量子力学笔记

杨哲涵

	δ势	线性	谐振子	库仑$\kappa = Ze^2$
	$\mu = \hbar = \gamma = 1$	$\mu = \hbar = F = 1$	$\mu = \hbar = \omega = 1$	$\mu = \hbar = \kappa = 1$
能量$[E]$	$\mu\gamma^2/\hbar^2$	$(\hbar^2F^2/\mu)^{1/3}$	$\hbar\omega$	$\mu\kappa^2/\hbar^2$
长度$[L]$	$\hbar^2/\mu\gamma$	$(\hbar^2/\mu F)^{1/3}$	$\sqrt{\hbar/\mu\omega}$	$\hbar^2/\mu\kappa$
时间$[T]$	$\hbar^3/\mu\gamma^2$	$(\hbar\mu/F^2)^{1/3}$	$1/\omega$	$\hbar^3/\mu\kappa^2$
速度$[v]$	$\gamma/\hbar$	$(\hbar F/\mu^2)^{1/3}$	$\sqrt{\hbar\omega/\mu}$	$\kappa/\hbar$
动量$[p]$	$\mu\gamma/\hbar$	$(\hbar\mu F)^{1/3}$	$\sqrt{\hbar\mu\omega}$	$\mu\kappa/\hbar$

表 1　自然单位制

1. 数学速查

定理 *1* **Schwarz 不等式**:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle \geq |\langle\alpha|\beta\rangle|^2 \tag{1}$$

证明:

$$(\langle\alpha| + \lambda^*\langle\beta|)\cdot(|\alpha\rangle + \lambda|\beta\rangle) \geq 0 \tag{2}$$

对任意λ成立,将$\lambda = -\frac{\langle\beta|\alpha\rangle}{\langle\beta|\beta\rangle}$带入得证 ■

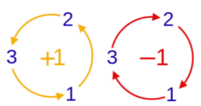
定理 *2* **三角恒等式**:

$$\sin(a)\sin(b) = \frac{1}{2}(\cos(a-b) - \cos(a+b)) \tag{3}$$

1.1. Levi-Civita symbol

参考中文维基页面

定义 *3* **Levi-Civiat Symbol**:



$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 \\ 0 & \text{for equal indices} \\ -1 \end{cases} \tag{4}$$

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn} = \begin{vmatrix} \delta_{il} & \delta_{im} & \delta_{in} \\ \delta_{jl} & \delta_{jm} & \delta_{jn} \\ \delta_{kl} & \delta_{km} & \delta_{kn} \end{vmatrix} \tag{5}$$

式. 5 对于一般的n也成立

$$\sum_{i=1}^{3} \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km} \tag{6}$$

$$(\vec{A}\times\vec{B})_k = \sum_{ij} \varepsilon_{kij}A_iB_j \tag{7}$$

1.2. 球坐标系

$$\boldsymbol{\nabla} = \hat{\boldsymbol{r}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\hat{\boldsymbol{\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\hat{\boldsymbol{\phi}}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\nabla}\cdot\vec{u} = & \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2u_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta u_\theta) \\ & + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}u_\phi \end{aligned} \tag{9}$$

1.3. 爱因斯坦求和约定

采用爱因斯坦求和约定,可以让式子更加简洁

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})^k = \varepsilon^{kij}A_iB_j \tag{10}$$

1.4. 泊松括号

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C \tag{11}$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \tag{12}$$

$$[A, [B, C]] + B[C, A] + [C, [A, B]] = 0 \tag{13}$$

1.5. 特殊函数

定义 *4* **连带 Legendre 多项式**:

$$\begin{aligned} & (1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2P}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\xi} \\ & + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)P = 0 \end{aligned} \tag{14}$$

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{m^2}{2}}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l \tag{15}$$

定理 5 **连带 Legendre 多项式的正交性**:

$$\int_{-1}^{1} P_k^m(\xi) P_l^m(\xi)\,\mathrm{d}\xi = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{kl} \tag{16}$$

定义 6 **Legendre 多项式**: 连带 Legendre 多项式中$m=0$的情况

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l}(x^2-1)^2 \tag{17}$$

定理 7 **Legendre 多项式的正交性**:

$$\int_{-1}^{1} P_k(x) P_l(x)\,\mathrm{d}x = \frac{2}{2l+1}\delta_{kl} \tag{18}$$

定义 8 **球谐函数**:

$$\begin{aligned} &Y_{lm}(\theta,\phi) \\ &= (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_{1\pm1} &= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2\pm1} &= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2\pm2} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \tag{20}$$

定理 9 **球谐函数的完备性**: 平方可积的球谐函数形成了一个希尔伯特空间

$$\iint Y_{l'm'}Y_{lm}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{21}$$

$$\begin{aligned} &\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\theta,\phi)Y^*_{l'm'}(\theta',\phi') \\ &\quad = \frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi') \end{aligned} \tag{22}$$

定理 10 **球谐函数的递推性质**:

$$\begin{aligned} \frac{z}{r}Y_{lm} &= \cos\theta Y_{lm} \\ &= a_{lm}Y_{l+1,m} + a_{l-1,m}Y_{l-1,m} \\ \frac{x+iy}{r}Y_{lm} &= e^{+i\phi}\sin\theta Y_{lm} \\ &= b_{l-1,-(m+1)}Y_{l-1,m+1} - b_{lm}Y_{l+1,m+1} \\ \frac{x-iy}{r}Y_{lm} &= e^{-i\phi}\sin\theta Y_{lm} \\ &= -b_{l-1,m-1}Y_{l-1,m-1} + b_{l,-m}Y_{l+1,m-1} \\ a_{lm} &= \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \\ b_{lm} &= \frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{(2l+1)(2l+3)} \end{aligned} \tag{23}$$

定理 11 **厄米多项式的正交性**:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi = \sqrt{\pi}2^n n!\delta_{mn} \tag{24}$$

定理 12 **厄米多项式的递推关系**:

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \tag{25}$$

定义 13 **合流超几何微分方程**:

$$z\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}z^2} + (\gamma - z)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z} - \alpha y = 0 \tag{26}$$

定义 14 **合流超几何函数**:

$$\begin{aligned} F(\alpha,\gamma,z) &= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{\alpha_k}{\gamma_k}\frac{z^k}{k!} \\ \text{where } \alpha_k &= \alpha(\alpha+1)...(\alpha+k-1) \\ \gamma_k &= \gamma(\gamma+1)...(\gamma+k-1) \end{aligned} \tag{27}$$

1.6. δ函数

定理 *15* **δ函数的性质**:

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$$
$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\,\mathrm{d}k$$
$$x\delta(x) = 0$$
$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|f'(x_i)|} \tag{28}$$

定义 *16* **三维δ函数**: 假设已定义一维 Dirac 函数 $\delta(x)$,那么

$$\begin{aligned}\delta(\vec{r}) &= \delta(x)\delta(y)\delta(z)\\ &= \frac{1}{r^2\sin\theta}\delta(r)\delta(\theta)\delta(\phi)\\ &= \frac{1}{\rho}\delta(\rho)\delta(\phi)\delta(z)\end{aligned} \tag{29}$$

1.7. 傅里叶变换

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int e^{ikx}g(k)\,\mathrm{d}k$$
$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int e^{-ikx}f(x)\,\mathrm{d}x \tag{30}$$

定理 *17* **Parseval**: 平方可积函数的标积在傅里叶变化中保持不变

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*(x)\psi_2(x)\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_1^*(k)\phi_2(k)\,\mathrm{d}k \tag{31}$$

1.8. 积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{|a|} \tag{32}$$
$$\int_0^{+\infty} r^n e^{-r/a}\,\mathrm{d}r = n!a^{n+1} \tag{33}$$

2. 态与波函数

定义 *18* **概率密度**:

$$\rho = \psi^*\psi \tag{34}$$

定义 *19* **概率流密度**:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\\ &= \frac{1}{2m}(\psi^*p\psi - \psi p\psi^*)\end{aligned} \tag{35}$$

定理 *20* **概率守恒**: 概率(粒子数)守恒的微分式

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{j} = 0 \tag{36}$$

定义 *21* **δ函数规格化**: 对于全空间积分发散的波函数,可以要求

$$\int \psi_{p'}^*(x)\psi_p(x) = \delta(p'-p) \tag{37}$$

公设 *22*: $\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$

公设 *23* **positive definite metric**: $\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0$

3. 算符

参考格里菲斯[1] 以及樱井纯[2].== 基本假设

定义 *24* **伴随算符**: A的伴随算符[1]定义为$A^\dagger$,有

$$A|\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger \tag{38}$$

定义 *25* **厄米算符**: 称A为厄米算符当且仅当

$$\begin{aligned}&A = A^\dagger \iff \langle\psi|A|\varphi\rangle = (\langle\varphi|A|\psi\rangle)^*\\ &\text{for arbitray } \psi,\varphi\end{aligned} \tag{39}$$

定义 *26* **投影算符**: 对某表象中的基矢$|k\rangle$,称P_k为投影算符,作用在任意$|\psi\rangle$上可得到$|\psi\rangle$在$|k\rangle$方向上的部分

$$P_k = |k\rangle\langle k| \tag{40}$$

[1]这里为了书写简便,算符均省略 hat,注意区分算符,可观测量以及算符的矩阵表示

定理 *27* 单位算符: 完备的情况下有

$$I = \sum_n |k_n\rangle\langle k_n|$$
$$I = \int |x\rangle\langle x| \,\mathrm{d}x \tag{41}$$

定理 *28*: 厄米算符的本征值总是实的

定理 *29*: 厄米算符对应不同本征值的本征态正交

定义 *30* 平均值: 算符A的平均值定义为

$$\langle A\rangle_{|\psi\rangle} = \langle\psi|A|\psi\rangle \tag{42}$$

定理 *31*: 厄米算符的平均值总是实的

定理 *32*: 平均值总是实的的算符是厄米的

定义 *33* 对易子: 算符A,B的对易子为

$$[A, B] = AB - BA \tag{43}$$

定理 *34*: 如果两个厄米算符有共同的本征函数的集合,那么它们对易

定义 *35* 反对易子: 算符A,B的反对易子定义为

$$\{A, B\} = AB + BA \tag{44}$$

定义 *36* 反厄米算符: 称A为反厄米算符当且仅当

$$A = -A^\dagger \tag{45}$$

定理 *37*: 反厄米算符的平均值总是虚的

定义 *38* 偏差算符:

$$\Delta A = A - \langle A\rangle \tag{46}$$

定理 *39* 不确定关系: 对任意ψ有

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geq \frac{1}{4}\ |\langle[A, B]\rangle|^2 \tag{47}$$

证明: 将$|\alpha\rangle = \Delta A|\psi\rangle$与$|\beta\rangle = \Delta B|\psi\rangle$带入定理 1 可得

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geq |\langle\Delta A\Delta B\rangle|^2 \tag{48}$$

由于

$$\begin{aligned}\Delta A\Delta B &= \frac{1}{2}[\Delta A, \Delta B] + \frac{1}{2}\{\Delta A, \Delta B\}\\ &= \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{2}\{\Delta A, \Delta B\}\end{aligned} \tag{49}$$

使用定理 31 以及定理 37

$$\begin{aligned}&\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geq\\ &\qquad \frac{1}{4}\langle[A, B]\rangle^2 + \frac{1}{4}\langle\{\Delta A, \Delta B\}\rangle^2\\ &\qquad \geq \frac{1}{4}\langle[A, B]\rangle^2\end{aligned} \tag{50}$$

■

推论 *39.1* 时间与能量的不确定度关系:

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \tag{51}$$

3.1. 常见算符表示

$$\vec{p} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla} \tag{52}$$
$$\vec{p}^2 = -\hbar^2\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla} \tag{53}$$
$$\vec{l} = \vec{r}\times\vec{p} \tag{54}$$
$$\vec{l}\times\vec{l} = i\hbar\vec{l} \tag{55}$$
$$\begin{aligned}\vec{l}^2 &= l_z^2 + l_y^2 + l_z^2\\ &= -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}l_z^2\end{aligned} \tag{56}$$
$$\begin{aligned}\vec{p}_r &= \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\vec{p} + \vec{p}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}) = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\\ &= -\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r^2\frac{\partial}{\partial r}\end{aligned} \tag{57}$$
$$\vec{p}^2 = \frac{1}{r^2}\vec{l}^2 + {\vec{p}_r}^2 \tag{58}$$

3.2. 对易关系

$$[x_\alpha, p_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} \tag{59}$$
$$[l_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar x_\gamma \tag{60}$$
$$[l_\alpha, p_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar p_\gamma \tag{61}$$

$$[l_\alpha, l_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar l_\gamma \tag{62}$$

$$[\vec{r}, H] = \frac{i\hbar}{m}\vec{p} \tag{63}$$

3.3. Schödinger 方程

公设 *40* **Schödinger Equation**: Schödinger 方程是非相对论量子力学的基本方程.可以理解为系统状态的演化由哈密顿算符决定

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle \tag{64}$$

定义 *41* **哈密顿量**: 哈密顿算符的本征值是哈密顿量

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{65}$$

定义 *42* **定态**: 若$|\psi(t)\rangle$是哈密顿量的本征态,则称其为定态.定态是体系的能量有确定值的状态.

定理 *43*: 定态下,一切不显含时间的力学量的平均值和概率分布都不随时间变化

3.4. 角动量

球坐标表示下, 角动量的各个分量表示为

$$\begin{aligned} l_x &= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ l_y &= i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ l_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \tag{66}$$

球谐函数$Y(\theta,\phi)$是l_z与$\vec{l}^2$的共同本征态(球坐标下表示).

$$\begin{aligned} Y(\theta,\phi) &= \Theta(\xi)\psi_m(\phi) \\ \vec{l}^2 Y(\theta,\phi) &= \lambda\hbar^2 Y(\theta,\phi) \\ \psi_m(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \end{aligned} \tag{67}$$

$\Theta(\xi)$是连带 Legendre 方程,其中$\xi = \cos\theta$

当$\lambda = l(l+1)$时,有连带 Legendre 多项式$P_l^m(\xi)$作为解,根据归一化正交条件定理 5,可以定义:

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m\sqrt{\frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}P_l^m(\cos\theta) \tag{68}$$

满足

$$\int_0^\pi \Theta_{km}(\theta)\Theta_{lm}(\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \delta_{kl} \tag{69}$$

最终

$$\begin{aligned} &Y_{lm}(\theta,\phi) \\ &= (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \end{aligned} \tag{70}$$

球谐函数满足

$$\begin{aligned} &\vec{l}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \\ &l_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \\ &l = 0, 1, 2, ... \\ &m = -l, -l+1, ..., l-1, l \\ &\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\, Y^*_{l_1m_1}Y_{l_2m_2} = \delta_{l_1l_2}\delta_{m_1m_2} \end{aligned} \tag{71}$$

3.5. 算符的函数

定理 *44* **Backer-Hausdorff**: 对算符A,B,若$C := [A,B]$满足$[C,A] = [C,B] = 0$,则有

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}C} = e^B e^A e^{\frac{1}{2}C} \tag{72}$$

3.6. 矩阵形式

定义 *45* **幺正矩阵**: 称 A 为幺正矩阵,当且仅当

$$A^\dagger = A^{-1} \tag{73}$$

定理 *46* **幺正变换**: 对 2 套各自正交归一的基矢,存在幺正算符U使得

$$|b_1\rangle = U|a_1\rangle, ..., |b_n\rangle = U|a_n\rangle \tag{74}$$

证明: 构造

$$U = \sum_n |b_n\rangle\langle a_n| \tag{75}$$

注意到

$$U^\dagger U = \sum_n\sum_k |a_n\rangle\langle b_n|b_k\rangle\langle a_k| = I \tag{76}$$

从而U是幺正算符 ■

例 *47*: 在$l=1$的表象下, l_z的矩阵是什么?

解答: 考虑$l=1$下共有 3 个本征态, 记为$|1\rangle = |1,-1\rangle, |2\rangle = |1,0\rangle, |3\rangle = |1,1\rangle$ 那么l_z的矩阵表示应为

$$\begin{pmatrix} \langle 1|l_z|1\rangle & \langle 1|l_z|2\rangle & \langle 1|l_z|3\rangle \\ \langle 2|l_z|1\rangle & \langle 2|l_z|2\rangle & \langle 2|l_z|3\rangle \\ \langle 3|l_z|1\rangle & \langle 3|l_z|2\rangle & \langle 3|l_z|3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\hbar & & \\ & 0 & \\ & & \hbar \end{pmatrix} \tag{77}$$

■

例 *48*: 二态体系的哈密顿量$H = H_0 + H'$,在H_0的表象中有

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & \\ & E_2 \end{pmatrix}, H' = \begin{pmatrix} & H'_{12} \\ H'_{21} & \end{pmatrix} \tag{78}$$

证明$H = E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| + H'_{12}|1\rangle\langle 2| + H'_{21}|2\rangle\langle 1|$

定理 *49* **正交对角化**:

$$\begin{aligned} &A = PDP^{-1} \\ &D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ldots & \\ & & \lambda_n \end{pmatrix}, P = \begin{pmatrix} v_1 & \ldots & v_n \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{79}$$

3.7. 不同表象中的表示

$$\begin{aligned} \langle p|x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \\ \langle x|p\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \end{aligned} \tag{80}$$

$$\langle p|H|\psi\rangle = \frac{p^2}{2m}\langle p|\psi\rangle + V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\langle p|\psi\rangle \tag{81}$$

4. 简单势场中的本征问题

定义 *50* **简并**: 如果对一个给定的能量E,只有一个线性独立的波函数存在,则称该能级是非简并的,否则 称它是简并的,其线性独立的波函数的个数称为它的简并度

4.1. 关于一维定态 Schrödinger 方程的解的结论

定理 *51* **Wronski**: 若势能$V(x)$在$-\infty < x < +\infty$上沒有奇点,$\psi_1(x)$和$\psi_2(x)$都是一维定态 Schrödinger 方程的解,而且属于相同的能量,那么

$$\begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi'_1 & \psi'_2 \end{vmatrix} = \text{constant} \tag{82}$$

定理 *52* **共轭**: 假定$V(x)$是实函数,那么若ψ是解, ψ^*也是解

定理 *53* **反射**: 若$V(x) = V(-x)$,那么若$\psi(x)$是解, $\psi(-x)$也是解

定理 *54* **不简并**: 一维束缚定态必是非简并态

4.2. 一维无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } 0 < x < a \\ \infty & \text{elsewhere} \end{cases} \tag{83}$$

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2 \text{ where } n = 1,2,3,\ldots \\ \psi_n(x) &= \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) & \text{if } 0 < x < a \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \end{aligned} \tag{84}$$

4.3. 三维无限深方势阱

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{if } (x,y,z) \in [0,a]\times[0,b]\times[0,c] \\ \infty & \text{elsewhere} \end{cases} \tag{85}$$

$$\begin{aligned} &\psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z) = \\ &\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right) \\ &E_{n_1n_2n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \end{aligned} \tag{86}$$

4.4. 一维有限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } |x| < \frac{a}{2} \\ V_0 & \text{if } |x| > \frac{a}{2} \end{cases} \tag{87}$$

势阱外的波函数为平面波

$$\psi(x)=\begin{cases}Ce^{\beta x} & \text{if } x<-\frac{a}{2}\\ A\sin(kx)+B\cos(kx) & \text{if } |x|<\frac{a}{2}\\ De^{-\beta x} & \text{if } x>\frac{a}{2}\end{cases}$$

$$\beta=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar},k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{88}$$

无量纲数 $\xi=\frac{ka}{2},\eta=\frac{\beta a}{2}$ 满足

$$\eta^2+\xi^2=\frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \tag{89}$$

偶宇称态 $\xi\tan(\xi)=\eta$

基态宇称为偶

奇宇称态 $-\xi\cot(\xi)=\eta$

在$V_0a^2\frac{\geq(\pi^2\hbar^2)}{2m}$时才可能出现最低的奇宇称能级

$$E_n=\frac{2\hbar^2}{ma^2}\xi^2 \tag{90}$$

4.5. 一维有限高方势垒

$$V(x)=\begin{cases}V_0 & \text{if } 0<x<a\\ 0 & \text{elsewhere}\end{cases} \tag{91}$$

取波函数

$$\psi(x)=\begin{cases}e^{ikx}+Re^{-ikx} & \text{if } x<0\\ Se^{ikx} & \text{if } x>0\end{cases} \tag{92}$$

透射系数为

$$T=|S|^2=\left(1+\frac{1}{\left(\frac{4E}{V_0}\right)\left(1-\frac{E}{V_0}\right)}\sinh^2(\kappa a)\right)^{-1}$$

$$\text{where } \kappa=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \tag{93}$$

在 $\kappa a\gg 1$的情况下,

$$T=\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} \tag{94}$$

反射系数为

$$|R|^2+|S|^2=1 \tag{95}$$

4.6. 一维δ势垒

$$V(x)=\gamma\delta(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=(E-\gamma\delta(x))\psi \tag{96}$$

在 Schödinger 方程的奇点$x=0$处,ψ''不存在,ψ'不连续,对 Schödinger 方程积分可得跃变条件

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\psi(0) \tag{97}$$

$$\psi(x)=\begin{cases}e^{ikx}+Re^{-ikx} & \text{if } x<0\\ Se^{ikx} & \text{if } x>0\end{cases}$$

$$\text{where } k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{98}$$

由连续性与跃变条件有

$$S=\frac{1}{1+\frac{im\gamma}{\hbar^2k}}$$

$$R=S-1=-\frac{im\gamma}{\hbar^2k}\frac{1}{1+\frac{im\gamma}{\hbar^2k}} \tag{99}$$

$$T=|S|^2=\frac{1}{1+\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2E}}$$

$$|R|^2+|S|^2=1 \tag{100}$$

特征长度为$L=\frac{\hbar^2}{m\gamma}$,特征能量为$E=\frac{m\gamma^2}{\hbar^2}$

4.7. 一维谐振子

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2 \tag{101}$$

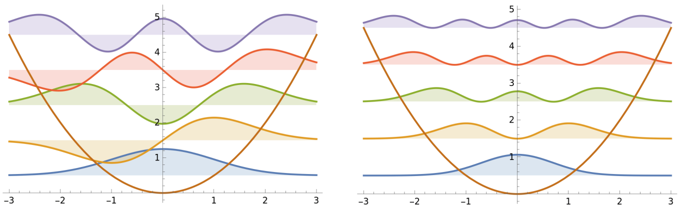


图 1 一维谐振子本征态

4.7.1. 幂级数法

薛定谔方程表示为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2d}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)\psi=E\psi$$

$$\Longrightarrow\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0$$

$$\text{where } \omega=\sqrt{\frac{k}{m}},\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega},\xi=x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{102}$$

解为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$\text{where } H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} e^{-x^2} \tag{103}$$

定理 *55* 谐振子波函数的递推公式:

$$x\psi_n = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right) \tag{104}$$

4.7.2. 升降算符法

参考 *Modern Quantum Mechanics 3rd edition*[2]

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{105}$$

定义 3 个算符

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{ip}{m\omega}\right) \text{ annihilation operator}$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{ip}{m\omega}\right) \text{ creation operator}$$

$$N = a^\dagger a \tag{106}$$

可以得到

$$\left[a, a^\dagger\right] = \frac{1}{2\hbar}(-i[x,p] + i[p,x]) = 1$$

$$a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \tag{107}$$

$$H = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \tag{108}$$

将N的本征值记为n,即$N|n\rangle = n|n\rangle$,则有

$$H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{109}$$

另外

$$[N, a] = -a$$

$$\left[N, a^\dagger\right] = a^\dagger \tag{110}$$

升降算符的名称来源于

$$Na^\dagger|n\rangle = \left(\left[N, a^\dagger\right] + a^\dagger N\right)|n\rangle = (n+1)a^\dagger|n\rangle$$

$$Na|n\rangle = ([N, a] + aN)|n\rangle = (n-1)a|n\rangle \tag{111}$$

从而$a^\dagger|n\rangle$和$a|n\rangle$也是N的本征态 从式. 111 可发现

$$a|n\rangle = c|n-1\rangle \Longrightarrow$$

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = |c|^2 = 1 = \langle n|N|n\rangle = n \tag{112}$$

人们一般取c为实数且$c > 0$,对$a^\dagger$也如此操作,最后有

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{113}$$

注意到式. 112 中蕴含$n \geq 0$,即N为正定厄米算符,可证明n均为整数,且最小的本征值$n_0 = 0$. 从而谐振子基态能量为

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{114}$$

为得到所有的本征态,从基态$|0\rangle$出发,反复作用产生算符$a^\dagger$,有

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^\dagger\right)^n|0\rangle \tag{115}$$

若想得到本征态在坐标表象下的表示,如$\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$,可以借助$a$的本征方程

$$a|0\rangle = 0 \tag{116}$$

即解有关$\psi_0(x)$的微分方程

$$\left\langle x \middle| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{ip}{m\omega}\right) \middle| 0 \right\rangle = 0 \tag{117}$$

解得归一化波函数

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \tag{118}$$

对于一般的n,利用$a^\dagger$可得

$$
\begin{aligned}
\langle x|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\left\langle x\middle|\left(a^\dagger\right)^n\middle|0\right\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \\
&\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}
\end{aligned}
\tag{119}
$$

例 *56*: 证明一维谐振子的能量本征态$|n\rangle$的$\langle x^2\rangle$为

$$\langle x^2\rangle_{|n\rangle} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega} \tag{120}$$

5. 守恒量与对称性

5.1. 守恒量

定理 *57* **Ehrenfest**: 若力学量A不显含时间,有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[A,H]\rangle \tag{121}$$

证明: 考虑力学量$A(t)$在任意$|\psi(t)\rangle$上的演化,可得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle[A,H]\rangle \tag{122}$$

此外A不显含时间,有$\frac{\partial A}{\partial t} = 0$. ■

定理 *58*: 若力学量A不显含时间,且$[A,H] = 0$,则A在任何$|\psi(t)\rangle$下的平均值与概率分布均不变.

证明: 平均值不变由定理 57 说明,概率分布的证明如下

取包含A, H在内的力学量完全集,将任何态$|\psi\rangle$用完全集的共同本征态$\{|\psi_k\rangle\}$展开

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k a_k(t)|\psi_k\rangle \tag{123}$$

其中$a_k(t) = \langle\psi_k|\psi(t)\rangle$ 现在考虑概率的变化

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_k(t)|^2 = \frac{\mathrm{d}a_k^*}{\mathrm{d}t}a_k + a_k^*\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t} \tag{124}$$

由于

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}a_k^*}{\mathrm{d}t} &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|H|\psi_k\rangle = -\frac{E_k}{i\hbar}a_k^* \\
\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t} &= \frac{E_k}{i\hbar}a_k
\end{aligned}
\tag{125}
$$

因此$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_k(t)|^2 = 0$. ■

例 *59*: 中心力场中的守恒量为$\{H, \vec{l}^2, l_z\}$.

例 *60*: 自由粒子的态可以用$\{p_x, p_y, p_z\}$标记,对应能量的简并度一般是无穷大.

定理 *61* **Feynman-Hellmann**: 若系统哈密顿量含有某参数λ,E_n为哈密顿量的本征值,相应归一化本征态(束缚态)为$|\psi_n\rangle$,有

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \left\langle\psi_n\middle|\frac{\partial H}{\partial\lambda}\middle|\psi_n\right\rangle \tag{126}$$

例 *62*: 证明一维谐振子的能量本征态$|n\rangle$的$\langle x^2\rangle$为

$$\langle x^2\rangle_{|n\rangle} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega} \tag{127}$$

例 *63*: 证明一维谐振子的能量本征态满足

$$\langle T\rangle_{|n\rangle} = \langle V\rangle_{|n\rangle} = \frac{1}{2}E_n \tag{128}$$

定理 *64* **位力(virial)**: 处于势场$V(\vec{r})$中的粒子,动能算符在定态上的平均值为

$$\langle T\rangle = \frac{1}{2}\langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle \tag{129}$$

推论 *64.1*: 当势能为坐标的n次齐次函数时,有

$$\langle T\rangle = \frac{n}{2}\langle V\rangle \tag{130}$$

5.2. 力学量完全集

定义 *65* **CSCO**: 彼此独立,互相对易的厄米算符的共同本征态如果能唯一确定体系的状态,那么这组力学量就称为**对易力学量完全集**(complete set of commuting observables).

定义 *66* **CSCCO**: 如果对易力学量完全集中包含哈密顿量,并且哈密顿量是守恒量(不显含时间),那么该完全集中所有力学量都是守恒量,这样的完全集称为对易守恒量完全集(complete set of commuting conserved observables).

5.3. Schödinger 图像与 Heisenberg 图像

定义 *67* **Schödinger 图像**: $|\psi(t)\rangle$随时间演化,其变化遵守 Schrödinger 方程,力学量算符(不显含时间)与时间无关,这种描述方式称为 Schrödinger 图像.

定义 *68* **Heisenberg 图像**: $|\psi\rangle$不随时间变化,力学量算符$A(t)$随时间演化,这种描述方式称为 Heisenberg 图像[2].

定理 *69* **Heisenberg 方程**: 算符$A(t)$随时间的变化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t) = \frac{1}{i\hbar}[A(t), H] \tag{131}$$

5.4. 相互作用图像

相互作用图像介于 Schrödinger 图像和 Heisenberg 图像之间,在用微扰论来处理问题时有广泛的应用.

5.5. 对称性变换

定义 *70* 对称性变换: 称满足以下条件的幺正算符Q为体系的对称性变换

$$[Q, H] = 0 \tag{132}$$

Q必须是幺正的,否则概率模不守恒

定理 *71*: 对于幺正变换对称性,存在相应的守恒量.

定义 *72* 无穷小变换: 对于连续变换,考虑$\varepsilon \to 0^+$

$$Q = I + i\varepsilon F \tag{133}$$

其中F必须是厄米的.称这样的变换Q为无穷小变换.

定义 *73* 无穷小算符: 称定义 72 当中的F为变换Q的无穷小算符.F会给出一个守恒量.

定义 *74* 空间反射变换: 对态和算符都可以分别定义空间反射变换P

$$P\psi(\vec{x}) = \psi(-\vec{x}) \tag{134}$$

$$PF(\vec{x}, \vec{p})P^\dagger = F(-\vec{x}, -\vec{p}) \tag{135}$$

定义 *75* 空间反射对称性: 若哈密顿量满足$[P, H] = 0 \Longleftrightarrow PHP^\dagger = H$,那么系统具有空间反射对称性.

定理 *76*: 具有空间反射对称性的系统宇称守恒.

定义 *77* 空间平移对称性: 若哈密顿量满足$[D, H] = 0 \Longleftrightarrow DHD^\dagger = H$,那么系统具有空间平移对称性.

定理 *78*: 具有空间平移对称性的系统动量守恒.

定义 *79* 空间转动对称性: 若哈密顿量满足$[R, H] = 0 \Longleftrightarrow RHR^\dagger = H$,那么系统具有空间转动对称性.

定理 *80*: 具有空间转动对称性的系统角动量守恒.

定义 *81* 时间平移对称性: 若哈密顿量满足$[D, H] = 0 \Longleftrightarrow DHD^\dagger = H$,那么系统具有时间平移对称性.

定理 *82*: 具有时间平移对称性的系统哈密顿量不显含时间,能量守恒.即系统状态随时间的演化规律与时间零点的选取无关,具有时间均匀性.

[2]除了小节 5.3 以外,其他部分均采用 Schrödinger 图像

5.6. 全同粒子体系与交换对称性

定义 *83* **全同粒子**: 经典中,由于粒子的性质和状态可以连续变化,谈不上两个粒子真正全同.但实际上粒子是量子化的,属于同一类(内禀属性即静质量,电荷,自旋,磁矩,寿命, 内部结构等相同)的粒子称为全同粒子.

定义 *84* **交换算符**:

$$P_{ij}\psi(...,q_i,...,q_j,...,t) = \psi(...,q_j,...,q_i,...,t) \tag{136}$$

定理 *85*: 交换算符是厄米的.

定理 *86*: 交换算符是幺正的.

公设 *87* **全同性假设**: 全同粒子体系中,可观测量对任何两个粒子交换是不变的,即任意两个全同粒子的交换,都不改变体系的物理状态.

推论 *87.1* **全同粒子体系波函数的性质**: 根据定义 84 以及公设 87,全同粒子体系的波函数ψ满足

$$P_{ij}\psi = C\psi \qquad C = \pm 1 \tag{137}$$

定理 *88* **全同粒子的统计性不变**: 全同粒子系的波函数交换对称性是不随时间变化的,即 Bose 统计或 Fermi 统计是不变的.

定理 *89* **N个全同玻色子体系的波函数**:

$$\Psi^S_{n_1...n_N}(q_1,...,q_N) = \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}\sum_P P\big(\psi_{k_1}(q_1)...\psi_{k_N}(q_N)\big) \tag{138}$$

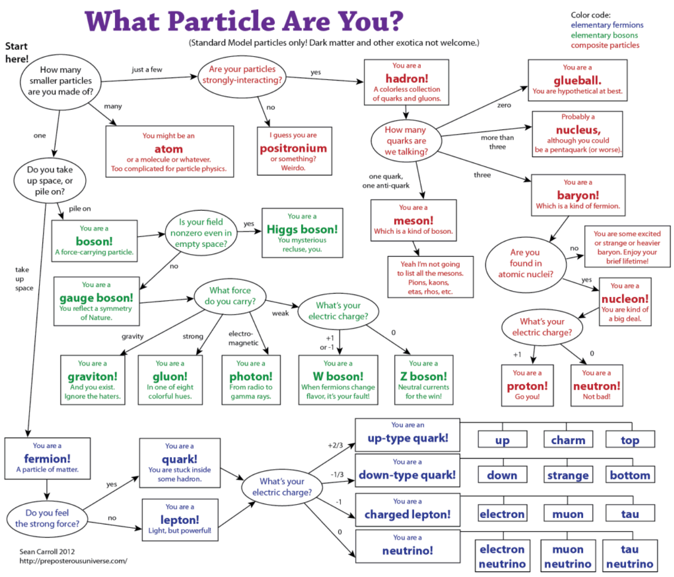
定义 *90* **反对称化算符**:

$$\mathcal{A} = \sqrt{\frac{1}{N!}}\sum_P \delta_P P \tag{139}$$

这里P代表N个粒子的一种排列,δ_P在P是经过奇数个对换得到时为-1,偶数个对换为$+1$

定理 *91* **N个全同费米子体系的波函数**:

$$\Psi^A_{n_1...n_N}(q_1,...,q_N) = \sqrt{\frac{1}{N!}}\begin{vmatrix}\psi_{k_1}(q_1) & ... & \psi_{k_1}(q_N)\\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{k_N}(q_1) & ... & \psi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix} = \mathcal{A}\psi_{k_1}(q_1)...\psi_{k_N}(q_N) \tag{140}$$



定理 *92* **Pauli 不相容原理**: 不允许有两个及以上全同的费米子处于同一个单粒子态

例 *93*: 对 3 个全同粒子组成的系统,如果可能的单粒子态有 3 种.那么 Boltzmann 统计(经典统计),Bose 统计,Fermi 统计下,系统的可能态数目分别为 27,10,1.[3]

5.7. 二次量子化方法

对全同粒子编号本来就是多余的,粒子填布数表象描述全同粒子体系的量子态更为方便.

[3]一般来说,对于 3 个及 3 个以上的全同粒子体系,Bose 统计与 Fermi 统计的可能态数目总是少于 Boltzmann 统计.因为后者包含有一些没有对称性或混杂对称性的状态.

在同一势场中运动的全同粒子体系的态可以用单粒子态上的粒子占有数表示

$$|n_1 n_2 n_3 ...\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle ... \qquad (141)$$

即在$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, ...$上分别有$n_1, n_2, n_3, ...$个粒子.

6. 中心力场中的本征问题

定理 *94* **Sommerfeld 量子化条件**:

$$\oint p \, \mathrm{d}q = \left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad (142)$$

中心力场中势函数的特点:

- $V = V(r)$,具有转动对称性
- $\left[\vec{l}, H\right] = 0$,轨道角动量守恒

中心力场中的力学量完全集一般选为$\left\{H, \vec{l}^2, l_z\right\}$

定理 *95* **中心力场中运动粒子的哈密顿量**:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \\ &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} + V(r) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} + V(r) \end{aligned} \qquad (143)$$

定理 *96* **中心力场中能量本征方程**:一般将势函数分离变量为

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \qquad (144)$$

令$\chi(r) = rR(r)$,有

$$\chi_l'' + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_l = 0 \qquad (145)$$

6.1. 无限深球方势阱

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{if } r < a \\ \infty & \text{if } r > a \end{cases} \qquad (146)$$

s 态

径向方程为

$$\chi_0'' + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\right)\chi_0 = 0 \qquad (147)$$

边界条件为$\chi_0(0) = \chi_0(a) = 0$

在势阱内有

$$E_{n_r 0} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_r + 1)^2}{2\mu a^2}, n_r = 0, 1, 2, ... \qquad (148)$$

归一化波函数为

$$\chi_{n_r 0} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n_r + 1)\pi r}{a} \qquad (149)$$

非 s 态

径向方程为

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R = 0$$

$$\text{where } k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \qquad (150)$$

引入无量纲变量$\rho = kr$有

$$\frac{\mathrm{d}^2 R_l}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R_l}{\mathrm{d}\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R_l = 0 \qquad (151)$$

由于在球方势阱内,这个球 Bessel 方程的解应取为$R_l(r) \propto j_l(kr)$.

记$j_l(ka)$的根依次为$\xi_{n_r l}$,那么能量本征值为

$$E_{n_r l} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \xi_{n_r l}$$

$$n_r = 0, 1, 2, ... \qquad (152)$$

径向本征函数为

$$R_{n_r l}(r) = C_{n_r l} j_l\left(k_{n_r l} r\right)$$

$$C_{n_r l} = \sqrt{-\frac{2}{a^3} \frac{j_{l+1}\left(k_{n_r l} a\right)}{j_{l-1}\left(k_{n_r l} a\right)}} \qquad (153)$$

若取$a \to \infty$,相当于自由粒子,通常采用如下的δ归一化

$$R_{kl} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kr) \qquad (154)$$

6.2. 三维各向同性谐振子

$$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \qquad (155)$$

能量本征值为

$$E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$
$$N = 2n_r + l$$
$$n_r, l = 0, 1, 2, \dots \tag{156}$$

简并度为

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \tag{157}$$

径向本征函数为

$$R_{n_r l}(r) = a^{l+3/2}\sqrt{\frac{2^{l+2-n_r}(2l+2n_r+1)!!}{\sqrt{\pi}n_r!((2l+1)!!)^2}}$$
$$r^l e^{-a^2r^2/2} F\left(-n_r, l+\frac{3}{2}, a^2r^2\right) \tag{158}$$

如果在直角坐标系中求解,这两套本征态通过幺正变换联系起来

$$\varphi_{01m} = \sum_{n_x n_y n_z} \psi_{n_x n_y n_z} \int \psi^*_{n_x n_y n_z} \varphi_{01m}\, \mathrm{d}\tau \tag{159}$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_{011} \\ \varphi_{01-1} \\ \varphi_{010} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{100} \\ \psi_{010} \\ \psi_{001} \end{pmatrix} \tag{160}$$

6.3. 氢原子

化为单体问题后有

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{161}$$

定义 *97* **Bohr 半径**: $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

能量本征值为

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}$$
$$n = n_r + l + 1$$
$$n_r = 0, 1, 2, \dots \tag{162}$$

径向本征函数为

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{a^{3/2}n^2(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}}$$
$$e^{-\xi/2}\xi^l F(-n_r, 2l+2, \xi)$$
$$\text{where } \xi = \frac{2r}{na} \tag{163}$$

本征函数为

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{164}$$

简并度为

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{165}$$

6.3.1. 电流分布和磁矩

统计意义上,电子的电流密度(绕 z 轴的环电流密度)为

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$
$$= -\frac{e\hbar m}{\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\hat{e}_\phi \tag{166}$$

总的磁矩为

$$\vec{M} = -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\hat{z}\int |\psi_{nlm}|^2\, \mathrm{d}\tau$$
$$= -\frac{e\hbar m}{2\mu c}\hat{z} \tag{167}$$

定义 *98* **Bohr 磁子**:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} \tag{168}$$

定义 *99* **g 因子**:

$$g = \frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu c} \tag{169}$$

6.3.2. 概率密度

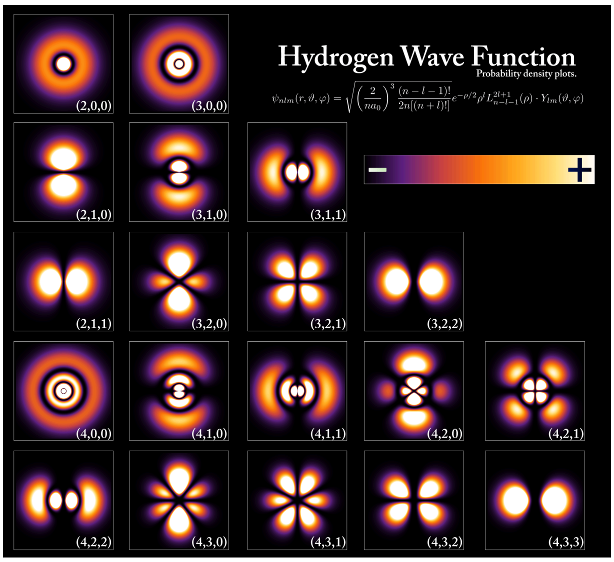


图 2　氢原子波函数

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2} a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3} a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \frac{r^2}{a^2}\right) e^{-r/3a} \tag{170}$$

6.3.3. 类氢离子

关于氢原子的结论,在类氢离子(He^+, Li^{++}, ...)上也适用,只需将核电荷数$+e$换成$+Ze$,约化质量换成相应的μ.其能级公式为

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{Z^2}{n^2} \tag{171}$$

7. 角动量

北大曹庆宏老师的讲义草稿非常值得阅读学习.

8. 自旋

9. 微扰论

9.1. 非简并围绕论

9.2. 简并微扰论

10. 含时微扰与跃迁

10.1. 含时体系的量子跃迁的微扰论

10.2. 光的吸收与辐射的半经典理论

11. 散射

Bibliography

[1] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2. ed (Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ London, 2005)

[2] J. J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Cambridge University Press, 2020)