots$

因此有体系分立能级：$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{8\mu a^2}n^2$ 由归一化给出 $B=\frac{1}{\sqrt{a}}$ 因此完整定态解为

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{a}}\sin[\frac{n\pi}{2a}(x+a)],|x|<a\\0,|x|\geq a\end{cases}$$

根据特解（定态解），可以给出通解 $\psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x)\exp(-\frac{i}{\hbar}E_nt)$

一维无限深方势阱的定态解为两个传播方向相反的平面波叠加形成的驻波

一维运动问题分析 基态：体系中能量最低的状态，基态能量称为零点能

定态：即能量本征态，定态下一切力学量的本征值和相对分布不随时间改变

束缚态：无穷远处波函数为 0 的状态（即对应粒子被束缚在势阱中）vs 散射态

能级简并：对于相同的能量本征值 E_k，其对应的本征函数 ψ_k 不唯一

共轭定理：定态薛定谔方程的解满足共轭对称性，因此若能级非简并必为实解

推论：对于确定的能量本征值，必有一组实解可做其全部定态解的基底

反射定理：势能函数关于原点对称时，其对应定态解也满足空间对称性

推论：对于确定的能量本征值，若该能级非简并则必有确定宇称

宇称：空间反射变换算符的本征值

非简并定理：**一维束缚态必为非简并态，能量分立，且势能空间对称时必有确定宇称**

证明： 假设简并，对于同一个 E，方程有两个线性独立的解，而由 $\psi\psi'-\psi'\psi=c(常数)$

对于束缚态无穷远处为 0，c=0，$ln(\psi)=ln(\psi')+C$，两个解线性相关，矛盾

一维有限深方势阱

$$\psi(x)=\begin{cases}Ce^{\beta x}, & (x<-a/2)\\A\cos kx+B\sin kx, & (-a/2<x<a/2)\\De^{-\beta x}, & (a/2<x)\end{cases}$$

其中 $\beta=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}},k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

解得 $E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2$

$E_n=\frac{2\hbar^2}{ma^2}\xi_n^2,\quad 0<\xi_1<\frac{\pi}{2}<\xi_2<\pi<\cdots$

偶宇称态 (B=0,C=D) 奇宇称态 (A=0,C=-D)

基态为偶宇称态，激发态奇偶相间，对应能级低于无限深势阱

束缚态的能级总数为 $N=1+[\frac{a}{\hbar\pi}\sqrt{2mV_0}]$

三维无限深方势阱 按照直角坐标系分离变量 $\psi(r)=X(x)Y(y)Z(z)$

求解得到：$E_{n,m,l}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}(n^2/a^2+m^2/b^2+l^2/c^2)$

对应的波函数为:

$\psi_{n,m,l}(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin(\frac{n\pi x}{a})\sin(\frac{m\pi y}{b})\sin(\frac{l\pi z}{c})$

二维极限：c 趋近于 0，l=1 和 l=2 能级差距极大，粒子冻结在 l=1 能态，一维极限类似

平行平面极板 粒子在 x,y 方向上自由，在 z 方向上受限，波函数为

$\psi(x,y,z)=C\exp(i(k_xx+k_yy))\sin(k_zz),k_z=\frac{n\pi}{a}$ kx 和 ky 任意实数 (连续)

能量分立的原理是束缚态条件 (无穷远处波函数为 0) 只在分立值成立

一维线性谐振子 势能方程为 $U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$

能级为 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$

归一化波函数为

$\psi_n(x)=N_nH_N(\alpha x)\exp(-\alpha^2x^2/2)$

其中 $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}},N_n=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^nn!}}$

常用谐振子状态：

n=0 (基态)：$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$，$\psi_0(x)=(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$ 偶宇称，零点能 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$

n=1 (第一激发态)：$E_1=\frac{3}{2}\hbar\omega$，$\psi_1(x)=(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}}\alpha xe^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$ 奇宇称

n=2 (第二激发态)：$E_2=\frac{5}{2}\hbar\omega$，$\psi_2(x)=(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}}(2\alpha^2x^2-1)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$ 偶宇称

谐振子定态必为束缚态

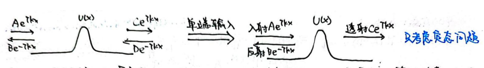
相干态定义：将基态波包平移（中心从 x=0 移到 x=x0) 得到的态

特点:1. 不是能量本征态 2. 不是定态，几率密度随时间变化 3. 波包形状保持不变，波包中心周期性变化 $|\psi(x,t)|^2=|\psi(x-x_0cos\omega t)|^2$

量子隧穿效应

背景：粒子可以进入 E<U 的区域，由定态薛定谔方程，这一区域的波函数可以不为 0

一维散射问题的一般性描述：无穷远处波函数不一定为 0，只考虑定态问题



$x\to\pm\infty$ 时 $U(x)=0$，$E>0$

$\Rightarrow\begin{cases}x\to-\infty, \psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}\\x\to+\infty, \psi=Ce^{ikx}+De^{-ikx}\end{cases}$

	波函数 ψ	几率流 $J=\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\frac{d\psi^*}{dx}-\psi^*\frac{d\psi}{dx})$
入射	Ae^{ikx}	$J_I=\lvert A\rvert^2v$
反射	Be^{-ikx}	$J_R=-\lvert B\rvert^2v$ $(v=\frac{\hbar k}{\mu})$
透射	Ce^{ikx}	$J_D=\lvert C\rvert^2v$

☆ $\begin{cases}反射系数 R=\frac{|J_R|}{|J_I|}=\frac{|B|^2}{|A|^2}\\透射系数 D=\frac{|J_D|}{|J_I|}=\frac{|C|^2}{|A|^2}\end{cases}$ 物理意义：几率流强度比值

定态下所有一维散射问题均有 R+D=1

② 证明：对定态下所有一维散射问题，均有 R+D=1

$\psi(-\infty)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$

这一项为实数，实数 $A-A^*=0$

$J=\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\frac{d\psi^*}{dx}-\psi^*\frac{d\psi}{dx})\xlongequal{v=\frac{\hbar k}{\mu}}|A|^2v-|B|^2v+\underline{\frac{i\hbar}{2\mu}[AB^*e^{2ikx}(ik)+BA^*(-ik)e^{-2ikx}}-c.c.]$

$=|A|^2v-|B|^2v=J_I+J_R$ 注：一般叠加态没有 $J(-\infty)=J_I+J_R$

考虑几率流守恒：$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial J}{\partial x}=0$，定态下 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0\Rightarrow J(x)$ 为常量

由 $J(+\infty)=J(-\infty)\Rightarrow J_I+J_R=J_D\Rightarrow J_I=J_D+|J_R|$ $\frac{|J_R|}{|J_I|}+\frac{|J_D|}{|J_I|}=1$，即 R+D=1

半无限宽势垒

$\begin{cases}U(x)=0,\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx},x\leq 0\\U(x)=U_0,\psi(x)=De^{-\alpha x},x>0\end{cases}$

$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},\alpha=\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$

方势垒穿透

$\frac{B}{A}=\frac{(k^2+\alpha^2)sh(\alpha a)}{(k^2-\alpha^2)sh(\alpha a)+2ik\alpha ch(\alpha a)}$

$\frac{C}{A}=\frac{2ik\alpha e^{-ika}}{(k^2-\alpha^2)sh(\alpha a)+2ik\alpha ch(\alpha a)}$

重要结论 1：根据几率流守恒定律，得到定态下 J(x) 为常量

重要结论 2：透射系数 $D\approx D_0\exp(-2\alpha a)$，其中 $\alpha=\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$

四、力学量算符与氢原子

力学量算符

算符：作用于波函数，将其变为另一个函数的运算

哈密顿量算符：$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})$

角动量算符：$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}=-i\hbar\vec{r}\times\nabla$

算符 $\hat{F}$ 的本征方程为 $\hat{F}(\vec{r},-i\hbar\nabla)\psi_\lambda(\vec{r})=\lambda\psi_\lambda(\vec{r})$

测量假设（量子力学基本假设 1）：本征值的集合对应力学量实际可能的测量值集合

厄密性质：$\int\Psi^*(\hat{F}\psi)d\tau=\int(\hat{F}\Psi)^*\psi d\tau$

($d\tau$ 为体积元，对于三维空间即为 $dxdydz$)

即 $F^+=F$，则 F 称为厄米算符

用内积表示为 $(u,Fv)=(Fu,v)$

其中厄米共轭的定义：$(u,F^+v)\equiv(Fu,v)$

积分表示为 $\int\Psi^*(\hat{F}\psi)d\tau=\int(\hat{F}^+\Psi)^*\psi d\tau$

性质 1：$(\hat{A}\hat{B})^+=\hat{B}^+\hat{A}^+$

性质 2：$(\hat{A}^+)^+=\hat{A}$

性质 3：若 $\hat{F}=C$ 为复常数，则 $\hat{F}^+=C^*$

重要结论：厄米算符的本征值均为实数，力学量算符均为厄米算符

证明：

$\int\psi^*(F\phi)\cdot d\tau=\int(F\psi)^*\phi\cdot d\tau$，取 $\phi=\psi$

这样得到:

$\int\psi^*(F\psi)\cdot d\tau=\int(F\psi)^*\psi\cdot d\tau$

$\hat{F}\psi=\lambda\psi$

左边 $=\lambda\int\psi^*\psi\cdot d\tau$ 右边 $=\lambda^*\int\psi^*\psi\cdot d\tau$ $\lambda=\lambda^*$ (是实数)

动量算符 本征方程为 $\hat{p}\psi=p\psi=-i\hbar\nabla\psi$

其解为 $\psi_p(\vec{r})=Ce^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$

1. 函数规格化–归一不同动量本征函数的内积到 δ 函数:

$\int\psi^*_{p'}(\vec{r})\psi_p(\vec{r})d\tau=\delta^3(\vec{p}-\vec{p'})$

此外:$\int\psi^*_p(\vec{r'})\psi_p(\vec{r})d\tau=\delta^3(\vec{r'}-\vec{r})$

关键积分：$\int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d\tau=(2\pi\hbar)^3\delta^3(\vec{p})$

得到归一化系数 $C=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$

2. 箱归一化–将连续谱动量转化为离散谱动量（人为添加边界条件）

此时限制相对箱壁上对应点有相同值，可以归一化内积到 1

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

取点 A(-L/2,0,0),B(L/2,0,0),$\psi_A=\psi_B$

$=>Cexp(-ip_xL/2\hbar)=Cexp(ip_xL/2\hbar)$

$=>exp(ip_xL/\hbar)=1$，即 $p_x=\frac{2\pi\hbar n_x}{L}$

自由粒子波函数为 $\psi_p(\vec{r},t)=Ae^{i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar}=\psi_p(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$

证明： 动量算符满足厄密性

$\int\psi^*(\hat{p}\phi)\cdot dx=\int(\hat{p}\psi)^*\phi\cdot dx$

$\int\psi^*(-i\hbar\frac{d}{dx})\phi\cdot dx=\int(-i\hbar\frac{d}{dx}\psi)^*\phi\cdot dx$

$\Rightarrow\int dx(\psi^*\frac{d}{dx}\phi+\frac{d}{dx}\psi^*\phi)=\int dx\frac{d}{dx}(\psi^*\phi)$

(1) 若假设无穷远处波函数为零，则厄密性满足。

(2) 若满足箱归一化条件，即：

$\psi^*(L/2)\phi(L/2)=\psi^*(-L/2)\phi(-L/2)$ $(L\to+\infty)$ 则厄密性也满足。

角动量算符 $\vec{L}=\begin{vmatrix}\hat{i} & \hat{j} & \hat{k}\\x & y & z\\-i\hbar\partial_x & -i\hbar\partial_y & -i\hbar\partial_z\end{vmatrix}$

引入球坐标转换：

$x=r\sin\theta\cos\phi,y=r\sin\theta\sin\phi,z=r\cos\theta$

$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}=-i\hbar\vec{r}\times\nabla=-i\hbar\vec{e}_r\times\nabla=-i\hbar\vec{e}_r\times(\vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r}+\vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi})$ 利用单位矢量的叉乘关系：$\vec{e}_r\times\vec{e}_r=0,\quad\vec{e}_r\times\vec{e}_\theta=\vec{e}_\varphi,\quad\vec{e}_r\times\vec{e}_\varphi=-\vec{e}_\theta$

得到：$\vec{L}=-i\hbar(\vec{e}_\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\vec{e}_\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi})$

(i) $\hat{L}_z$ 算符：算符形式 $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$，本征方程：$\hat{L}_z\psi_m=\lambda\psi_m$，特征值 $\lambda=m\hbar$ 无量纲

本征方程的解 $\psi_m(\varphi)=Cexp(im\varphi)$ $m=0,\pm1,\pm2$，单值性 $\psi_m(\varphi+2\pi)=\psi_m(\varphi)$

归一化解：$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}exp(im\varphi)$

(ii) $\hat{L}^2$ 算符：算符形式：$\hat{L}^2=-\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$ 本征方程：$\hat{L}^2Y=\lambda\hbar^2Y$

为使得 $\hat{L}^2$ 算符本征函数也是 $\hat{L}_z$ 算符本征函数，设 $Y(\theta,\varphi)=P(\theta)exp(im\varphi)$

求解方程，只有在 $\lambda=l(l+1)$ 时允许有物理解：$P_l^m(w)=\frac{1}{2^ll!}(1-w^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^{l+m}}{dw^{l+m}}(w^2-1)^l$

重要结论：球谐函数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 是角动量算符 L^2,L_z 的共同本征函数

不考虑自旋时，L^2 的简并度为 2l+1

球谐函数正交归一：

共轭性质：$Y^*_{l,m}(\theta,\phi)=(-1)^mY_{l,-m}(\theta,\phi)$

(1) l=0 $Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，无方向性，也是 $\hat L_z$、$\hat L^2$ 本征态，$\hat L_z Y_{00}=\hat L_y Y_{00}=\hat L_x Y_{00}=0$ 无方向性

(2) l=1 $Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$，$Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$ 有方向性

仅 $\hat L_z$、$\hat L^2$ 本征态！

$L_z=xp_y-yp_x, L_x=yp_z-zp_y, L_y=zp_x-xp_z$

氢原子模型

中心力场模型：运动分解为质心运动 ＋ 相对质心运动，通过分离变量，只关心相对运动

再对 $\vec r$ 实行分离变量，$\psi(\vec r_1,\vec r_2)=\psi(\vec r)\phi(\vec R)$

⇒分离变量结果：$\begin{cases}\text{相对运动：}[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)]\psi(\vec r)=E\psi(\vec r) \Rightarrow \text{后续只关心相对运动}\\ \text{质心运动：}-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\vec R)=(E_{总}-E)\phi(\vec R)\end{cases}$

之后分离变量 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$

根据哈密顿量表达式将动量分为径向动量和转动动量

$$\begin{cases}\frac{\hat L^2Y(\theta,\phi)}{Y(\theta,\phi)}=\lambda\hbar^2\ [\text{以前级数求解得}\lambda=l(l+1)]\\ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[U(r)+\frac{\lambda\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R=ER(r)\end{cases}$$

得到能量本征值，有束缚态解，离散谱（E>0 时非束缚态，连续谱）

$E=-\frac{m_e}{2\hbar^2n^2}(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0})^2$，$n=1,2,3,\ldots$，氢原子 Z=1

其中 $n=n_r+l+1$，$l=0,1,2,\ldots$，n_r 为径量子数

氢原子能谱：$E_n=-\frac{13.6}{n^2}eV$

宇称性质只与角量子数 l 有关，l 为奇数时为奇宇称，l 为偶数时为偶宇称

$\psi_{n,l,m}(-\vec r)=(-1)^l\psi_{n,l,m}(\vec r)$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\times\left(\frac{2r}{na}\right)^le^{-\frac{r}{na}}L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2r}{na}\right)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

$\psi_{100}=\sqrt{\frac{1}{\pi a^3}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right)=\sqrt{\frac{4}{a^3}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right)Y_{00}(\theta,\phi)$

$\psi_{200}=\sqrt{\frac{1}{2a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a}\right)Y_{00}(\theta,\phi)$

$\psi_{21m}=\sqrt{\frac{1}{6a^3}}\left(\frac{r}{2a}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a}\right)Y_{1m}(\theta,\phi),(m=1,0,-1)$

五、本征函数系与测量问题

本征函数系

正交性定理：同一个厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交

共同本征函数定理：若两个算符 F,G 满足 $[F,G]=0$，则 F,G 有组成完全系的共同本征函数

证明：

$[A,B]=0$，$A\psi_n=a_n\psi_n$，$B\phi_k=b_k\phi_k$ 将 ψ_n 展开 $\psi_n=\sum_k C_{nk}\phi_k$ 考虑简并 $B\phi_{im}=b_i\phi_{im}$

$\psi_n=\sum_i C_{in}\phi_{in}=\sum_i u_i$ …… $B\psi_n=b_i\psi_n$ ‖ $A\psi_n=a_n\psi_n$ ⇒ $\sum_i(A-a_n)u_i=0$

令 $u_i=(A-a_n)\psi_i$ $\sum_i u_i=0$ 由 $AB=BA$ $Bu_i=b_iu_i$（b_i不同） 若 $u_i\neq0$，则正交，矛盾，$u_i=0$

ψ_i 即为共同本征函数 $\psi_i\to\psi_i$ 每个 $\psi_n=\sum\psi_{ni}$ $\{\psi_n\}$ 完全之系（由 $\{\psi_n\}$ 完全系）

力学量完全集（完备算符集）：相互之间两两对易，能够对一个量子体系全部状态进行非简并分类标记的最少数目的力学量算符

力学量完全集的共同本征函数系必然为正交函数系对易相关：$[x,p]=i\hbar,[L_x,L_y]=i\hbar L_z$，$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$

三维空间单粒子选取方法：坐标 $\{x,y,z\}$ 动量 $\{px,py,pz\}$ 转动 $\{Lz,L^2\}$ 原子状态：H,L^2,L_z,S_z

算符与力学量的关系

力学量平均值计算：

$\bar F=\sum_n\lambda_nW(\lambda_n)=\sum_n\lambda_n|C_n|^2$，$C_n=\int\phi^*_n(x)\psi(x,t)dx$

平均值公式：$\bar F(t)=\int\psi^*(x,t)\hat F\psi(x,t)dx$

若未归一化，可用 $\frac{\int\psi^*(x,t)\hat F\psi(x,t)dx}{\int\psi^*(x,t)\psi(x,t)dx}$

证明：将波函数用对应力学量 F 的本征函数系展开

$\int\psi^*\hat F\psi dx=\int\sum_n(C_n\psi_n)^*\hat F\sum_m C_m\psi_m dx=\sum_{n,m}\int\psi_n^*\lambda_m\psi_m dx\cdot C_n^*C_m=\sum_{n,m}\lambda_mC_n^*C_m\int\psi_n^*\psi_m dx=\sum_{n,m}\lambda_nC_n^*C_m\delta_{nm}=\sum_n\lambda_n|C_n|^2$

因此：$\bar F=\sum\lambda_n|C_n|^2=\int\psi^*\hat F\psi dx$. 证毕

测量问题总结：测量值为本征值，测量几率由几率幅（波函数）决定

不确定关系

厄米算符 $\Delta F=\hat F-\bar F$ 有 $\overline{(\Delta F)^2}=\overline{F^2}-\bar F^2$(不确定度)

不确定关系：若不对易算符 $[\hat F,\hat G]=\hat F\hat G-\hat G\hat F=i\hat C$

则有 $\overline{(\Delta F)^2}\,\overline{(\Delta G)^2}\geq\frac14|\bar C|^2$

证明：利用积分非负性：

证明：取积分 $I(\xi)=\int|(\xi\Delta\hat F-i\Delta\hat G)\psi|^2d\tau\ge0$ 注：ξ为实数

$I(\xi)=\int[\xi(\Delta\hat F\psi)^*+i(\Delta\hat G\psi)^*][\xi(\Delta\hat F\psi)-i(\Delta\hat G\psi)]d\tau$ …厄米算符的值必为实数

$=\xi^2\int(\Delta\hat F\psi)^*(\Delta\hat F\psi)d\tau-i\xi\int[(\Delta\hat F\psi)^*(\Delta\hat G\psi)-(\Delta\hat G\psi)^*(\Delta\hat F\psi)]d\tau+\int(\Delta\hat G\psi)^*(\Delta\hat G\psi)d\tau$

厄米性 $=\xi^2\int\psi^*(\Delta\hat F)^2\psi d\tau-i\xi\int\psi^*(\Delta\hat F\Delta\hat G-\Delta\hat G\Delta\hat F)\psi d\tau+\int\psi^*(\Delta\hat G)^2\psi d\tau$

平均值 $=\overline{(\Delta\hat F)^2}\xi^2-i\overline{[\Delta\hat F,\Delta\hat G]}\xi+\overline{(\Delta\hat G)^2}$ 注：$[\Delta\hat F,\Delta\hat G]=[\hat F-\bar F,\hat G-\bar G]=[\hat F,\hat G]=i\hat C$

$=\overline{(\Delta\hat F)^2}\xi^2-i\overline{[\hat F,\hat G]}\xi+\overline{(\Delta\hat G)^2}$

$=\overline{(\Delta\hat F)^2}\xi^2+\bar C\xi+\overline{(\Delta\hat G)^2}$

由 $\Delta\le0$ ⇒ $\overline{(\Delta F)^2}\neq0$ 时，有 $\overline{(\Delta F)^2}\cdot\overline{(\Delta G)^2}\ge\frac{\bar C^2}{4}$

取等条件：$I(\xi)=0$ ⇒ $(\xi\Delta\hat F-i\Delta\hat G)\psi=0$ 此时体系处于最小不确定态

对于势垒穿透问题,$\hat x,\hat T,\hat H$ 彼此不对易，H、T、V 彼此不对易，但是平均值满足 $\bar H=\bar T+\bar V$

线性谐振子零点能证明：

同一状态下：$\begin{cases}|C(p)|^2=\frac{\beta}{\sqrt\pi}e^{-\beta^2p^2}\\|\psi(x)|^2=\frac{\alpha}{\sqrt\pi}e^{-\alpha^2x^2}\end{cases}$ 其中 α、β 大 ⇒ 函数宽度小，且相互制约

线性谐振子平均能量：$\bar E=\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac12m\omega^2\overline{x^2}$，其中 $\bar x=0,\bar p=0$

$\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}-\bar x^2=\overline{x^2}$，$\overline{(\Delta p)^2}=\overline{p^2}$　取等条件：$\overline{(\Delta p)^2}=\frac12m\omega\hbar$，$\overline{(\Delta x)^2}=\frac{\hbar}{2m\omega}$

⇒ $\bar E=\frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2m}+\frac12m\omega^2\overline{(\Delta x)^2}\ge\omega\sqrt{\overline{(\Delta p)^2}\cdot\overline{(\Delta x)^2}}\ge\frac12\hbar\omega$

得到"非零"的"零点能" $E_0=\frac12\hbar\omega$

守恒量

力学量期望随时间的变化：考虑力学量期望值对时间的导数：

$\frac{d\bar F}{dt}=\int\psi^*\frac{\partial\hat F}{\partial t}\psi dx+\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat F\psi dx+\int\psi^*\hat F\frac{\partial\psi}{\partial t}dx$　$\hat F$通常显含t！

考虑 Sch 方程：$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\hat H\psi$，$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}(\hat H\psi)^*$　☆☆：$\frac{d\bar F}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F,\hat H]}$ 证明需掌握

∴有 $\frac{d\bar F}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\left(-\int(\hat H\psi)^*\hat F\psi dx+\int\psi^*\hat F\hat H\psi dx\right)$

$\underline{\underline{\hat H\text{厄米}}}\ \overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\int\psi^*\hat F\hat H\psi dx-\frac{1}{i\hbar}\int\psi^*\hat H\hat F\psi dx=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F,\hat H]}$

若$\hat F$不显含时间，有$\frac{\partial\hat F}{\partial t}\equiv0$，则 $\frac{d\bar F}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F,\hat H]}$

守恒量：若 F 不显含时间且与 H 对易，则力学量期望值不随时间改变，称 F 为守恒量

守恒量的例子：自由粒子中 p、H；一维无限深势阱中 p、H；一维谐振子只有 H；氢原子中 L^2、Lz、H

测量与运动

重要结论 1：定态下，不显含时的任意力学量平均值与测量几率不随时间变化

重要结论 2：守恒量 F 的本征态可以随时间保持

重要结论 3：守恒量 F 的测量几率和分布不随时间改变

总结：守恒量都不变，定态下不显含时力学量不变

六、量子力学中的矩阵表象

态和力学量的表象

表象：量子力学中态和力学量的具体表示方式（可理解为波函数的自变量）

此前我们使用的 $\psi(\vec r,t)$ 对应坐标表象，同一种态在不同表象中波函数不同，但意义相同力学量在不同表象中表现为作用于对应波函数的算符

量子力学的矩阵形式

算符的矩阵形式：$F_{mn}=\int u^*_m(x)\hat Fu_n(x)dx$

力学量算符在自身表象中为对角阵

① 推导过程：设有 $\hat F\psi(x,t)=\phi(x,t)$，同时有 $\begin{cases}\psi(x,t)=\sum_n a_n(t)u_n(x)\\ \phi(x,t)=\sum_n b_n(t)u_n(x)\end{cases}$ 为同一组基的展开

则有：$b_m(t)=\int u_m^*(x)\phi(x,t)dx=\int u_m^*(x)\hat F\psi(x,t)dx=\int u_m^*(x)\hat F\sum_n a_n(t)u_n(x)dx$ ☆☆☆

$=\sum_n\int u_m^*(x)\hat Fu_n(x)dx\cdot a_n(t)$ ⇒ 用矩阵表示算符$\hat F$，则 $F_{mn}\equiv\int u_m^*(x)\hat Fu_n(x)dx$

用矩阵观看算符作用：n×n矩阵作用在 n×1 列向量上，得到另一个列向量.

(i) 厄米性：对厄米算符$\hat F$，$F_{mn}=\int u_m^*\hat Fu_ndx=\int(\hat Fu_m)^*u_ndx=\left[\int u_n^*\hat Fu_mdx\right]^*=F_{nm}^*$ ⇒ $F^\dagger=F$

(ii) 算符在自身表象中的矩阵表示为对角矩阵，$F_{mn}=\int u_m^*\hat Fu_ndx=\lambda_n\delta_{mn}$

其对角元素为本征系$\{u_n(x)\}$对应的本征值λ_n. 由本征值可直接构造矩阵

用矩阵形式表达量子力学的重要公式：期望值公式、本征值方程、薛定谔方程

① 期望值公式：$\bar F=\int\psi^*(x,t)\hat F\psi(x,t)dx$，$\begin{cases}\psi(x,t)=\sum_n a_n(t)u_n(x)\\ \psi^*(x,t)=\sum_m a_m^*(t)u_m^*(x)\end{cases}$

$\bar F=\int\sum_{m,n}a_m^*(t)u_m^*(x)\hat Fa_n(t)u_n(x)dx=\sum_{m,n}a_m^*(t)F_{mn}a_n(t)$

⇒ 矩阵形式：$\bar F=\Psi^\dagger F\Psi=[a_1^*,a_2^*,\cdots]\begin{bmatrix}F_{11}&\cdots\\ \vdots&\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1\\a_2\\ \vdots\end{bmatrix}$

② 本征值方程：$\hat F\psi(x)=\lambda\psi(x)$，$\psi(x)=\sum_n a_nu_n(x)$

⇒ 矩阵形式：$\begin{bmatrix}F_{11}&\cdots\\ \vdots&\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1\\ \vdots\end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix}a_1\\ \vdots\end{bmatrix}$ 其矢 $\Psi=\begin{bmatrix}a_1\\ \vdots\end{bmatrix}$　$a_n=\int u_n^*(x)\psi(x)dx$

③ Sch 方程：$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi$

⇒ 矩阵形式：$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{bmatrix}a_1\\ \vdots\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}H_{11}&H_{12}&\cdots\\ \vdots&\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1\\ \vdots\end{bmatrix}$，$H_{mn}=\int u_m^*(x)\hat Hu_n(x)dx$ 态矢 $C=\begin{bmatrix}\vdots\end{bmatrix}$

用矩阵形式求解力学量的本征值–久期方程和对角化 F 矩阵

① 考虑本征值方程（矩阵）：$F\psi=\lambda\psi$，$(F-\lambda I)\psi=0$，ψ有非零解的条件 $|F-\lambda I|=0$

方程 $|F-\lambda I|$ 称为久期方程，可解出一组本征值 $\lambda_1,\cdots\lambda_n,\cdots$，再代入方程求本征矢.

② 得到对角化的矩阵 F.

(i) 取F自身表象，基底为F本征态，则根据本征值直接写出对角化矩阵

(ii) 利用本征向量组成的矩阵 $U=[\psi_1\ \psi_2\cdots\psi_n]$，$\psi_1\cdots\psi_n$ 为本征向量

则 $U^\dagger FU=[\psi_1\ \psi_2\cdots\psi_n]^\dagger F[\psi_1\cdots\psi_n]=[\psi_1\cdots\psi_n]^\dagger[\lambda_1\psi_1,\cdots\lambda_n\psi_n]=\begin{bmatrix}\lambda_1&&\\&\ddots&\\&&\lambda_n\end{bmatrix}$

表象变换：不同表象之间变换的转移矩阵 S

矩阵表象主要作用：便于表象变换和求解测量问题

Dirac 符号系统

Dirac 符号是不考虑表象情况下，对量子力学的重新书写

① 波函数与力学量：用右矢 $|\psi\rangle$ 表示坐标表象，类似地，左矢表示 $\langle x|$ 表象

$\langle\vec r|\psi(t)\rangle=\psi(\vec r,t)$，$\hat F|\psi(t)\rangle=|\Phi(t)\rangle$ ⇒ $\langle\vec r|\hat F|\psi(t)\rangle=\langle\vec r|\Phi(t)\rangle=\phi(\vec r,t)$

性质：$\langle\psi|\hat F|\phi\rangle^*=\langle\phi|\hat F^\dagger|\psi\rangle=(\hat F|\psi\rangle)^\dagger|\phi\rangle$ ⇒ 在这里中，$\langle\psi|\hat F^\dagger=(\hat F|\psi\rangle)^\dagger$

② Sch 方程与本征方程

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\hat H|\psi(t)\rangle$ $\xleftrightarrow[\psi(\vec r,t)=\langle\vec r|\psi(t)\rangle]{\text{坐标表象}}$ $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec r,t)=\hat H(\vec r,-i\hbar\nabla)\psi(\vec r,t)$

$\hat F|\psi_n\rangle=\lambda_n|\psi_n\rangle$　　$\hat F(\vec r,-i\hbar\nabla)\psi_n(\vec r)=\lambda_n\psi_n(\vec r)$

③ 正交归一系与展开：

$|\psi\rangle=\sum_n C_n|\psi_n\rangle$，其中 $C_n=\langle\psi_n|\psi\rangle$ ⇒ $|\psi\rangle=\sum_n\langle\psi_n|\psi\rangle|\psi_n\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle$

因此有 $\boxed{\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|=1}$，即单位算符 $|\psi_n\rangle$ 具有封闭性。注：结果为单位算符，可代为1

在坐标表象中连续谱性质：

$\sum_n\psi_n(x)\psi_n^*(x')=\sum_n\langle x|\psi_n\rangle\langle\psi_n|x'\rangle=\langle x|\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|x'\rangle=\langle x|1|x'\rangle=\delta(x-x')$

$|\psi\rangle=\sum_n a_n|u_n\rangle=\sum_n b_n|v_n\rangle$，左乘 $\langle v_k|$ ⇒ $b_k=\langle v_k|\psi\rangle=\sum_n\langle v_k|a_n|u_n\rangle$

谐振子升降算符

对于一维线性谐振子难以求解的问题，我们给出**占有数表象下利用升降算符**简便求解的方法

对谐振子的哈密顿量做无量纲化：

$H=\frac{p^2}{2m}+\frac12m\omega^2x^2=\hbar\omega\frac12\left[\frac{p^2}{m\hbar\omega}+\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right]=\hbar\omega\frac12(p'^2+x'^2)$

$H=\hbar\omega\frac12(p'^2+x'^2)=\hbar\omega\frac12[(x'-ip')(x'+ip')+1]$

$\begin{cases}\hat a^\dagger=\frac{1}{\sqrt2}(x'-ip')=\frac{1}{\sqrt2}(\alpha x-\frac1\alpha\frac{d}{dx})\\ \hat a=\frac{1}{\sqrt2}(x'+ip')=\frac{1}{\sqrt2}(\alpha x+\frac1\alpha\frac{d}{dx})\end{cases}$　$\hat N=\hat a^\dagger\hat a$

$\hat a^\dagger$ 为 $\hat a$ 的共轭算符，满足关系 $[\hat a,\hat a^\dagger]=1$

$\hat N=\hat a^\dagger\hat a$，设$|\psi_n\rangle$ 为$\hat N$ 的本征矢，简记作$|n\rangle$，

有$\hat N|n\rangle=n|n\rangle$

n 称为占有数,$\hat N$ 表象称为占有数表象，

显然$\hat H|n\rangle=\hbar\omega(\hat N+\frac12)|n\rangle=\hbar\omega(n+\frac12)|n\rangle$

说明 $|n\rangle$ 也是能量本征态

由 $\hat H=\hbar\omega(\hat a^\dagger\hat a+\frac12)=\hbar\omega(\hat N+\frac12)$，求解基态 ⇔ 找到$\hat N$最小本征值.

由平均值公式：$\langle\hat N\rangle=\langle n|\hat N|n\rangle=\langle n|a^\dagger a|n\rangle=(n,a^\dagger an)=(an,an)\geq0$ → 内积非负质

且有 $\langle n|\hat N|n\rangle=n\langle n|n\rangle$，显然$\langle n|n\rangle\ge0$ ⇒ $n\ge0$，即n有下限，若n=0状态存在则为基态

同样由这两式：$\langle0|\hat N|0\rangle=0\cdot\langle0|0\rangle=0$，有 $(a\psi_0,a\psi_0)=0$ ⇒ 基态方程 $a|0\rangle=0$

将基态方程 $a|\psi_0\rangle=0$ 代入坐标表象中：$(\alpha x+\frac1\alpha\frac{d}{dx})\psi_0(x)=0$ 得到关于基态的一阶常微分方程

解一阶常微分方程可得：$\psi_0(x)=\frac{\sqrt\alpha}{\sqrt[4]\pi}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}$ 为归一化的基态解.　注：$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

易知：$H\psi_0(x)=\hbar\omega(a^\dagger a+\frac12)\psi_0(x)=\frac12\hbar\omega\psi_0(x)=E_0\psi_0(x)$ ⇒ $E_0=\frac12\hbar\omega$.

升降性质：$\hat a|n\rangle=\sqrt n|n-1\rangle$，

$\hat a^\dagger|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle$

④ 升降算符与升降性质　　$a^\dagger a=aa^\dagger-1$

计算：$a|n\rangle=|\phi\rangle$，考虑 $\hat N|\phi\rangle=(a^\dagger a)|\phi\rangle=(aa^\dagger-1)a|n\rangle=aa^\dagger a|n\rangle-a|n\rangle=a\hat N|n\rangle-a|n\rangle$

由 $\hat N|n\rangle=n|n\rangle$，$\hat N|\phi\rangle=(n-1)a|n\rangle=(n-1)|\phi\rangle$. ⇒ $|\phi\rangle$也为$\hat N$的本征态.

由一维束缚态非简并，$|\phi\rangle$与$|n-1\rangle$为同一个态 ⇒ 设$|\phi\rangle=c|n-1\rangle$

归一化 $|n-1\rangle$：$\langle n-1|n-1\rangle=(\frac{an}{c},\frac{an}{c})=\frac{1}{|c|^2}(an,an)=\frac{1}{|c|^2}\langle n|a^\dagger a|n\rangle=\frac{n}{|c|^2}$ ⇒ $c=\sqrt n$.

推导其他本征态：

能级：$\hat H=\hbar\omega(a^\dagger a+\frac12)$ ⇒ $E_n=\hbar\omega(n+\frac12)$，$n=0,1,2\cdots$

若将能量单位 $\hbar\omega$ 看作一个粒子，本征态$|n\rangle$代表粒子数为 n ⇒ $\begin{cases}\hat a\text{为粒子湮没算符}\\ \hat a^\dagger\text{为粒子产生算符}\end{cases}$

波函数：$|n\rangle=\frac{1}{\sqrt n}\hat a^\dagger|n-1\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat a^\dagger)^n|0\rangle$，已知$|0\rangle$

在坐标表象下，$\langle x|0\rangle=\frac{\sqrt\alpha}{\sqrt[4]\pi}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}$ ⇒ $\psi_n(x)=\langle x|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{(\sqrt2)^n}(\alpha x-\frac1\alpha\frac{d}{dx})^n\frac{\sqrt\alpha}{\sqrt[4]\pi}e^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}$

七、电子的自旋与角动量

电子自旋

电子有轨道磁矩 $\mu_L=-\frac{e}{2m_e}L$，自旋磁矩 $\mu_S=-\frac{e}{m_e}S$

核心：自旋类似角动量，但是纯内在构造算符，没有经典对应

引入自旋后，氢原子的波函数需要考虑的量子数增加到 4 个

自旋算符与旋量波函数：

① 自旋算符 $\hat S$　注：也可用泡利算符 $\hat\sigma$，两者关系为 $\hat S=\frac\hbar2\hat\sigma$，$\hat S_i=\frac\hbar2\hat\sigma_i$

☆ 电子自旋为电子内部基本构造，与一般力学量不同，不能写作 $S(\vec r,\vec p)$ 形式，也无经典对应

☆ 自旋分量算符 $\hat S_i$ 有本征值 $m_s\hbar$，$m_s=-\frac12,\frac12$，平方算符 $\hat S^2=\hat S_x^2+\hat S_y^2+\hat S_z^2=\frac34\hbar^2$ 为常量

对比：轨道角动量 $\hat L^2$：$l(l+1)\hbar^2$ $(l=0,1,2,\cdots)$ 自旋角动量 $\hat S^2$：$s(s+1)\hbar^2$，$s=\frac12$

在$\hat S_z$表象中，可以用矩阵表达 $\hat S_x,\hat S_y,\hat S_z$ … 只有两个本征态 ⇒ 二阶矩阵

☆ $S_x=\frac\hbar2\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$　$S_y=\frac\hbar2\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$　$S_z=\frac\hbar2\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$　对易关系 $\begin{cases}[\hat S_x,\hat S_y]=i\hbar\hat S_z\\ [\hat S_y,\hat S_z]=i\hbar\hat S_x\\ [\hat S_z,\hat S_x]=i\hbar\hat S_y\end{cases}$

易见：$\hat S_x,\hat S_y,\hat S_z$ 无共同本征态 ⇒ $\hat S=S_x\hat e_x+S_y\hat e_y+S_z\hat e_z$ 无本征态！

但与轨道角动量$\hat L$相同：$[\hat S^2,\hat S_x]=[\hat S^2,\hat S_y]=[\hat S^2,\hat S_z]=0$

② 旋量波函数　在原来表示方式基础上，增加3新量度自旋　$\psi(\vec r,t)\Rightarrow\psi(\vec r,S_z,t)$

考虑：$\chi_+=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\uparrow$ $\chi_-=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\downarrow$ ⇒ $\psi(\vec r,t)=\psi_1(\vec r,t)\chi_++\psi_2(\vec r,t)\chi_-=\begin{pmatrix}\psi_1(\vec r,t)\\ \psi_2(\vec r,t)\end{pmatrix}$ 波函数有两个自旋分量

□ 此时几率密度：$w(\vec r,t)=\psi^\dagger\psi=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2$ ⇒ 归一化条件：$\int\psi^\dagger\psi d\tau=\int(|\psi_1|^2+|\psi_2|^2)d\tau=1$

$\psi(\vec r,t)=\psi_1(\vec r,t)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\psi_2(\vec r,t)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ ⇒ $w(+\frac\hbar2)=\int|\psi_1|^2d\tau$，$w(-\frac\hbar2)=\int|\psi_2|^2d\tau$ $\begin{cases}w(+\frac\hbar2)\text{概率为自旋态}\uparrow\\ w(-\frac\hbar2)\text{概率为自旋态}\downarrow\end{cases}$

☆ 平均值公式：$\bar G=\int\psi^\dagger\hat G\psi d\tau=\int(\psi_1\ \psi_2)\begin{pmatrix}G_{11}&G_{12}\\G_{21}&G_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}d\tau$ … 分量计算

显然，对于可展开为$\hat G$本征态的ψ，有 $\bar G=\sum_n\lambda_n|C_n|^2$，其中$\lambda_n$为$\hat G$本征值

角动量的合成

有时用总角动量 (耦合) 表象比较方便,即 $\hat J=\hat J_1+\hat J_2$

共同本征函数系为基底的表象称为耦合表象

此时表示 J^2,J_z 的本征函数为 $|j,m\rangle$

$\hat J^2$ 本征值为 $j(j+1)\hbar^2$，J_z 本征值为 $m\hbar$

$j=0,1,2,\ldots or\frac12,\frac32,\ldots,m=-j,-j+1,\ldots,j$

角动量合成法则：

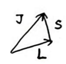
$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,\ldots,|j_1-j_2|$,

$m=-j,-j+1,\ldots,j$

电子的总角动量 L+S:

$\vec J=\vec L+\vec S$ （轨道+自旋）

给定 l 时 $\begin{cases}l>0,\ j=l-\frac12\text{或}j=l+\frac12\text{ 两个值}\\ l=0,\ j=l+\frac12=\frac12\text{ 一个值}\end{cases}$ ⇒ j-只为半整数



注：这里不用过分理解，了解 l=0 时 $j=\frac12$ ⇒ $J^2=\frac34\hbar^2$ 即可.

回顾氢原子中，可有 $\hat H,\hat L^2,\hat L_z,\hat S_z$ 共同本征态：

$\psi_{nlm_lm_s}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}$　$(\chi_{\frac12}=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix},\chi_{-\frac12}=\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix})$

即 $(\hat H,\hat L^2,\hat L_z,\hat S_z)$ 构成本征函数系.

其他

$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-a(x+ix_0)^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$\int_0^{+\infty}x^ne^{-ax}dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$

$\int_0^{+\infty}x^{2n}e^{-ax^2}dx=\frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$

$\int_0^{+\infty}x^{2n-1}e^{-ax^2}dx=\frac{(n-1)!}{2a^n}$

$\int_{-\infty}^{+\infty}\cos(wx)e^{-ax^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{-\frac{w^2}{4a}}$

散度定理 $\int_V\nabla\cdot\vec AdV=\oint_S\vec A\cdot d\vec S$

旋度定理 $\int_S\nabla\times\vec A\cdot d\vec S=\oint_C\vec A\cdot d\vec l$