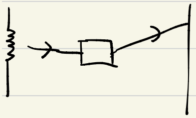
量子力学.

涂涛 QM

Ch2. QM的基本理论框架

§1. 波函数

(1) 电子的衍射实验



电子衍射图案

大量电子 在同一个实验中出现波动图案

一个电子 在多次实验中出现波动图案

↓

波是电子出现在屏幕上的几率

概率波

(2) 波函数定义

微观世界粒子状态用波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 表示.

该波函数的强度代表空间 $\vec{r}$ 点 t 时刻,

粒子出现的几率 $|\psi(\vec{r},t)|^2$

(3) 讨论

Newton mechanics	Electrodynamics	quantum mechanics
粒子	波动	particle-wave duality
位移 $\vec{r}$	$E=E_0\cos\omega t$	particle probability 概率波 $\psi(\vec{r},t)$
矢量	矢量	复Hilbert空间
实数	实数	

波函数性质

波函数: 有限性

波函数: 连续, 光滑(除了在奇异点不光滑)

波函数 归一性

$$dP=|\psi(x,t)|^2dx \quad \text{几率}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2dx=1$$

归一化条件

给出某个波函数 $\psi(x,t)$

$$\psi'=\sqrt{C}\,\psi(x,t)$$

要求 $\int|\psi'(x,t)|^2dx=1$

$$C\int|\psi(x,t)|^2dx=1 \qquad C=\frac{1}{\int|\psi(x,t)|^2dx}$$

显然变换 $\psi'=\sqrt{C}\psi$ 归一化的波函数

其中 $\sqrt{C}$ 称之为归一化系数.

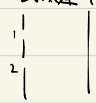
归一化过程

物理意义: 几率相对性.

$\psi(x,t)$, $\psi'(x,t)$ > 两者是一个状态.

§2 态叠加原理

(1) 电子双缝干涉



$\psi=\psi_1+\psi_2$

几率 $P=|\psi|^2$

缝1 ψ_1

缝2 ψ_2

$$=|\psi_1+\psi_2|^2=\underbrace{|\psi_1|^2}_{\text{几率}}+\underbrace{|\psi_2|^2}_{\text{几率}}+\underbrace{\psi_1^*\psi_2+\psi_2^*\psi_1}_{\text{干涉项}}$$

(2) 态叠加原理

如果 $\psi_1, \psi_2, \cdots \psi_n$ 是体系状态, 那么它们的叠加也是体系的状态. $\psi=\psi_1+\psi_2+\cdots+\psi_n$

$$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2+\cdots+C_n\psi_n$$
$$=\sum_n C_n\psi_n$$

(线性叠加 C_n 表示叠加系数)

(3) 动量空间的波函数

平面波 $e^{ikx}=e^{\frac{ipx}{\hbar}}$ → 动量为p的状态.

$$\psi=\underbrace{\sum_p C_p}_{\text{线性叠加}}\underbrace{\varphi_p}_{\text{平面波动量为p}} \qquad \varphi_p=e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int C\,e^{\frac{ipx}{\hbar}}dp$$

任意波函数：表示为平面波的Fourier展开（Fourier积分）.

就是平面波来表示态叠加原理.

$$C_p=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \psi e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx.$$

线性叠加系数.

就是波函数的Fourier变换.

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int C_p e^{\frac{ipx}{\hbar}}dp$$

$$C_p=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \psi(x) e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx.$$

三维空间 三维动量空间.

$$\psi(\vec r)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac32}}\int C_p e^{\frac{i\vec p\cdot\vec r}{\hbar}}d\vec p$$

$$C_p=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac32}}\int \psi(\vec r)\cdot e^{-\frac{i\vec p\cdot\vec r}{\hbar}}d\vec r.$$

§3. 薛定谔方程

(1) 德布罗意波

平面波：$E,\vec p$ 粒子.

$$e^{i\vec k\cdot\vec r-i\omega t}=e^{\frac{i\vec p\cdot\vec r}{\hbar}-i\omega t}=e^{\frac{i\vec p\cdot\vec r-iEt}{\hbar}}$$

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

$$p=\frac{h}{\lambda}=\hbar k.$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec p\cdot\vec r)}$$

(2) 看时间、空间变化.

找到方程.

看时间变化.

对时间t作微分.

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t}\left[e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec p\cdot\vec r)}\right]$$

$$=e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec p\cdot\vec r)}\left(-\frac{iE}{\hbar}\right)$$

$$=-\frac{iE}{\hbar}\psi.$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}\psi \quad \cdots\langle 1\rangle.$$

波函数随时间变化与能量E有关

$$\Rightarrow\quad E\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}.$$

能量作用在波函数上，效果 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$.

(3) 随空间变化 对空间坐标微分.

$$\psi=\exp-\frac{i}{\hbar}(Et-p_xx-p_yy-p_zz)$$

对X坐标微.

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\psi\left(\frac{ip_x}{\hbar}\right)\quad\cdots(2)$$

波函数随X坐标变化与动量p_x有关.

$$p_x\psi=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}=-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

p_x作用在波函数上 作用效果 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

同理

$$p_y\psi=-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y}.\quad p_z\psi=-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial z}.$$

$$\vec p\psi=-i\hbar\nabla\psi.$$

动量p作用在波函数 效果 $-i\hbar\nabla$.

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

$$\vec p\rightarrow -i\hbar\nabla$$

(4) 对空间作二次微分.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)$$

$$=\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{ip_x}{\hbar}\psi\right].$$

$$=\left(\frac{ip_x}{\hbar}\right)^2\psi=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi$$

$$p_x^2\psi=-\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

$$p^2\psi=-\hbar^2\nabla^2\psi.$$

已知 $E\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}.$

自由粒子 $E=\frac{p^2}{2m}\quad\langle 3\rangle.$

$$E\psi=\frac{p^2}{2m}\psi.$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$$

free particles's shödinger equations.

generally, $E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$

$$E\psi=\frac{p^2}{2m}\psi+V\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi$$

$$=\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V\right)\psi$$

讨论(1). $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$

Elemental equations: wave equation (PDE)

↓

wave mechanics

↓

mechanics quantity presented by operator

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$\vec{P}=-i\hbar\nabla$$

(3) free particle $E\psi=\frac{p^2}{2m}\psi$ particle

$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$ wave

Solution $\begin{cases} E=\frac{p^2}{2m} \\ \psi=e^{-i(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar} \end{cases}$

general particle

$$E\psi=\left[\frac{p^2}{2m}+V\right]\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi$$

Solution $\begin{cases} E=\frac{p^2}{2m}+V \\ \psi \end{cases}$

the schödingar equations present wave-particle duality.

(4). non-relativistic : $E=\frac{p^2}{2m}$

relativistic $E=\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}$

Dirac equations.

(5). multi-particle system.

$$E=\sum\frac{p_i^2}{2m_i}+U(r_1..r_i)$$

wave function $\psi=\psi(r_1,r_2,\dots r_i)$

$$E\psi=\left[\sum\frac{p_i^2}{2m_i}+U\right]\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left[\sum\frac{\hbar\nabla_i^2}{2m_i}+U(r_1..r_i)\right]\psi$$

multi-particle schödingar equations

§4. probability conservation.

$$P=|\psi(\vec{r},t)|^2=\psi^*\psi$$

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi+\frac{U}{i\hbar}\psi$$

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*-\frac{U}{i\hbar}\psi^*$$

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)$$

$$=-\frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla^2\psi^*-\psi^*\nabla^2\psi)$$

$$=-\frac{i\hbar}{2m}\nabla[\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi]$$

$\vec{J}=\frac{i\hbar}{2m}[\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi]$ probability current

$\frac{\partial P}{\partial t}=-\nabla\cdot\vec{J}$. $\frac{\partial P}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$ probability continuous equations.

integral.

$$\int_V\frac{\partial P}{\partial t}dV+\int_V\nabla\cdot\vec{J}\,dV=0$$

$$\int_V\frac{\partial P}{\partial t}dV=-\int_V\nabla\vec{J}\,dV=0$$

$$\frac{\partial W}{\partial t}=-\oint_S\vec{J}\cdot d\vec{s}$$

the probability changes in the area equal the sum of probability current on the surface.

Discuss.

Q.M. $\vec{J}=\frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$ probability current.

probability conservation $\frac{\partial P}{\partial t}+\nabla\vec{J}=0$

$$\vec{J}_e=e\vec{J}$$

$\frac{\partial P_e}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}_e=0$ Charge conservation in q.m.

$$\vec{J}_m=m\vec{J}$$

$\frac{\partial P_m}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}_m=0$ mass conservation in q.m.

§5. 定态问题

(1). 一般来说，$U(\vec r,t)$ 含时

如果势能不随时间变化，$U(\vec r)$

称这一类问题 定态问题。

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi+U(\vec r)]\psi$$

分离变量解

$$\psi(\vec r,t)=\underbrace{f(t)}_{\text{时间}}\ \underbrace{\phi(\vec r)}_{\text{空间}}$$

$$i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}\phi=f[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U]\phi$$

$$\underbrace{i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}\frac{1}{f}}_{\text{含}t}=\underbrace{\frac{1}{\phi}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U]\phi}_{\text{含}\vec r}$$

$\boxed{\ }(t)=\boxed{\ }(x)=E=$常数

$$\frac{1}{f}i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}=E \quad \cdots\cdots \langle 1\rangle$$

$$\frac{1}{\phi}[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U]\phi=E \quad \cdots\langle 2\rangle$$

约化为时间的常微分方程和空间的偏微分方程。

$\langle 1\rangle$ 含时 $\quad f(t)=f(0)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

$\langle 2\rangle$ 空间 $\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi \quad \hat H\psi=E\psi$

求解 $\hat H\psi=E\psi$

定态薛定谔方程

讨论(1) 薛定谔方程 $\quad i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat H\psi$

$\downarrow$分离变量

定态薛定谔方程 $\hat H\psi=E\psi$

(2) $\psi=f(t)\phi(\vec r)$

$$=f(0)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\phi$$

假如说自由粒子，$U=0$

$$\phi(\vec r)=e^{-i\frac{\vec p\cdot\vec r}{\hbar}}$$

$$\psi=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}e^{-i\frac{\vec p\cdot\vec r}{\hbar}} \quad \text{(平面波)}$$

(3) 定态薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\phi=E\phi$$

哈密顿算符 $\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V$

$$\hat H\phi=E\phi$$

态叠加原理 $\quad \psi=\sum_n C_n\psi_n$

(n维线性空间)

$\sim$ Hilbert space

$\underset{\text{算符}}{\hat H}\ \underset{\text{波函数}}{\phi}=\underset{\text{常数}}{E}\ \underset{\text{波函数}}{\phi} \qquad \underset{\text{矩阵}}{A}\ \underset{\text{本征矢}}{\phi}=\underset{\text{本征值}}{\lambda}\ \underset{\text{本征矢}}{\phi}$

(定态薛定谔方程是n维线性空间上的一个算符 $\hat H$ 的本征问题)。

波动力学 $\quad [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\phi=E\phi \quad$ 偏微分方程

矩阵力学 $\quad \hat H\phi=E\phi \quad$ 矩阵方程

设 ψ_1 ψ_2 都是体系的状态，试证明：

在全空间有

$$\frac{d}{dt}\int d^3\vec r\,\psi_1^*\psi_2=0$$

证：ψ_1 是体系，$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\psi_1$

$$i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\psi_2$$

$$\int\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^*\psi_2)d^3\vec r=\int d^3\vec r\,(\psi_2\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t}+\psi_1^*\frac{\partial\psi_2}{\partial t})$$

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V]\psi_1^* \qquad \frac{\partial\psi_1^*}{\partial t}=(\frac{\hbar}{2mi}\nabla^2-\frac{V}{i\hbar})\psi_1^*$$

$$\psi_2\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t}+\psi_1^*\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=[(\frac{\hbar}{2mi}\nabla^2-\frac{V}{i\hbar})\psi_1^*]\psi_2+[(-\frac{\hbar}{2mi}\nabla^2+\frac{V}{i\hbar})\psi_2]\psi_1^*$$

$$=\frac{\hbar}{2mi}(\nabla^2\psi_1^*\psi_2-\nabla^2\psi_2\psi_1^*)$$

$$\frac{\hbar}{2mi}\nabla(\psi_2\nabla\psi_1^*-\psi_1^*\nabla\psi_2)$$

$$=\frac{\hbar}{2m}i\nabla(\psi_1^*\nabla\psi_2-\psi_2\nabla\psi_1^*)$$

$$\frac{\hbar}{2m}i\int d^3\vec r\,\nabla(\psi_1^*\nabla\psi_2-\psi_2\nabla\psi_1^*)$$

$$=\frac{\hbar}{2m}i\oint_{S=\infty}d\vec S\,(\psi_1^*\nabla\psi_2-\psi_2\nabla\psi_1^*)$$

在无穷远处 $\psi_1^*,\nabla\psi_1^*,\psi_2,\nabla\psi_2=0$

$=0$

思想：利用 div 方程；利用高斯定理与边界条件。

例、定义粒子的速度场为 $\vec{v}=\frac{\vec{J}}{\rho}$

这里 $\vec{J}$ 是几率流密度，ρ 是几率密度。

试证 $\vec{v}$ 是无旋场。

解：几率密度 $\rho=\psi^*\psi$

几率流密度 $\vec{J}=\frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)$

$$\vec{v}=\frac{\vec{J}}{\rho}=\frac{\hbar}{2mi}\left(\frac{\nabla\psi}{\psi}-\frac{\nabla\psi^*}{\psi^*}\right).$$

$$=\frac{\hbar}{2mi}\nabla(\ln\psi-\ln\psi^*)$$

$$=\frac{\hbar}{2mi}\nabla\underbrace{\ln\frac{\psi}{\psi^*}}_{\text{标量场}}$$ 梯度。

∴无旋。$\nabla\times\vec{v}=0$.

例：已有两种定态波函数

(1) $\phi=e^{-\lambda r}$ (2) $\phi=e^{-\mu r^2}$.

这里 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$. 试求两种情况下外势场的形式。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi+V\phi=E\phi.$$

$$V=E+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2\phi}{\phi}.$$

$$\Leftrightarrow\frac{\hbar^2}{2m}\frac{e^{-\lambda r}(\lambda^2-\frac{2\lambda}{r})}{e^{-\lambda r}}$$

$$\Leftrightarrow-\frac{\hbar^2\lambda}{mr}.\ \propto-\frac{1}{r}$$

(库伦势).

$$\nabla^2\phi=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}e^{-\lambda r}\right)$$

$$=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-\lambda r^2e^{-\lambda r}\right)$$

$$=\frac{1}{r^2}\left(\lambda^2r^2e^{-\lambda r}-2\lambda r e^{-\lambda r}\right)$$

$$=\lambda^2e^{-\lambda r}-\frac{2\lambda}{r}e^{-\lambda r}.$$

$$\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi\\ y=r\sin\theta\cos\varphi\\ z=r\cos\theta.\end{cases}\longrightarrow\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

$$=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

(2) $\phi=e^{-\mu r^2}$. $\nabla^2\phi=\cdots$

$$V=-\frac{\hbar^2}{2m}(4\mu^2r^2-6\mu)\cancel{e^{-\mu r^2}}+U\cancel{e^{-\mu r^2}}$$

$$=E\cancel{e^{-\mu r^2}}.$$

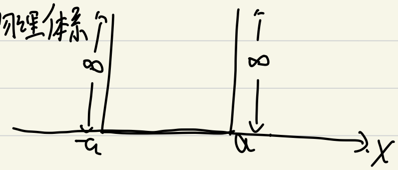
$$U=E+\frac{2\hbar^2}{m}\mu^2r^2-\frac{3\hbar^2}{m}\mu.$$

$$\Leftrightarrow\frac{2\hbar^2}{m}\mu^2r^2.\ \propto r^2.$$

Ch3. wave mechanics (I). 1D

§1 无限深方势阱.

(1) 物理体系



(2). Step 1. 分区域写下 Schrödinger Equations.

$\hat{H}\varphi = E\varphi$.

阱内 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi$ $\quad -a \le x \le a$.

阱外 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2} + U\varphi = E\varphi$, $\quad x<-a$ 或 $x>a$.

Step 2. 写出通解.

阱外 $\varphi = 0$.

阱内 $\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$

$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

$\frac{d^2\varphi}{dx^2} k^2\varphi = 0$.

$\varphi = A\cos kx + B\sin kx$. (A, B 待定)

Step 3. 边界条件定常数.

wave function 在 ±a 处 continuous.

$\varphi(-a) = 0$.

$\varphi(a) = 0$.

$$\begin{cases} A\cos ka + B\sin ka = 0 \\ A\cos ka - B\sin ka = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A\cos ka = 0 \\ B\sin ka = 0 \end{cases}$$

(1) $\varphi = B\sin kx$ 奇宇称. (1) $A=0$ 时 $B\neq 0$, $\sin ka = 0$

(2) $\varphi = A\cos kx$ 偶宇称. (2) $B=0$ 时, $A\neq 0$, $\cos ka = 0$

↓ 综上述两类解. $\varphi = C\sin[\frac{n\pi}{2a}(x+a)]$

(2) 因为波函数满足归一性

$\int_{-a}^{a}|\varphi|^2 dx = 1 \quad \therefore C = \sqrt{\frac{1}{a}} \quad \varphi_n = \sqrt{\frac{1}{a}}\sin[\frac{n\pi}{a}(x+a)]$.

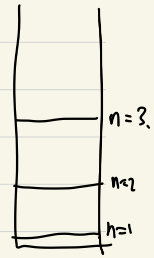
讨论 $\hat{H}\varphi = E\varphi$. 能量本征方程.

$A\phi = \lambda\phi$

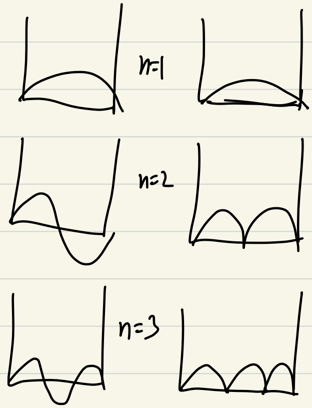
算符 本征函数 本征值 本征函数

(3) 能量本征值 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{8ma^2} \propto n^2$



(4) 能量本征函数 $\varphi_n = \sqrt{\frac{1}{a}}\sin[\frac{n\pi}{a}(x+a)]$.



n　n个波包.

波峰代表粒子出现几率大.

波节代表粒子出现几率小.

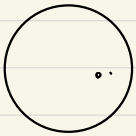
与经典比较.

经典 粒子在阱内各处等几率出现.

量子: $n=1$ 只在阱中心处几率大

$n\to\infty$. 经典情况.

(5) 二维，三维无限深势阱.

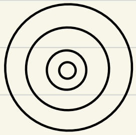


$\hat{H}\varphi = E\varphi$.

$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right]\varphi = E\varphi$.

(极坐标系) $\frac{\partial}{\partial r}$ $\frac{\partial}{\partial \theta}$.

$\varphi(r,\theta)$.



小结 $\hat{H}\varphi=E\varphi$ 能量本征方程.

$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{8ma^2} \propto n^2$. 能量本征值.

$\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left[\frac{n\pi(x+a)}{a}\right]$ 本征函数.

n : 能量量子数

$|n\rangle$ Dirac 符号

Review. (1) 三步法 (2) 能量本征函数 $\varphi_n=\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\left[\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right]$

(3) 能量本征值 $E_n=\frac{n^2\hbar^2\pi^2}{8ma^2}$.

$|n\rangle$.

m, e^-, $0\le x\le a$. 初态 $\psi=\sqrt{\frac{8}{5a}}\left(1+\cos\frac{\pi x}{a}\right)\sin\frac{\pi x}{a}$

(1) 求 $\psi(t)$.

(2) 在初始时刻 末了时刻,测其能量有何结果.

(3) t时刻,电子在左半部出现的几率.

已知 $\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

解: $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$

定态: $H\varphi=E\varphi$

$\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

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

初始 $\psi(x,0)=\sqrt{\frac{8}{5a}}\left(1+\cos\frac{\pi x}{a}\right)\sin\frac{\pi x}{a}$.

$=\sqrt{\frac{8}{5a}}\sin\frac{\pi x}{a}+\sqrt{\frac{8}{5a}}\frac{1}{2}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$.

$=\sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1+\sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2$.

末了. $\psi(x,t)=\sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1 e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}+\sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2 e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}$

(2)

$\psi(x,0)=\sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1+\sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2$.

$\psi(x,t)=\sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1 e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}+\sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2 e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}$

初始 能量 $\varphi_1\to E_1\to\frac{4}{5}$ 几率

$\varphi_2\to E_2\to\frac{1}{5}$ 几率.

末了. 能量 $\varphi_1\to E_1\to\frac{4}{5}$ 几率

$\varphi_2\to E_2\to\frac{1}{5}$ 几率

(3) $P=\int_0^{\frac{a}{2}}|\psi(x,t)|^2dx$

$=\int_0^{\frac{a}{2}}\left|\sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1 e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}+\sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2 e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}\right|^2dx$

$=\frac{1}{2}+\frac{16}{15\pi}\cos\left(\frac{3\pi^2\hbar t}{2ma^2}\right)$

例. 一个电子处在 $0\le x\le a$ 的一维盒子中. 设初始时. 电子处在基态, 当势阱突然从 $a\to 2a$. 问电子仍处基态的几率

$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\varphi=0$.

令 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $\frac{d^2\varphi}{dx^2}+k^2\varphi=0$

② $\varphi=A\sin kx$.

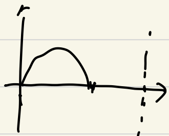
③ $\varphi(x=0)=\varphi(x=a)=0$ $k=\frac{n\pi}{a}$.

$\varphi=A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$. $\int_0^a|\varphi(x)|^2dx=1$

$A=\sqrt{\frac{2}{a}}$

能量本征函数 $\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$.

基态 $\psi = \varphi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{\pi x}{a})$.



能量本征函数 $\varphi_n' = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin(\frac{n\pi x}{2a})$.

$\varphi_1' = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin(\frac{\pi x}{2a})$.

电子波函数 $\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{\pi x}{a}) = \sum_n C_n \varphi_n'$

$C_n = \int_0^{2a} \varphi_n'^{*} \psi \, dx$.

在新基态 $n=1$

$C_1 = \int_0^a \sqrt{\frac{1}{a}} \sin(\frac{\pi x}{2a}) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{\pi x}{a}) dx$

$= \frac{\sqrt{2}}{2}$

∴ 处于新基态的几率 $P = |C_1|^2 = \frac{1}{2}$

例 设电子处在 $0 < x < a$ 的一维区域运动.
已知其状态为 $\psi(x) = Ax(a-x)$.
(1) 求测电子处于能量本征态 φ_n 的几率.
(2) 如果测量其能量，则其期望值和涨落为何?

(1) $\hat{H}\psi = E\psi$.

$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi x}{a})$. $E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

$\psi(x) = Ax(a-x)$. 归一化条件.

$$\int_0^a \psi^* \psi \, dx = 1.$$

$A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$.

$\psi = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$.

$= \sqrt{\frac{30}{a}} \frac{x}{a}(1-\frac{x}{a})$.

$= \sum_n C_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi x}{a})$.

展开系数

$C_n = \int \varphi_n^{*} \psi \, dx$

$= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{\pi n x}{a}) \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx$

$= \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3 n^3} [1-(-1)^n]$

处于各能量态上的几率

$P_n = |C_n|^2$.

(2) $\psi = \sum_n C_n \varphi_n$.

$n=1$ φ_1 E_1. $|C_1|^2$

$n=2$ φ_2 E_2 $|C_1|^2$.

$\bar{E} = \sum_n |C_n|^2 E_n$

$= \sum_n |C_n|^2 \cdot \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} = \frac{5\hbar^2}{ma^2}$.

$\Delta E = \sqrt{\overline{E^2} \, (\bar{E})^2}$

$\overline{E^2} = \sum_n |C_n|^2 E_n^2$

$= \frac{30\hbar^4}{m^2a^4}$

$\Delta E = \frac{\sqrt{5}\hbar^2}{ma^2}$.

例 考虑一个电子束缚在二维区域 $0\le x\le a$, $0\le y\le b$, 试求其能量可能取值。当 $a=b$ 时相应的波函数有什么情况?

解: Step 1. $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi+V\phi=E\phi.$$

为区域: 内 $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}\right)=E\phi$.

外 $-\frac{\hbar^2}{2m}(\partial_x^2+\partial_y^2)\phi+U\phi=E\phi$. $\phi=0$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\partial_x^2+\partial_y^2)\phi=E\phi.$$

分离变量 $\phi=X(x)Y(y)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(X''Y+XY'')=XYE.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mE}\left(\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}\right)=1.$$

$$\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}=-\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

$$\frac{X''}{X}=-E_1\frac{2m}{\hbar^2}\quad \frac{Y''}{Y}=-E_2\frac{2m}{\hbar^2}.$$

$$\begin{cases}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{2mE_1}{\hbar^2}X=0\\ \frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{2mE_1}{\hbar^2}Y=0\end{cases}$$

令 $k_1=\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}$. $k_2=\sqrt{\frac{2mE_2}{\hbar^2}}$.

Step 2. 写下方程的通解:

$$\frac{d^2X}{dx^2}+k_1^2X=0$$

$$\frac{d^2Y}{dy^2}+k_2^2Y=0$$

$$\begin{cases}X=A\sin k_1x\\ Y=A'\sin k_2y.\end{cases}$$

Step 边界条件定系数.

$\psi_{ex}=0$. Y 相同.

$X(x=0)=X(x=a)=0$. $k_1=\frac{n\pi}{a}$

$Y(y=0)=Y(y=b)=0$ $k_2=\frac{n\pi}{b}$.

得 $\phi=XY=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi}{a}x\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi}{b}y$.

能量 $E_{n_1n_2}=E_1+E_2=\frac{\hbar^2k_1^2}{2m}+\frac{\hbar^2k_2^2}{2m}$

$$=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}\right)$$

$a=b$. $E_{n_1n_2}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2)$.

当 $n_1=1,n_2=1$ $E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\times2=\frac{\hbar^2\pi^2}{ma^2}$

$n_1=1,n_2=2$ $E=\frac{5\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ 简并.

$n_1=2$ $n_2=1$ $E=\frac{5\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$.

类似的对 $0\le x\le a$
$0\le y\le b$
$0\le z\le b$

$$\phi=XYZ=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right)\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right)\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right).$$

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

当 $a=b=c$.

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2).$$

$n_1=n_2=n_3=1$ $E=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$. 基态.

$$\begin{cases}n_1=1,n_2=1,n_3=2\\ n_1=1,n_2=2,n_3=1\\ n_1=2,n_2=1\ n_3=1\end{cases}\quad E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}6$$ 第一激发态

3重简并.

小结 ① 三步法求解.
$$\begin{cases}\hat{H}\phi=E\phi\\ \downarrow\\ \text{通解}\\ \downarrow\\ \text{边界}\end{cases}$$

② 1D $0<x\le a$.

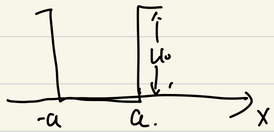
能量本征函数 $\phi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$.

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

构造出各种情况下波函数.

§2 有限深势阱.

(1) 物理体系



$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi=E\phi$. 阱内 $-a<x\le a$

$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+U_0\right)\phi=E\phi$.

$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\phi=0$.

$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\phi=0$.

令 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

$\frac{d^2\phi}{dx^2}+k^2\phi=0$ 二阶常微分方程

$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\phi=0$.

主要考虑 $E<U_0$ 情况.

这一类束缚问题就是指粒子束缚在阱内, $E<U_0$ 情况.
(粒子能量) (势垒高度)

令 $\lambda=\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$.

$\frac{d^2\phi}{dx^2}-\lambda^2\phi=0$ (阱外).

$$\begin{cases}\frac{d^2\phi}{dx^2}+k^2\phi=0 & \text{阱内}\\ \frac{d^2\phi}{dx^2}-\lambda^2\phi=0 & \text{阱外}\end{cases}$$

Step 2. 分区域写出各自通解.

$\phi_I=Ce^{\lambda x}+C'e^{-\lambda x}$. $x<-a$.

$\phi_{II}=A\cos kx+B\sin kx$. $-a\le x\le a$

$\phi_{III}=D'e^{\lambda x}+De^{-\lambda x}$ $x>a$.

Step 3、根据边界条件定参数.

在 $x\to-\infty$: $C'e^{-\lambda x}$ 发散. $C'=0$.

在 $x\to+\infty$: $D'e^{\lambda x}$ 发散 $D'=0$.

$$\begin{cases}\phi_I=Ce^{\lambda x}\\ \phi_{II}=A\cos kx+B\sin kx\\ \phi_{III}=De^{-\lambda x}\end{cases}$$

在 $x=-a$ 处 $x=a$ 处.

波函数连续.

$$\begin{cases}\phi_I(-a)=\phi_{II}(-a)\\ \phi_{II}(a)=\phi_{III}(a)\end{cases}$$

$$\begin{cases}Ce^{-\lambda a}=A\cos ka-B\sin ka. & \langle 1\rangle\\ De^{-\lambda a}=A\cos ka+B\sin ka. & \langle 2\rangle\end{cases}$$

考虑两种情况.

偶宇称 $B=0$, $\phi_{II}=A\cos kx$

奇宇称 $A=0$, $\phi_{II}=B\sin kx$.

$B=0$ $Ce^{-\lambda a}=A\cos ka$.

$De^{-\lambda a}=A\cos ka$.

$\Rightarrow C=D$.

在 $x=-a$, $x=a$ 处 波函数导数的连续.

$$\begin{cases}\phi_I'(-a)=\phi_{II}'(-a)\\ \phi_{II}'(a)=\phi_{III}'(a)\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}C\lambda e^{-\lambda a}=Ak\sin ka & \langle 3\rangle\\ -D\lambda e^{-\lambda a}=Ak\sin ka & \langle 4\rangle\end{cases}$$

$\langle 3\rangle\Leftrightarrow\langle 3\rangle$ $C\lambda e^{-\lambda a}=Ak\sin ka$

k 入有限深的内域, 关于E的一个超越方程.

$$k\tan ka=\lambda$$

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

关于E的超越方程.

上述方程一定是有一系列离散解 E_n.

同理. 对于A=0情况,可以做类似分析.

讨论 (1)思路: 分区域写下schrödinger方程.

↓

分区域 写下相应通解.

↓

边界条件定常数

② 量子力学中求得到能级所满足的方程(条件).

③ 常微分方程

↓ reduce

代数方程.

(1) 思路

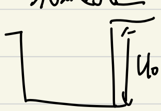
(2) 束缚态能级及满足条件.

(3). 常微分方程

↓

代数方程

(4)



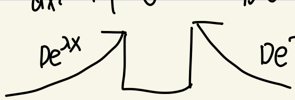
讨论是 $E<U_0$ 的情况.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+U_0\right]\varphi=E\varphi.$$

阱外: $\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\varphi=0$.

(1) $E<U_0$ 情况 $\frac{d^2\varphi}{dx^2}-\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}\varphi=0$.

$\frac{d^2\varphi}{dx^2}-\lambda^2\varphi=0$ $\quad\varphi=D'e^{\lambda x}+De^{-\lambda x}$ $(x>0)$



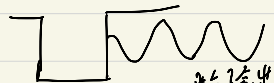
粒子不会出现在无穷远处.

(2) $E>U_0$ 情况.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\varphi=0.$$

$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\lambda^2\varphi=0$ $\quad\lambda=\sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$

通解 $\varphi=D\cos\lambda x+D'\sin\lambda x$. $(x>0)$.



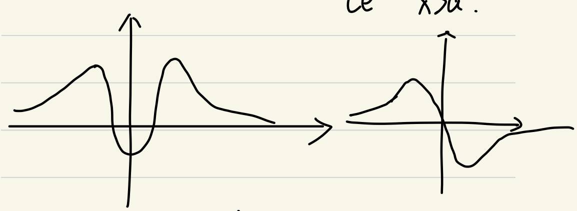
粒子会出现在无穷远处.

有限深势阱.

能量本征方程 $\hat{H}\varphi=E\varphi$

能量本征值 E_n.

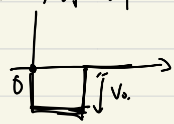
能量本征函数 $\varphi_n=\begin{cases}Ce^{\lambda x} & x<-a\\ A\cos kx+B\sin kx & -a<x\le a\\ Ce^{-\lambda x} & x>a.\end{cases}$



$|n\rangle$.

例: 设一电子处在半壁无限高势场中.

$V(x)=\begin{cases}\infty & x<0\\ -V_0 & 0<x\le a\\ 0 & x>a\end{cases}$



求束缚态能级.

$E<0$.

$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\varphi=0$ $\quad\frac{d^2\varphi}{dx^2}+k^2\varphi=0$.

$\varphi=A\cos kx+B\sin kx=B\sin kx$

$\frac{d^2\varphi}{dx^2}-\frac{2m(-E)}{\hbar^2}\varphi=0$ $\quad\frac{d^2\varphi}{dx^2}-\lambda^2\varphi=0$.

$\varphi=Ce^{-\lambda x}$.

$$\begin{cases}B\sin ka=Ce^{-\lambda a}.\\ Bk\cos ka=-\lambda Ce^{-\lambda a}.\end{cases}$$

$\frac{1}{k}\tan ka=-\frac{1}{\lambda}$. $\quad\tan ka=-\frac{k}{\lambda}$.

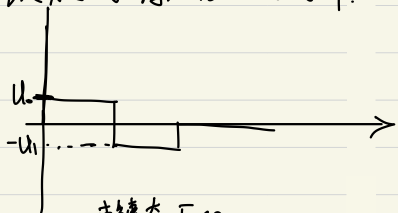
$$\tan\left(\sqrt{\frac{2m(V_0+E)}{\hbar^2}}a\right) = -\sqrt{\frac{V_0+E}{-E}}$$

$$= -\sqrt{-\frac{V_0}{E}-1}$$

例：设分子间的 Van der Walls 作用可以写成如下的势场形式.

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x<0 \\ U_0 & 0<x<a \\ -U_1 & a<x<b \\ 0 & x>b \end{cases}$$

求该分子的束缚态能级满足条件.



束缚态 $E<0$.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2m(-E-U_1)}{\hbar^2}\varphi = 0. \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \lambda_1^2\varphi = 0$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m(U_1+E)}{\hbar^2}\varphi = 0 \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} + k^2\varphi = 0$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2m(-E)}{\hbar^2}\varphi = 0 \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \lambda_2^2\varphi = 0.$$

$$\begin{cases} \varphi_I = Ae^{-\lambda_1 x} + Be^{\lambda_1 x} \\ \quad = A(e^{\lambda_1 x} - e^{-\lambda_1 x}). \\ \quad = A\sinh\lambda_1 x. \\ \varphi_{II} = B\cos kx + C\sin kx. \end{cases}$$

$$\varphi_{III} = De^{-\lambda_2 x}.$$

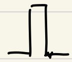
$$\begin{cases} A\sinh\lambda_1 a = B\cos ka + C\sin ka. \\ \lambda_1 A\cosh\lambda_1 a = -Bk\sin ka + Ck\cos ka. \end{cases}$$

$$\begin{cases} B\cos kb + C\sin kb = De^{-\lambda_2 b}. \\ -Bk\sin kb + Ck\cos kb = -\lambda_2 De^{-\lambda_2 b}. \end{cases}$$

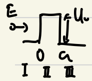
§3. 量子隧穿问题.

(1) 物理体系

势阱 粒子束缚在势阱区域 束缚态问题



势垒. 粒子被势垒散射问题 散射态问题



$\{$ $E>U_0$. 情况.
$E<U_0$ 情况.

1° $E>U_0$ 情况.

Step1. 分区域写下定态 Schrödinger 方程.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right]\varphi = E\varphi \quad \text{I 区}. \quad x<a$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U_0\right]\varphi = E\varphi \quad \text{II 区}. \quad 0<x<a$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right]\varphi = E\varphi \quad \text{III 区} \quad x>a$$

$$\begin{cases} \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + \dfrac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0 & \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + k_1^2\varphi = 0 \\ \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + \dfrac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\varphi = 0. & \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + k_2^2\varphi = 0 \\ \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + \dfrac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0 & \dfrac{d^2\varphi}{dx^2} + k_1^2\varphi = 0 \end{cases}$$

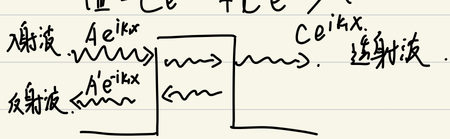
令 $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$.

Step. 分区域写下通解.

$$\varphi_I = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x}.$$

$$\varphi_{II} = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x}$$

$$\varphi_{III} = Ce^{ik_1x} + \cancel{C'e^{-ik_1x}}. \quad C'=0$$

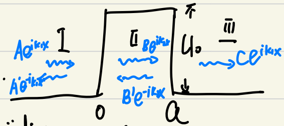


§3. 量子隧穿

(1) 物理体系.

(2)

$E > U_0$ 情况.



Step1 分区域写下 schödingar equations.

Step2. 分区域写下通解.

$$\varphi_{I} = \underbrace{A e^{ik_1x}}_{\text{入射波}} + \underbrace{A' e^{-ik_1x}}_{\text{反射波}}$$

$$\varphi_{II} = B e^{ik_2x} + B' e^{-ik_2x}$$

$$\varphi_{III} = \underbrace{C e^{ik_1x}}_{\text{透射波}} + \cancel{C' e^{-ik_1x}} \quad C'=0$$

Step 3. 在 $x=0$ 处 波函数连续光滑.

$$\varphi_{I}(x=0) = \varphi_{II}(x=0)$$

$$\varphi_{I}'(x=0) = \varphi_{II}'(x=0)$$

$$\to A + A' = B + B' \quad \cdots \langle 1 \rangle$$

$$A(ik_1) + A'(-ik_1) = B(ik_2) + B'(-ik_2) \quad \cdots \langle 2 \rangle$$

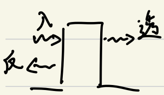
波函数在 $x=a$ 处 连续光滑.

$$\varphi_{II}(x=a) = \varphi_{III}(x=a)$$

$$\varphi_{II}'(x=a) = \varphi_{III}'(x=a)$$

$$B e^{ik_2a} + B' e^{ik_2a} = C e^{ik_1a} \quad \cdots \langle 3 \rangle$$

$$B(ik_2) e^{ik_2a} + B'(-ik_2) e^{-ik_2a} = C(ik_1) e^{ik_1a} \quad \cdots \langle 4 \rangle$$



几率守恒定律.

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

$$\text{几率流 } \vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi).$$

用几率流来刻画散射过程

对于入射波 $A e^{ik_1x}$

它的几率流

$$J_{\text{入射}} = \frac{i\hbar}{2m}\left[\psi \frac{d}{dx}\psi^* - \psi^* \frac{d}{dx}\psi\right]$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left[A e^{ik_1x}(-ik_1)A^* e^{-ik_1x} - A^* e^{-ik_1x} ik_1 A e^{ik_1x}\right]$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left[-i|A|^2 k_1 - i|A|^2 k_1\right] = \frac{\hbar k_1 |A|^2}{m}.$$

同理对于反射波. $A' e^{-ik_1x}$

对应的几率流 $J_{\text{反射}} = -\frac{\hbar k_1}{m}|A'|^2.$

对于透射波 $C e^{ik_1x}$

相应的几率流. $J_{\text{透射}} = \frac{\hbar k_1}{m}|C|^2$

$$\begin{cases} J_{\text{入}} = \frac{\hbar k_1}{m}|A|^2 \\ J_{\text{反}} = -\frac{\hbar k_1}{m}|B|^2 \\ J_{\text{透}} = \frac{\hbar k_1}{m}|C|^2. \end{cases}$$

流密度的k是该处的势场的k

反射系数 $R = \frac{|J_{\text{反射}}|}{|J_{\text{入射}}|} = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$

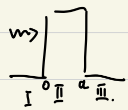
透射系数 $T = \frac{|J_{\text{透射}}|}{|J_{\text{入射}}|} = \frac{|C|^2}{|A|^2}$

求解过程 $C = \frac{4k_1k_2 e^{-ik_1a}}{(k_1+k_2)^2 e^{-ik_2a} - (k_1-k_2)^2 e^{ik_2a}} A.$

$$A' = \frac{2i(k_1^2-k_2^2)\sin k_2a}{(k_1^2-k_2^2)e^{ik_2a} - (k_1+k_2)^2 e^{-ik_2a}} A.$$

容易验证 $R+T=1$.

$E < U_0$ 情况.



Step 1. 分区域写下定态薛定谔方程.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi = E\varphi. \quad \text{I}$$

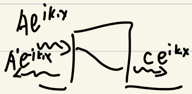
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U_0\right]\varphi = E\varphi \quad \text{II}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi = E\varphi. \quad \text{III}$$

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0 & \text{I} \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}\varphi = 0 & \text{II} \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0. & \text{III} \end{cases}$$

令 $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $\quad k_3 = \sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}.$

$$\begin{cases} \dfrac{d^2\varphi}{dx^2}+k_1^2\varphi=0 & \text{I.} \\ \dfrac{d^2\varphi}{dx^2}-k_3^2\varphi=0 & \text{II} \\ \dfrac{d^2\varphi}{dx^2}+k_1^2\varphi=0 & \text{III.} \end{cases}$$



Step 2. 分区域写方程的通解.

$$\varphi_I = \underbrace{Ae^{ik_1x}}_{入}+\underbrace{A'e^{-ik_1x}}_{反}$$

$$\varphi_{II} = Be^{k_3x}+B'e^{-k_3x}$$

$$\varphi_{III} = \underbrace{Ce^{ik_1x}}_{透}+\cancel{C'e^{-ik_1x}} \quad C'=0$$

第3步 根据边界条件定常数.

$$\begin{cases} \varphi_I(x=0)=\varphi_{II}(x=0). \\ \varphi_I'(x=0)=\varphi_{II}'(x=0). \end{cases}$$

$$A+A'=B+B' \cdots\cdots \langle 1\rangle.$$

$$A ik_1+A'(-ik_1)=Bk_3+B'(-k_3) \cdots\cdots \langle 2\rangle.$$

$$\begin{cases} \varphi_{II}(x=a)=\varphi_{III}(x=a) \\ \varphi_{II}'(x=a)=\varphi_{III}'(x=a) \end{cases}$$

$$Ce^{ik_1a}=Be^{k_3a}+B'e^{-k_3a} \cdots \langle 3\rangle$$

$$C(ik_1)e^{ik_1a}=Bk_3e^{k_3a}+B'(-k_3)e^{-k_3a} \cdots \langle 4\rangle$$

计算: $T=\dfrac{|J_{透}|}{|J_{入}|}=\dfrac{|C|^2}{|A|^2}$

联立 $\langle 1\rangle$—$\langle 4\rangle$ 求解.

$$C=\frac{2ik_1k_3e^{-ik_1a}}{(k_1^2-k_3^2)\sinh k_3a+2ik_1k_3\cosh(k_3a)}A$$

透射系数

$$T=\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{4k_1^2k_3^2}{(k_1^2+k_3^2)\sinh^2(k_3a)+4k_1^2k_3^2}$$

$$=\frac{1}{\frac{k_1^2+k_3^2}{4k_1^2k_3^2}\sinh^2(k_3a)+1}.$$

$$\mathrm{sh}\,k_3a=\frac{e^{k_3a}-e^{-k_3a}}{2}$$

$$k_3=\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}} \qquad U_0\gg E,\ k_3\gg 1$$

$$k_3a\gg 1.$$

$$e^{k_3a}\gg 1.$$

$$T\doteq\frac{1}{e^{2k_3a}}=e^{-2k_3a}=e^{-2\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}a}$$

讨论 (1) 束缚态&散射态

Step 1 分区域写下定态薛定谔方程.

$$\hat{H}\varphi=E\varphi.$$

Step 2 写下方程的通解.

(入射波, 反射波, 透射波)

Step 3. 写下边界条件. 定常数.

几率流 $J_{入射}$ $J_{反射}$ $J_{透射}$.

反射 透射系数 $R+T=1$.

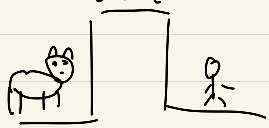
(2) 束缚态. 态能. 粒子能量 $E<$ 势垒高度.

散射态. 能. 粒子能量 $E\begin{cases}> \\ <\end{cases}$ 势垒高度.

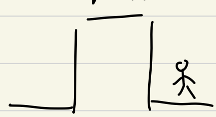
$R+T=1$

$E<U_0$ 情况 $T\propto \exp -2\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}a$

classical



quantum.



量子力学

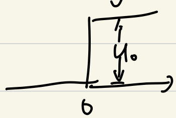
允许

$T=E-V<0.$

束缚 or 衰减

例：一个质量为m的粒子，从左向右入射到如图所示的势垒上，试求粒子的反射几率.(Columbia University).

半壁无限长.



1) $E>U_0$

Step1
$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi = E\varphi. \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0 \quad k_1^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi + U_0\varphi = E\varphi. \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\varphi=0 \quad k_2^2=\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}. \end{cases}$$

Step2. $\varphi_I = Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x}.$

$\varphi_{II} = Ce^{ik_2x}.$

Step2.
$$\begin{cases} A+B=C \\ Aik_1+B(-ik_1)=Cik_2. \end{cases}$$

$A+B=C$

$\frac{k_1}{k_2}(A-B)=C$

$A+B=\frac{k_1}{k_2}A-\frac{k_1}{k_2}B.$

$\frac{k_2+k_1}{k_2}B=\frac{k_1-k_2}{k_2}A.$

$\frac{B}{A}=\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}$

$R=\left|\frac{B}{A}\right|^2=\left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2.$

$=\left(\frac{\frac{k_1}{k_2}-1}{\frac{k_1}{k_2}+1}\right)^2.$

$\frac{k_1}{k_2}=\sqrt{\frac{E}{E-U_0}}$

$=\left(\frac{\sqrt{\frac{E}{E-U_0}}-1}{\sqrt{\frac{E}{E-U_0}}+1}\right)^2.=\frac{U_0^2}{(\sqrt{E}+\sqrt{E-U_0})^4}$

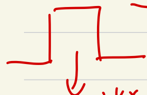
反射率会比透射率运算量小，透射率用1-反射率即可

2) $E<U_0.$ $\quad k_3^2=\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}.$

$\varphi_I = e^{ik_1x}+re^{-ik_1x}.$

$\varphi_{II} = te^{-k_3x}.$

在无穷处有定义的波函数不能有无穷发散项，而一般有限长区域内不会发散，可以出现，如e^{kx}



$Be^{-kx}+Ae^{kx}.$

不发散.

$$\begin{cases} 1+r=t. \\ ik_1-ik_1r=-k_3t. \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1+r=t \\ ik_1(1-r)=-k_3t. \end{cases}$$

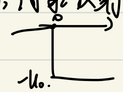
$t=-i\frac{k_1}{k_3}(1-r)=1+r.$

$r(1-i\frac{k_1}{k_3})=-i\frac{k_1}{k_3}-1.$

$r=\frac{1+i\frac{k_1}{k_3}}{i\frac{k_1}{k_3}-1}$

$R=r^*r=\frac{1+\frac{k_1^2}{k_3^2}}{1+\frac{k_1^2}{k_3^2}}=1.$

例：设1000个粒子从左到右入射到如图所示的势垒，当$U_0=\frac{E}{3}$时，试求反射的粒子数(能量$E>0$).



Step 1. $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi=E\varphi$ $\quad \frac{d^2\varphi}{dx^2}+k_1^2\varphi=0$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi-U_0\varphi=E\varphi.$ $\quad \frac{d^2\varphi}{dx^2}+k_2^2\varphi=0$

$k_1^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$ $\quad k_2^2=\frac{2m(U_0+E)}{\hbar^2}$

$$\begin{cases} \varphi_I = e^{ik_1x}+re^{-ik_1x} \\ \varphi_{II} = te^{ik_2x}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1+r=t. \\ ik_1-ik_1r=ik_2t. \quad k_1(1-r)=k_2t. \end{cases}$$

$\frac{k_1}{k_2}-\frac{k_1}{k_2}r=1+r$

$r=\frac{\frac{k_1}{k_2}-1}{1+\frac{k_1}{k_2}}=\left(\frac{\sqrt{\frac{E}{E+U_0}}-1}{\sqrt{\frac{E}{E+U_0}}+1}\right)^2.$

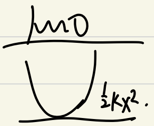
$=\left(\frac{\sqrt{E}-\sqrt{E+U_0}}{\sqrt{E}+\sqrt{E+U_0}}\right)^2=\frac{U_0^2}{(\sqrt{E}+\sqrt{E+U_0})^4}$

$=\left(\frac{\sqrt{3}-2}{\sqrt{3}+2}\right)^2$

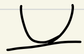
§4 谐振子问题

(1) 物理体系：

经典力学.　　量子力学.



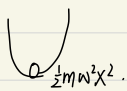
晶格中原子
纳米力学振子.



弹性势.

classical: $H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$.

quantum: $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$.



Step1: write down Schödingar Equation.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\phi=E\phi$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\phi-\frac{m^2\omega^2x^2}{\hbar^2}\phi=0.$$

(2阶变系数常微分方程)

→ 令变量 $\xi=\alpha x$　$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$.

将原方程做变量代换: $x\to\xi$, $E\to\lambda$.

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

Step2. write down solutions.

当ξ很大时, $\frac{d^2\phi}{d\xi^2}-\xi^2\phi=0$

其解为 $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$.

令 $\phi(\xi)=\underbrace{e^{-\frac{1}{2}\xi^2}}_{\text{(待求解)}}\underbrace{H(\xi)}_{\text{待定}}$.

→将上述试探解代入原方程.

得到 $\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH}{d\xi}+(\lambda-1)H=0$　厄密方程

→可以用 $H(\xi)$ 的级数展开来求解上述方程.

Step3. 根据边界来定常数.

$$H(\xi)=\sum_n C_n\xi^n$$

上述方程有解：当且仅当 $\lambda=2n+1$. 时

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})$$

(厄密函数).

→ $\lambda=2n+1$　又 $\lambda=\frac{2E_n}{\hbar\omega}$

∴ $2E_n=(2n+1)\hbar\omega$　$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

能量本征函数: $\phi_n=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$

能量本征值: $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

讨论 (1) 思路 Step1 写下薛定谔方程

↓

Step 2 写下方程的通解　ξ很大 × H(ξ)

↓

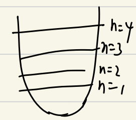
Step 3 边界条件定常数.

(级数展开系数)

(2) 能量本征函数

(3) 能量本征值

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



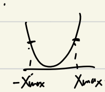
例. 一个谐振子的基态波函数 $\psi_0(x)=(\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$.

这里 $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ 试问在经典区域外找到粒子的几率.

解: 量子: $\hat{H}\phi=E\phi$

基态波函数 $\phi_0(x)$　$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$.

经典 $[-x_{max},+x_{max}]$.



$E=\frac{1}{2}m\omega^2x_{max}^2=\frac{1}{2}\hbar\omega$.

$x_{max}=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$

$$P=\int_{-\infty}^{-x_{max}}|\psi_0|^2dx.$$

$$+\int_{x_{max}}^{+\infty}|\psi_0|^2dx.$$

$$=2\int_{x_0}^{+\infty}|\psi_0|^2dx=2\int_{\frac{1}{\alpha}}^{+\infty}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha x^2}dx$$

$$=2\int_{1}^{+\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-t^2}dt\doteq 16\%$$

例 电荷量为q的带电粒子在一个谐振子势中运动.

$V=\frac{1}{2}m\omega^2X^2$. 此时加上一个外电场 $\mathcal{E}$,

获得电场能为 $-q\mathcal{E}X$ 试求该粒子的能量可能取值.

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2X^2-q\mathcal{E}X$$

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dX^2}+\frac{1}{2}m\omega^2X^2-q\mathcal{E}X.$$

Step1 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dX^2}+\frac{1}{2}m\omega^2X^2\phi-q\mathcal{E}X\phi=0$

$$V=\frac{1}{2}m\omega^2X^2-q\mathcal{E}X$$

$$=\frac{1}{2}m\omega^2(X^2-\frac{2q\mathcal{E}}{m\omega^2}X)$$

idea: 将非平移势转化为平移势.

$$=\frac{1}{2}m\omega^2[(X-\frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2})^2-\frac{q^2\mathcal{E}^2}{m^2\omega^4}]$$

$$=\frac{1}{2}m\omega^2(X-\frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2})^2-\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{du^2}+\frac{1}{2}m\omega^2u^2\phi-\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}\phi=E\phi.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{du^2}+\frac{1}{2}m\omega^2u^2\phi=(E+\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2})\phi.$$

$$\therefore E+\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega.$$

$$E=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

例: 设一维谐振子的初态为 $\psi(x,0)=\cos\frac{\theta}{2}\psi_0(x)+\sin\frac{\theta}{2}\psi_1(x)$. 这里 ψ_0,ψ_1 分别为基态与第一激发态的波函数, 其中 θ 是一个实的常数,

问 (1) 试计算 t 时刻的波函数 $\psi(x,t)$.

(2) 证明: 当经历一个周期 $T=\frac{2\pi}{\omega}$ 后,

波函数 $\psi(x,T)=e^{i\phi}\psi(x,0)$

此时 $\phi=-\pi$

(3) 计算能量平均值 $\bar{E}$

如果定义 $\alpha=-\frac{1}{\hbar}\int_0^T\bar{E}dt$ 动力学相位.

$\beta=\phi-\alpha$ 几何相位

试给出 α 的表达式.

$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$ $e^{-i\frac{1}{2}\omega t}$

$E_1=\frac{3}{2}\hbar\omega$ $e^{-i\frac{3}{2}\omega t}$.

$$\psi(x,t)=\cos\frac{\theta}{2}\psi_0(x)e^{-i\frac{1}{2}\omega t}+\sin\frac{\theta}{2}\psi_1(x)e^{-i\frac{3}{2}\omega t}.$$

$$\psi(x,\frac{2\pi}{\omega})=\cos\frac{\theta}{2}\psi_0(x)e^{-i\pi}+\sin\frac{\theta}{2}\psi_1(x)e^{-i3\pi}$$

$$=e^{-i\pi}(\cos\frac{\theta}{2}\psi_0(x)+\sin\frac{\theta}{2}\psi_1(x))$$

$$=e^{-i\pi}\psi(x,0).$$

(3) $\bar{E}=\cos^2\frac{\theta}{2}\frac{1}{2}\hbar\omega+\sin^2\frac{\theta}{2}\frac{3}{2}\hbar\omega$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega+\sin^2\theta\,\hbar\omega.$$

$$\alpha=-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}}(\frac{1}{2}\hbar\omega+\sin^2\theta\,\hbar\omega)\,dt.$$

$$=-2\pi(\frac{1}{2}+\sin^2\theta)$$

$$\beta=-\pi+2\pi(\frac{1}{2}+\sin^2\theta)=2\pi\sin^2\theta.$$

$$\psi(x,T)=e^{i\phi}\psi(x,0)$$

$\phi=\alpha+\beta$ ← 几何相位

↑ 动力学相位

例: 对于一维谐振子已知厄米函数 $H_n(\xi)=(-1)^ne^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})$.

证明: (1) 有递推关系式: $\frac{dH_n}{d\xi}=2nH_{n-1}$

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

(2) 利用上述公式证明

$$X\psi_n=\frac{1}{\alpha}[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}]$$

$$X^2\psi_n=\frac{1}{2\alpha^2}[\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}+(2n+1)\psi_n+\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}]$$

(3) 由此证明 在能量本征态 ψ_n 下, 有 $\bar{X}=0$.

$\bar{V}=\frac{1}{2}E_n$

证(3). $\bar{X}=\int_{-\infty}^{+\infty}X|\psi_n|^2dX$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*X\psi_n\,dX$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*[\frac{1}{\alpha}(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1})]dX.$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\alpha}\psi_n(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1})dX=0.$$

$$\bar{V}=\int\frac{1}{2}m\omega^2X^2|\psi_n|^2dX$$

$$=\frac{1}{2}m\omega^2\int\psi_nX^2\psi_ndX$$

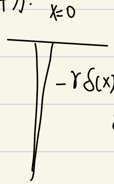
$$=\frac{1}{2}m\omega^2\int\psi_n\frac{1}{2\alpha^2}[\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}+(2n+1)\psi_n+\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}]dX$$

$$=\frac{1}{2}m\omega^2\frac{1}{2\alpha^2}(2n+1)$$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega(n+\frac{1}{2}).=\frac{1}{2}E$$

§5 δ势.

(1) 物理体势.



δ势阱.

δ势垒

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty & x=0\\ 0 & x\neq 0.\end{cases}$$

硬核势 hard core.

① 是描述原子核物理简单形式.

② δ势问题: 一大类能够严格可解问题

δ势阱问题.

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

Step 1: 写下定态 Schödingar equations.

$$\hat{H}\phi=E\phi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}+V(x)\phi=E\phi.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}-\gamma\delta(x)\phi=E\phi.$$

Step 2 写下方程的通解

当$x\neq 0$时, $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi=E\varphi$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\phi=0$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}-\frac{-2mE}{\hbar^2}\phi=0$$

令 $\beta=\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar}}$ $(E<0)$.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}-\beta^2\phi=0$$

① 束缚态, 偶宇称 $\phi=\begin{cases}Ce^{\beta x} & x<0\\ Ce^{-\beta x} & x>0.\end{cases}$

Step 3. 根据边界条件定常数.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}-\gamma\delta(x)\phi=E\phi.$$

在x=0附近, 从$[-\varepsilon,+\varepsilon]$积分 $\varepsilon\to 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d\phi}{dx}\Big|_{-\varepsilon}^{\varepsilon}=E\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\phi dx+\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\gamma\delta(x)\phi dx$$

$$\therefore\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_+-\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_-=\left(E\phi 2\varepsilon+\gamma\phi(0)\right)\cdot\left(-\frac{2m}{\hbar^2}\right)$$

$\varepsilon\to 0$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{0+}-\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{0-}=-\frac{2m}{\hbar^2}\gamma\phi(0)\cdots\langle 1\rangle$$

$$\phi(0^+)=\phi(0^-)\quad\cdots\quad\langle 2\rangle$$

$$\phi_+'(0)=-C\beta$$

$$\phi_-'(0)=C\beta\qquad -C\beta-C\beta=-\frac{2m}{\hbar^2}\gamma C$$

$$E=-\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}.$$

归一化 $\int_{-\infty}^{+\infty}|\phi(x)|^2dx=1$ $\to\frac{|C|^2}{\beta}=1$ $|C|=\sqrt{\beta}$

能量本征方程 $\hat{H}\phi=E\phi$

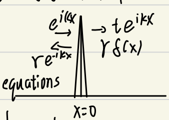
能量本征函数 $\phi=\begin{cases}Ce^{\beta x} & x<0\\ Ce^{-\beta x} & x>0\end{cases}$

$$\phi=\begin{cases}\sqrt{\beta}e^{\beta x}\\ \sqrt{\beta}e^{-\beta x}\end{cases}$$

能量本征值: $E=-\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2}$.

同理考虑奇宇称情况: 奇宇称情况不存在

(3) δ势垒散射.



Step 1 分区域写下 Schödingar equations

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi+\gamma\delta(x)\phi=E\phi.$$

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi=E\phi & x<0\text{处}\quad\text{I}\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi=E\phi & x>0\text{处}\quad\text{II}\end{cases}$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\phi=0\qquad\text{令}\ k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+k^2\phi=0.$$

Step 2: 分区域写下方程通解.

$$\phi_{\text{I}}=e^{ikx}+re^{-ikx}$$

$$\phi_{\text{II}}=te^{ikx}.$$

Step 3: 根据边界条件定常数

在x=0处.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}+\gamma\delta(x)\phi=E\phi$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}(E\phi-\gamma\delta(x)\phi).$$

$$\frac{d\phi}{dx}\Big|_{0-}^{0+}=\frac{2m}{\hbar^2}\gamma\phi(0).$$

$$\begin{cases}1+r=t.\\ tik-(ik-ikr)=\frac{2m}{\hbar^2}\gamma t.\end{cases}$$

透射系数 $T=|t|^2=\frac{1}{1+\frac{m^2\gamma^2}{k^2\hbar^4}}$

$R=|r|^2=1-T=\frac{\frac{m^2\gamma^2}{k^2\hbar^4}}{1+\frac{m^2\gamma^2}{k^2\hbar^4}}$

讨论 (1). δ势问题 (束缚/散射)

Step 1 分区域写下定态薛定谔方程 ($x\neq0$处, $x=0$处)

Step2 写下方程通解. ($x\neq0$区域)

Step3 根据边界定常数 ($x=0$处边界条件 先做小区域积分)

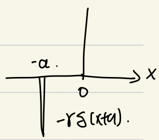
再取 $\varepsilon\to0$的极限 利用δ函数积分性质

(2) δ势束缚态, 仅有一个束缚态.

δ势散射问题, α粒子原子核散射, 最简单近似公式

例) 一个电子在如下势场中运动, 试问其可能的能级.

$$V(x)=\begin{cases}\infty & x>0\\ -\gamma\delta(x+a) & x<0\end{cases}$$



解: 考虑束缚态 $E<0$.

$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{-2mE}{\hbar^2}\psi=0$ I

$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{-2mE}{\hbar^2}\psi=0$ II.

$\lambda^2=\frac{-2mE}{\hbar^2}$

$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\lambda^2\psi=0$

$\psi_I=Ae^{\lambda x}$ $\quad\psi_I'=A\lambda e^{\lambda x}$

$\psi_{II}=Be^{-\lambda x}+Ce^{\lambda x}$. $\quad\psi_{II}'=-\lambda Be^{-\lambda x}+C\lambda e^{\lambda x}$

$$\begin{cases}Ae^{-\lambda a}=Be^{\lambda a}+Ce^{-\lambda a}\\ B+C=0\\ -\lambda Be^{\lambda a}+C\lambda e^{-\lambda a}-A\lambda e^{-\lambda a}=-\frac{2m\gamma}{\hbar^2}Ae^{-\lambda a}.\end{cases}$$

$$\begin{cases}Ae^{-\lambda a}=Be^{\lambda a}-Be^{-\lambda a}. \quad \frac{A}{B}=\frac{e^{\lambda a}-e^{-\lambda a}}{e^{-\lambda a}}\\ -\lambda B(e^{\lambda a}+e^{-\lambda a})=(\lambda-\frac{2m\gamma}{\hbar^2})Ae^{-\lambda a}\end{cases}$$

$\frac{A}{B}=\frac{\lambda(e^{\lambda a}+e^{-\lambda a})}{(\frac{2m\gamma}{\hbar^2}-\lambda)e^{-\lambda a}}$ $\quad\tanh\lambda a=\frac{1}{\frac{2m\gamma}{\hbar^2\lambda}-1}=\frac{1}{\frac{1}{2\lambda L}-1}$ $\quad L=\frac{\hbar^2}{m\gamma}$

Ch4. 三维定态问题 (波动力学II)

§1 力学量算符

(1) 算符的定义. $\hat F$作用在一个函数ψ上, 得到另一个函数ϕ.

$\hat F\psi=\phi$. $\hat F$称为算符.

例子: 一个常数 c 也是算符 $c\psi=c\psi$.

一个微分 $\frac{d}{dx}$ 算符 $\frac{d}{dx}(\sin x)=\cos x$.

(2) 算符的性质

① 两个算符相等 $\hat F\psi=\hat G\psi$, $\forall\psi\Rightarrow\hat F=\hat G$

② 相加: $(\hat F+\hat G)\psi=\hat F\psi+\hat G\psi$.

③ 相乘: $\hat F\hat G\psi\neq\hat G\hat F\psi$ (normally).

④ 单位算符: $\hat I\psi=\psi$ $\forall\psi$.

⑤ 逆算符: $\hat F\hat G\psi=\hat I\psi$.

$\hat F\hat G=\hat I$ $\quad\hat F=\hat G^{-1}$ $\quad\hat G=\hat F^{-1}$

⑥ 内积/标积.

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

⑦ 复算符 $\hat F^*$ (将所有i取为复共轭).

⑧ 转置算符 $\tilde{\hat F}$ $\quad\int\psi\hat F\varphi d\tau=\int(\tilde{\hat F}\psi)\varphi d\tau$

⑨ 厄米共轭: $\hat F^\dagger$ $\quad\int\psi^*\hat F\varphi d\tau=\int(\hat F^\dagger\psi)^*\varphi d\tau$.

(3)

	经典力学	量子力学
坐标	x	x
	$\vec r$	$\vec r$
动量	p_x	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
	$\vec p$	$-i\hbar\nabla$
动能	$\frac{p_x^2}{2m}$	$\frac{p_x^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$
	$\frac{p^2}{2m}$	$\frac{p^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
(哈密顿量)能量	$H=\frac{p_x^2}{2m}+V(x)$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$
	$H=\frac{p^2}{2m}+V(\vec r)$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)$
任意力学量	$F=F(\vec r,\vec p)$	$\hat F=\hat F(\vec r,-i\hbar\nabla)$

对于经典力学中的物理量 $\vec r\to\vec r$, $\vec p\to i\hbar\nabla$.

可以将任意物理量转化为量子力学中的力学量算符.

经典　　　量子

角动量　$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$　　$\hat{L}=\vec{r}\times(-i\hbar\nabla)$.

(4). 定态薛定谔方程.

$\hat{H}\varphi=E\varphi$.

哈密顿量的本征方程. $\hat{H}\varphi=E\varphi$
(能量).

能量本征函数 φ_n.

能量本征值 E_n.

物理意义: 测量第n个本征函数φ_n.
得到其能量的结果为E_n.

任意力学量算符$\hat{F}$

力学量本征方程 $\hat{F}\varphi=\lambda\varphi$.

力学量本征函数: φ_m

力学量本征值 λ_m

物理意义: 测量第m个本征函数φ_m, 可以得
力学量$\hat{F}$的测量结果λ_m.

(5) 量子力学所有力学量算符都是厄密算符.

$$\int\psi^*\hat{F}\varphi d\tau=\int(\hat{F}\psi)^*\varphi d\tau.$$

$$\hat{F}=\hat{F}^\dagger$$

厄米算符的本征值一定为实数.

证: $\hat{F}=\hat{F}^\dagger$

$$\int\psi^*\hat{F}\varphi d\tau=\int(\hat{F}\psi)^*\varphi d\tau.$$

$$\hat{F}\varphi=\lambda\varphi.$$

$$\int\varphi^*(\hat{F}\varphi)d\tau=\int\varphi^*\lambda\varphi d\tau=\lambda\int\varphi^*\varphi d\tau.$$

$$=\int(\hat{F}\varphi)^*\varphi d\tau=\lambda^*\int\varphi^*\varphi d\tau.$$

$$\therefore\lambda=\lambda^*$$

测量结果λ是实数, 所以测量结果是
有物理意义的.

§2 坐标和动量算符.

(1) 坐标算符: $\hat{x}=x$.

坐标算符本征方程 $x\varphi=\lambda\varphi$.

坐标算符本征函数. $\varphi(x)=\delta(x-x')$

坐标算符本征值 x'

(2) 动量算符: $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

动量算符本征方程 $\hat{p}\varphi=\lambda\varphi$.

$$-i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\lambda\varphi.$$

$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

动量本征值: p.

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_{p'}^*\varphi_p dx=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{i(p-p')x}{\hbar}}dx.$$

$$=\delta(p'-p)$$

$$\psi(x)=\int\underbrace{\Phi(p)}_{\text{叠加系数}}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}}_{\text{动量本征函数}}dp$$

(Fourier 积分公式).

$$\Phi(p)=\int\psi(x)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx$$

三维: 动量算符 $\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla$

动量本征方程 $\hat{\vec{p}}\varphi=\lambda\varphi$.

$$\varphi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}e^{\frac{ip_xx}{\hbar}}e^{\frac{ip_yy}{\hbar}}e^{\frac{ip_zz}{\hbar}}$$

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

动量本征值. $\vec{p}$

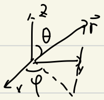
§3 角动量算符

(1) 角动量算符

$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \vec{p}$ $\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times (-i\hbar \nabla)$

$\hat{\vec{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$



$x = r\sin\theta\cos\varphi$

$y = r\sin\theta\sin\varphi$

$z = r\cos\theta$

将 $(x, y, z) \to (r, \theta, \varphi)$.

$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$

$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$

$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$.

(2) 角动量z分量 $\hat{L}_z$

球坐标下 $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$.

角动量z分量的本征方程 $\hat{L}_z \psi = \lambda \psi$.

$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \psi$.

通解 $\psi = \underset{\text{常数}}{c} e^{i\underset{\text{常数}}{m}\varphi}$.

波函数满足周期性边界条件.

$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$.

$e^{im \cdot 2\pi} = 1$.

$m = 0, \pm 1, \pm 2,$ 角动量z方向量子数.

利用归一化条件. $\int_0^{2\pi} |\psi(\varphi)|^2 d\varphi = 1$

$\int_0^{2\pi} |c|^2 d\varphi = 1$.

$c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

角动量z分量 $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$.

～ 本征方程 $\hat{L}_z \psi = \lambda \psi$.

本征函数 $\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

本征值 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

角动量量子数 m.

Dirac 符号 $|m\rangle$.

小结 (1) Step 1 写下作新力学量算符的本征方程.

Step 2 写下方程的通解

Step 3 边界条件定常数.

(3). $\hat{\vec{L}}^2$ 角动量平方算符

$\hat{\vec{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

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

角动量平方算符的本征方程.

$\hat{L}^2 Y = \lambda Y$.

$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y = \lambda Y$.

$-\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y = \lambda Y$. $[\lambda \to \lambda \hbar^2]$

偏微分方程.

分离变量形式解 $Y(\theta \varphi) = P(\theta)\Theta(\varphi)$

代入原方程

$-\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \Theta(\varphi) \frac{dP}{d\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} P \frac{d\Theta}{d\varphi^2} = \lambda P \Theta$

$-\sin\theta\cos\theta \Theta(\varphi) \frac{dP}{d\theta} - \sin^2\theta \Theta \frac{d^2P}{d\theta^2} - \frac{1}{\sin^2\theta} P \frac{d^2\Theta}{d\varphi^2} = \lambda P \Theta$

$-\sin\theta\cos\theta \frac{\frac{dP}{d\theta}}{P} - \sin^2\theta \frac{\frac{d^2P}{d\theta^2}}{P} - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\frac{d^2\Theta}{d\varphi^2}}{\Theta} = \lambda$.

$\sin^2\theta \left(\lambda + \sin\theta\cos\theta \frac{P'}{P} + \sin^2\theta \frac{P''}{P} \right) = -\frac{\Theta''}{\Theta} =$ 常数.

$-\frac{1}{\Theta} \frac{d^2\Theta}{d\varphi^2} = C$ --- ⟨1⟩

$\frac{\sin\theta}{P} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = C$ ... ⟨2⟩

求解 φ 方向上方程 $\Theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$.

周期性边界条件. $\Theta(\varphi) = \Theta(\varphi + 2\pi)$

归一化

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

φ 方向解: $\Theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$.

$C = m^2$

$\frac{\sin\theta}{P} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = m^2$. .... ⟨4⟩

$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta P - m^2 P = 0$.

可以用级数展开形式求解.

→勒让德方程. 当且仅当 $\lambda = l(l+1)$ 时有解

$l=|m|, |m|+1, \dots$

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l(\cos^2\theta-1)^l}{d(\cos\theta)^l}$$

(勒让德函数)

两部分结果综合.

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = P(\theta)\,\Theta(\varphi)$$

角动量平方算符: $\hat{L}^2$.

角动量本征方程 $\hat{L}^2 Y = \lambda Y$

角动量本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi) = P(\theta)\,\Theta(\varphi)$. (球谐函数).

本征值 $\lambda = l(l+1)$.

角动量量子数: l

角动量z分量量子数: m

(磁量子数)

Dirac $|l,m\rangle$.

物理意义: 测量某一个本征函数 $|l,m\rangle$

角动量测量结果 $l(l+1)\hbar^2$.

角动量z分量测量结果 $m\hbar$.

§2 位置与动量本征函数

(1)

(2) 动量本征函数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$

(3) 讨论: 基本状态. ψ

基本物理量 $\hat{F}$

基本规律 态叠加原理

基本方程 schrodinger equation.

① 波函数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$ 平面波

动量为P传播的平面波

② 力学量算符是厄米算符.

$$\int \psi^* \hat{F}\varphi\, dx = \int (\hat{F}\psi)^*\varphi\, dx$$

动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$

考虑两种情况 束缚态/散射态

束缚态. ψ φ.

$$\int \psi^*\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\varphi\, dx$$
$$= \int \psi^*(-i\hbar)\, d\varphi.$$
$$= \psi^*\varphi\Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar\int \varphi\frac{d\psi^*}{dx}\, dx.$$
$$= \underbrace{\psi^*\varphi\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{0} + \int\left(-i\hbar\frac{d\psi}{dx}\right)^*\varphi\, dx.$$
$$= \int (\hat{p}\psi)^*\varphi\, dx$$

$\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ 是厄米算符.

散射态 $\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}$.

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-\frac{ip'x}{\hbar}}(-i\hbar)\left(\frac{d}{dx}e^{\frac{ipx}{\hbar}}\right)dx$$
$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-\frac{ip'x}{\hbar}}\, p\, e^{\frac{ipx}{\hbar}}\, dx.$$
$$= p'\delta(p'-p)$$

$$\int (\hat{p}\psi)^*\varphi\, dx = \int\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}\right]^*\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}\, dx.$$
$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int p\, e^{-\frac{ip'x}{\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}\, dx.$$
$$= p\,\delta(p-p')$$

动量算符仍是厄密算符.

③ 态叠加原理

$$\psi(x) = \int C(p)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}dp.$$

从物理上讲 任意波函数都可以由动量本征函数来叠加表示.

从数学上讲 即为Fourier展开/积分.

$$C(p) = \int \psi(x)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx$$

物理上讲 求叠加系数.

数学上讲 反Fourier变换

④ schrödinger equation $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ 自由粒子

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

$\hat{H}\psi=E\psi$ time-ind schrödinger equations

§3 角动量

(1) 角动量定义

(2) 角动量z分量 $\hat{L}_z$. 本征方程 $\hat{L}_z\psi=\lambda\psi$

本征值：$\lambda=m\hbar$

本征函数：$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

(3). 角动量平方算符 $\hat{L}^2$.

本征方程 $\hat{L}^2 Y=\lambda Y$.

本征函数 Y_{lm}

本征值：$l(l+1)\hbar^2$.

讨论 (1) $\hat{L}^2$算符的本征问题

Step 1 写下 力学量算符的本征方程

Step 2 写下方程的通解 (分离变量法 $P(\theta)$ $\Theta(\varphi)$)

θ方程 勒让德方程. φ方程. $-\frac{1}{\Theta}\frac{\partial^2\Theta}{\partial\varphi^2}=C$

Step 3 根据边界条件定常数.

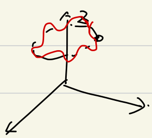
级数展开. 周期性边界条件.

$Y_{lm}(\theta,\varphi)=P_l(\theta)\,\Theta_m(\varphi)$

$=P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$.

(2) $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 本征函数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$ $m=0,\pm1,\pm2,\dots$

$\cos m\varphi+i\sin m\varphi$



(3). $\hat{L}^2$ 本征函数

$Y_{l,m}=P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

$Y_{0,0}=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

$Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$.

$Y_{11}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\varphi}$. $Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\varphi}$

l 角动量量子数，m 磁量子数

测量某 $|lm\rangle$ 个本征函数，可以得到. Y_{00} Y_{10} Y_{11} Y_{1-1}

角动量的测量值为 $l(l+1)\hbar^2$ 0 $2\hbar^2$ $2\hbar^2$ $2\hbar^2$

角动量z分量的测量值为 $m\hbar$ 0 0 $\hbar$ $-\hbar$

(4). $Y_{lm}=P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$.

$\hat{L}^2 Y_{lm}=l(l+1)\hbar Y_{lm}$ Y_{lm}是$\hat{L}^2$的本征函数.

$\hat{L}_z Y_{lm}=m\hbar Y_{lm}$ Y_{lm}也是$\hat{L}_z$的本征函数

球谐函数Y_{lm}是$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$算符的共同本征函数.

物理上 $\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$

绕着中心点的圆周运动" 绕着z轴的圆周运动"

$Y_{lm}=P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

绕着中心点的波函数 绕着z轴的波函数

例：质量为μ的电子被约束在一个水平面上，半径R的圆环上运动，设θ为其面内角位置，已知初始时刻电子波函数为 $\psi(x,0)=\cos^2\theta$ 讨论.

(1) 该电子的能级和相应波函数

(2) 求t时刻电子的波函数.

(3) 求t时刻角动量期望值.

解 经典角动量：$L=\mu vR$.

动能：$\frac{p^2}{2\mu}=\frac{(\mu v)^2}{2\mu}=\frac{L^2}{2R^2\mu}$.

$\hat{H}=\frac{\hat{L}_z^2}{2R^2\mu}$.

$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{d}{d\theta}$ $\hat{L}_z^2=-\hbar^2\frac{d^2}{d\theta^2}$.

$-\frac{\hbar^2}{2R^2\mu}\frac{d^2\psi}{d\theta^2}=E\psi$.

$\frac{d^2\psi}{d\theta^2}+\frac{2R^2\mu E}{\hbar^2}\psi=0$.

$\psi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{in\theta}$ $\sqrt{\frac{2R^2\mu E}{\hbar^2}}=n$. $E_n=\frac{n^2\hbar^2}{2\mu R^2}$ $n=0,\pm1,\pm2,\dots$

$\psi(\theta,0)=\cos^2\theta=\frac{1+\cos2\theta}{2}$

$=\frac12+\frac12\cos2\theta$

$=\frac12+\frac14(e^{i2\theta}+e^{-i2\theta})$

$=\frac{\sqrt{2\pi}}{2}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}+\frac{\sqrt{2\pi}}{4}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i2\theta}+\frac{\sqrt{2\pi}}{4}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i2\theta}$.

$E_0=0 \quad E_2=\frac{4\hbar^2}{2\mu R^2}=\frac{2\hbar^2}{\mu R^2}$.

$\psi(\theta,t)=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cos 2\theta\, e^{-iE_2t/\hbar}$

角动量: $\hat{L}_z$

能量本征函数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\theta}$

也是角动量的本征函数

$\psi(\theta,t)=\frac{\sqrt{2\pi}}{2}\varphi_0+\frac{\sqrt{2\pi}}{4}\varphi_2 e^{-iE_2t/\hbar}+\frac{\sqrt{2\pi}}{4}\varphi_{-2}e^{-iE_2t/\hbar}$

测量 $\hat L_z$	结果	几率
φ_0	$0\hbar$	$\frac{2\pi}{4}$
φ_2	$2\hbar$	$\frac{2\pi}{16}$
φ_{-2}	$-2\hbar$	$\frac{2\pi}{16}$

$\langle L_z\rangle=0$.

§4 中心势场. 氢原子.

(1) 物理体系.

Classical	Quantum
圆周运动	角动量
中心势场	哈密顿量

$$\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$$

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

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

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat L^2}{r^2\hbar^2} \quad -$$

$$\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}=\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{r\text{运动 径向运动}}+\underbrace{\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\hat L^2}{\hbar^2}}_{\theta,\varphi\text{运动 角向运动}}-\underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}}_{\text{势能}}$$

(2) Step 1 写下体系定态薛定谔方程.

$\hat H\psi=E\psi$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat L^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=E\psi.$$

Step 2 写下方程的通解.

$\psi(r,\theta,\varphi)=\underbrace{R(r)}_{\text{径向 待定}}\,\underbrace{Y(\theta,\varphi)}_{\text{球谐函数}}$ 角向定为

将试探解代入原方程. RY.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)Y+\frac{1}{2mr^2}R\hat L^2Y-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}RY=E\cdot R\cdot Y.$$

$$\underbrace{-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)\frac{1}{R}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}2mr^2-E\cdot 2mr^2}_{r\text{函数}}=-Y\hat L^2Y.$$

$$\begin{cases}-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)\frac{1}{R}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\cdot 2mr^2-E\cdot 2mr^2=\text{常数} & (1)\ \text{径向}\\ \hat L^2Y=-\text{常数}\,Y. & (2)\ \text{角向}.\end{cases}$$

求解 (2) 方程 常数 $=-l(l+1)\hbar^2$

只需要求解 (1) 方程

$$-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)\frac{1}{R}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}2mr^2-E\cdot 2mr^2=-l(l+1)\hbar^2$$

求解径向方程 作变量代换
$$\begin{cases}\bar u=R\cdot r.\\ \rho=\alpha r.\\ \alpha=\sqrt{\frac{8mE}{\hbar^2}}\\ \beta=\frac{2mZe^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha\hbar^2}.\end{cases}$$

径向方程化简为

$$\frac{d^2\bar u}{d\rho^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\bar u=0$$

(二阶变系数常微分方程)

首先 $\rho\to\infty$ 时 $\frac{d^2\bar u}{d\rho^2}-\frac{1}{4}\bar u=0$

$\bar u=e^{-\frac{1}{2}\rho}$

$\rho\to 0$ 时 $\frac{d^2\bar u}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\bar u$

$\bar u=\rho^{l+1}$.

可设一般情况下径向方程解

$$\bar u=\underbrace{e^{-\frac{1}{2}\rho}}_{\text{很大}}\ \underbrace{V(\rho)}_{\text{中间行程}}\ \underbrace{\rho^{l+1}}_{\text{很小}}$$

将上述试探解代入原方程

$$\frac{d^2V}{d\rho^2}+\left[\frac{2(l+1)}{\rho}-1\right]\frac{dV}{d\rho}+\frac{\beta-(l+1)}{\rho}V=0.$$

拉盖尔方程. 可以用级数展开形式求解.

每一阶系数都匹配

Step 3 根据边条定常数.

上述拉盖尔方程 有解的充要条件就是.

$\beta=n$ (整数)才有解, 解 拉盖尔函数.

$$v(\rho)=\frac{e^{\rho}}{(n-l-1)!\,\rho^{2l+1}}\frac{d^{n-l-1}}{d\rho^{n-l-1}}\left(\frac{\rho^{n+l}}{e^{\rho}}\right)$$

小结: $\hat{H}\psi=E\psi$

能量本征函数: $\psi=RY$

$$=\frac{u}{r}Y$$

$$=\frac{e^{-\frac{1}{2}\rho}v(\rho)\rho^{l+1}}{r}Y$$

$$=\frac{e^{-\frac{1}{2}\rho}v(\rho)\rho^{l+1}}{r}P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

$\psi=R_nY_{lm}$ 能量本征函数

n 径向量子数 能量量子数.

l, m 角向量子数 角动量量子数 / 磁量子数

$|nlm\rangle$ Dirac 符号.

$\beta=$整数n有解

$\beta=\frac{2mze^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha\hbar^2}$ $\alpha=\sqrt{\frac{8mE}{\hbar^2}}$

$E_n=\frac{mz^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$ 能量本征值.

§4 中心势场, 氢原子.

(1)

(2).

(3) 讨论: 思路: Step 1 写下定态薛定谔方程

↓ $\hat{H}\psi=E\psi$

Step 2 写下方程的通解

$\psi=R(r)Y(\theta,\varphi)$

径向方程 → 变量代换 → $u=R\cdot r$ → $u=e^{-\frac{1}{2}\rho}v(\rho)\rho^{l+1}$ → v的拉盖尔方程

角向方程 → $\hat{L}^2$本征方程 → Y_{lm}.

$\psi=RY=\frac{u}{r}Y=\frac{e^{-\frac{1}{2}\rho}v(\rho)\rho^{l+1}}{r}P(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\theta}$

(2). $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

n 径向量子数 能量量子数

l, m 角向量子数 角动量量子数 / 磁量子数.

$|nlm\rangle$ Dirac 符号.

(3) 波函数空间分布

$P=|\psi(r,\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$

首先看一下径向分布.

$P_r=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|\psi(r,\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$

$=|R_{nl}(r)|^2r^2dr$.

其次看一下角向分布.

$P_\theta=\int_0^{\infty}|\psi(r,\theta,\varphi)|^2r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$

$=|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$.

(4) 能级情况 $E_n=-\frac{mz^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\cdot2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\propto\frac{1}{n^2}$

(5) 能量本征方程 $\hat{H}\psi=E\psi$

$\psi=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

角动量 $\hat{L}^2\psi=\hat{L}^2RY$

$=l(l+1)\hbar^2RY$

$=l(l+1)\hbar^2\psi$.

$\hat{L}_z\psi=\hat{L}_zRY$

$=\hat{L}_zRP(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

$=m\hbar RP\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

$=m\hbar\psi$.

$\hat{H}\psi=E\psi$ 能量本征方程

$\hat{L}^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi$ 角动量本征方程

$\hat{L}_z\psi=m\hbar\psi$ 角动量z分量本征方程

ψ_{nlm}是能量, 角动量, 角动量z分量三个物理量的共同本征函数.

$\hat H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$

$= -\frac{\hbar^2}{2m}[\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})}_{径向运动} + \underbrace{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})}_{角向运动}$

$+\underbrace{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}] \underbrace{+V(r)}_{势能}$

氢原子的能量包括了径向运动,角向运动(θ,φ即为绕轴运动) $\hat H$包含了$\hat{\vec L}^2, \hat L_z$

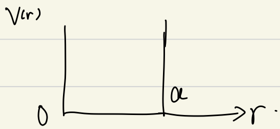
§5 球方势阱.

(1) 物理体系:

原子核

核子——约束禁闭在原子核中.

"口袋模型"



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

$\hat H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$. $\rightarrow V(r) = \begin{cases} 0 & 0<r<a \\ \infty & r>a \end{cases}$

$= -\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})$

$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}] + V(r)$

$= -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2}(\frac{\hat L^2}{\hbar^2})) + V(r)$

$\hat H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})}_{径向运动} + \underbrace{\frac{1}{2mr^2}\hat L^2}_{角向运动} + \underbrace{V(r)}_{势能}$.

(2) Step 1. 定下定态 schrödinger 方程.

$\hat H\psi = E\psi$

$[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2mr^2}\hat L^2 + V(r)]\psi = E\psi$.

Step 2 写下方程的通解.

$\psi(r,\theta,\varphi) = \underbrace{R(r)}_{径向方程}\underbrace{Y(\theta,\varphi)}_{角向:球谐函数}$.

代入原方程中

$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r})Y + \frac{R}{2mr^2}\hat L^2 Y + VRY = ERY$

$\begin{cases} \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}(E-V) = C \\ \frac{1}{Y}\frac{1}{\hbar^2}\hat L^2 Y = C \end{cases}$ 径向方程.

→ 先求解角向方程

$\hat L^2 Y = C\hbar^2 Y$. 角动量平方算符本征方程.

Y 球谐函数.

$C = l(l+1)$ 本征值.

再求解径向方程.

$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}(E-V) = l(l+1)$

$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + [\frac{2m}{\hbar^2}(E-V) - \frac{l(l+1)}{r^2}]R = 0$

V放在这里. 通用径向方程.

在这里$V=0$

第1种情况 $l=0$情况.

$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)R = 0$.

$u = R\cdot r$.

原方程化简为 $\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)u = 0$ (2阶常系数,常微分)

上述径向方程通解.

令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $\frac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0$.

$u = A\cos kr + B\sin kr$.

Step3: 根据边界条件定常数.

$u(0) = u(a) = 0$

$k = \frac{n\pi}{a}$

$u(r) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi r}{a})$ $n=1,2,3,\ldots$

$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$.

小结: 能量本征方程 $\hat H\psi = E\psi$

能量本征函数 $\psi = RY = \frac{u}{r}Y = \frac{\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi r}{a})}{r}Y$

$= \frac{\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi r}{a})}{r}Y_{l,m}(\theta,\varphi) = R_nY_{l,m}(\theta,\varphi)$ $l=0$

$= R_n$

能量本征值 $E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

$|n\rangle$.

球方势阱在$l=0$情况下,能量本征值与一维无限深方势阱一致.

第二种情况 $l\neq0$ 情况.

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0.$$

$V=0$

令 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0.$$

(2阶变系数常微分方程)

令 $\rho=kr$ (自变量)

$$\to\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left[1-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0.$$

(贝塞尔方程).

级数展开方法求解上述方程.

Step 3. 根据边条定常数.

$$R=\frac{1}{\sqrt{\rho}}\underbrace{J_{l+\frac{1}{2}}(\rho)}_{\text{贝塞尔函数}}=\underbrace{j_l(\rho)}_{\text{球贝塞尔函数}}.$$

$$J_v(z)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\,\Gamma(v+k+1)}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+v}.$$

$z=\rho=kr.$

$j_l(x)=0$

x 是上述条件方程的一个根. n 个根 x_n

$$E=\frac{\hbar^2}{2ma^2}x_n^2.$$

(3) 讨论. 思路. Step 1 写下薛定谔方程.

$\hat{H}\psi=E\psi.$

↓

Step 2 写下方程通解

$\psi=RY$

径向方程 角向方程.

↓ ↓

$l=0$ 情况 $\hat{L}^2$ 本征方程.

$\bar{u}=R\cdot r$

↓

径向无限深方势阱方程. $l\neq0$ 情况

Step3 根据边条定常数.

$\left\{\begin{array}{l}\bar{u}(r)\\E_n.\end{array}\right.$

$\rho=kr,$

贝塞尔方程.

Step3 ~

$\left\{\begin{array}{ll}R=J_l(\rho) & \text{贝塞尔函数.}\\E_n & \text{本征值.}\end{array}\right.$

例 设粒子处在有限深球方势阱中. 试求该粒子的束缚态所满足的条件.

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0\le r\le a.\\V_0 & r>a\end{cases}$$

解: Step 1. 写下薛定谔方程.

$\hat{H}\psi=E\psi.$

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

$$=\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\text{径向运动}}-\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}}_{\text{角向运动}}.$$

$$=\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2+V\right]\psi=E\psi.$$

Step 通解

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\,Y(\theta,\varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)Y+\frac{R}{2mr^2}\hat{L}^2Y+VRY=ERY.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\frac{1}{Y}\hat{L}^2Y+V=E.$$

$$-\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{Y}\hat{L}^2Y+\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}r^2=0.$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}r^2=\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{Y}\hat{L}^2Y.$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}r^2=C.$$

$$\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{Y}\hat{L}^2Y=C.$$

→ 先解角向方程.

$$\hat{L}^2Y=\hbar^2CY$$

Y_{lm} 球谐函数. $C=l(l+1)$.

→ 求解径向方程.

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0.$$

$$\begin{cases}\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}E-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 & 0\le r\le a\\ \frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 & r>a.\end{cases}$$

只考 $l=0$ 情况.

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2mE}{\hbar^2}R=0.$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}R=0.$$

令 $\bar{u}=R\cdot r$ (变量代换).

$$\begin{cases} \frac{d^2\bar u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\bar u = 0 & 0\le r\le a \\ \frac{d^2\bar u}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)\bar u = 0 & r>a\end{cases}$$

令 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ $k'=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$

$$\begin{cases} \frac{d^2\bar u}{dr^2}+k^2\bar u=0 & 0\le r\le a \quad \text{Ⅰ区域} \\ \frac{d^2\bar u}{dr^2}-k'^2\bar u=0 & r>a \quad \text{Ⅱ区域.}\end{cases}$$

$\longrightarrow \bar u_{I}(r)=A\sin(kr+\delta)$

$\bar u_{II}(r)=Be^{-k'r}$.

Step3. 根据边条定常数.

首先在r=0处,波函数连续.

$\bar u(r=0)=0 \to \delta=0$.

r=a处,波函数连续,光滑.

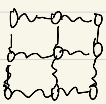
$$\bar u(r=a) \quad \begin{cases} A\sin ka = Be^{-k'a} \\ Ak\cos ka = B(-k')e^{-k'a}.\end{cases}$$

$\cot ka = -\frac{k'}{k}$. $k'=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$

$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

§6. 三维谐振子.

(1) 物理体系. 晶格中原子.



量子场论

Higgs场 $V(r)=\frac12 m\omega^2 r^2$.

(2) 哈密顿量 $\hat H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac12 m\omega^2 r^2$.

球坐标 $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\frac{\hat L^2}{\hbar^2}$.

$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat L^2 + V(r)\right]\psi = E\psi$

Step1 写下定态 schrödinger equations

$\hat H\psi = E\psi$

Step2 写下通解

$\psi = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$.

$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)Y + \frac{1}{2mr^2}l(l+1)YR + VRY = ERY$.

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)\frac1R + \frac{l(l+1)}{2m} + (V-E)r^2 = 0$.

$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2mr^2(E-V)}{\hbar^2}R - \frac{l(l+1)}{\hbar^2}R=0$.

$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac2r\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$

$V=\frac12 m\omega^2r^2$

$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac2r\frac{dR}{dr}+\frac{2mE}{\hbar^2}R-\frac{m^2\omega^2r^2}{\hbar^2}R-\frac{l(l+1)}{\hbar^2}R=0$.

取自然单位制 取 $m=\omega=\hbar=1$.

$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac2r\frac{dR}{dr}+2ER-r^2R-\frac{l(l+1)}{r^2}R=0$

$r\to0$.

$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac2r\frac{dR}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}R=0$.

$R=r^l$ 通解

再来看 $r\to\infty$ 时 (r很大时).

$\frac{d^2R}{dr^2}-r^2R=0$

$R=e^{-\frac12r^2}$. 通解.

→ 可取试探解: $R=e^{-\frac12 r^2}\bar V(r)r^l$

代入径向方程: $\frac{d^2\bar V}{dr^2}+\frac2r(l+1-r^2)\frac{d\bar V}{dr}+[2E-(2l+3)]\bar V=0$

变量代换 $\xi=r^2$.

$\xi\frac{d^2\bar V}{d\xi^2}+\left[\left(l+\frac32\right)-\xi\right]\frac{d\bar V}{d\xi}+\left(\frac E2-\frac{l+\frac32}{2}\right)\bar V=0$.

(合流超几何方程)

Step 3 根据边界条件定常数.

用级数展开法求解上述径向方程.

上述合流超几何方程 当且仅当 $\alpha=\frac12\left(l+\frac32-E\right)=-n$ 整数 有解

合流超几何函数 $F_n(\alpha,\gamma,\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(\alpha)_k}{k!(\gamma)_k}\xi^k$.

$$\begin{cases} \alpha=\frac12\left(l+\frac32-E\right) & (\alpha)_k=\alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k+1) \\ \gamma=l+\frac32 & (\gamma)_k=\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k+1)\end{cases}$$

$E=\underbrace{2n+l}_{N}+\frac32 = N+\frac32$.

能量本征方程：$\hat{H}\psi=E\psi$

能量本征函数：$\psi=RY$

$=e^{-\frac{1}{2}\xi r^2}v(r)r^{l}P_l(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

能量本征值 $E_n=(N+\frac{3}{2})\hbar\omega$ $N=$整数 $=2n_r+l$

$|nlm\rangle$

讨论：(1)思路 Step 1. 写下定态薛定谔方程.

$\hat{H}\psi=E\psi$.

Step 2 写下方程通解.

$\psi=RY$

径向方程 / 角向方程

$R=e^{-\frac{1}{2}\xi r^2}v(r)r^{l}$, $\xi=r^2$ → 合流超几何方程.

$\hat{L}^2Y=l(l+1)\hbar^2Y$.

Step 3 边界条件定常数

n / l,m.

$\psi=R_nY_{lm}$.

直角坐标系的另种解法.

$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$

$=-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})+\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$

$=(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2)+(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}m\omega^2y^2)$

$+(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{1}{2}m\omega^2z^2)$

$=\hat{H}(x)+\hat{H}_y(y)+\hat{H}_z(z)$

Step 写下定态薛定谔方程

$\hat{H}\psi=E\psi$

$(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z)\psi=E\psi$.

Step 写方程的通解

$\psi=\Phi_x(x)\Phi_y(y)\Phi_z(z)$ （分离变量法）

将上述试探解 波函数代入方程中

$\Phi_y\Phi_z\hat{H}_x\Phi_x+\Phi_x\Phi_z\hat{H}_y\Phi_y+\Phi_x\Phi_y\hat{H}_z\Phi_z=E\Phi_x\Phi_y\Phi_z$

$\frac{1}{\Phi_x}\hat{H}_x\Phi_x+\frac{1}{\Phi_y}\hat{H}_y\Phi_y+\frac{1}{\Phi_z}\hat{H}_z\Phi_z=E$.

$\hat{H}_x\Phi_x=E_x\Phi_x$

$\hat{H}_y\Phi_y=E_y\Phi_y$

$\hat{H}_z\Phi_z=E_z\Phi_z$

$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2]\Phi_x=E_x\Phi_x$

Step 3. 根据边条定常数.

$\Phi_x(x)=e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$. $\xi=\alpha x$ $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$.

$\Phi_y(y)=e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$ $\xi=\alpha y$.

$\Phi_z(z)=e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$ $\xi=\alpha z$.

能量本征值 $E=(N+\frac{3}{2})\hbar=(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar$

$=E_x+E_y+E_z$.

讨论 (1)思路：Step1 写下schrödinger方程.

$\hat{H}\psi=E\psi$

Step2. 写下方程通解.

$\psi=\Phi_x\Phi_y\Phi_z$

x方向谐振子 / y方向 / z方向

Step 3 根据边界条件定系数.

Φ_x,Φ_y,Φ_z 是三个方向上谐振子本征函数.

n_x,n_y,n_z

(2) 球坐标 $\psi(r,\theta,\varphi)=e^{-\frac{1}{2}\xi r^2}v(r)r^{l}Y_{lm}$.

直角坐标：$\psi(x,y,z)=\Phi_x(x)\Phi_y(y)\Phi_z(z)$.

$e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)$.

从数学上来讲，两者等价.

从物理上来讲，两者是同一本征函数的不同表示

$E=(N+\frac{3}{2})\hbar\omega$ 能量本征值一模一样.

§6 三维谐振子

(1) 物理体系

(2) 球坐标系解法

直角坐标系解法

(3) 讨论 ①思路

② $|nlm\rangle$ $R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$|n_x n_y n_z\rangle$ $\Phi_{n_x}(x)\,\Phi_{n_y}(y)\,\Phi_{n_z}(z)$

$E=(N+\frac{3}{2})\hbar\omega$.

③ 3维中心势场 $V(r)$

Step 1 写下定态薛定谔方程.

$\hat{H}\psi=E\psi$

Step 2 写下方程的通解

$\psi=R(r)\,Y(\theta,\varphi)$

径向方程　　角向方程.

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \qquad \hat{L}^2Y=l(l+1)\hbar^2Y$$

(物理看这的径向方程,径向动能项,势,角向"势"(动能).)

(等效于一个粒子在径向的运动方程. 1维方程)

(数学上讲, 3维偏微分方程 → 1维常微分方程)

第1类

$V(r)=0$ 常数

球方势阱

- $l=0$情况: $\bar{u}=R\cdot r$, $\bar{u}=\sin(\frac{n\pi r}{a})$
- $l\neq0$情况: $\rho=kr$ → 贝塞尔方程, $R(\rho)\sim$贝塞尔函数.

第2类

$V(r)=\frac{1}{r}$

库仑势,氢原子

$\bar{u}=R\cdot r$

$\bar{u}=e^{-\frac{\rho}{2}}\,v\,\rho^{l+1}$

$\rho=\alpha r$

↓拉盖尔方程

$v(\rho)\sim$拉盖尔函数

第3类

$V(r)=r^2$

谐振子

$R=e^{-\frac{\xi^2}{2}}\,v\,r^l$

$\xi=r^2$.

↓合流超几何方程

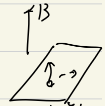
$v(\xi)\sim$合流超几何函数

§7 电子在电磁场中的运动

(1) 物理体系　电子在静电场(库仑势场)运动

电子在静磁场中运动

— 量子霍尔效应



洛伦兹力.
经典霍尔效应

经典力学	量子力学
经典霍尔效应	量子霍尔效应

经典力学

(牛顿力学)

$\vec{F}=q(\vec{E}+\vec{v}\times\vec{B})$

$\vec{F}=m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$

(分析力学)

$H=\frac{1}{2m}(\vec{p}-q\underbrace{\vec{A}}_{\text{矢势}})^2+q\underbrace{\phi}_{\text{标势}}$.

$$\begin{cases}\vec{E}=-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}-\nabla\phi\\ \vec{B}=\nabla\times\vec{A}\end{cases}$$
(电场 磁场 ⟷ 矢势 标势)

$$\begin{cases}\dot{\vec{r}}=\frac{\partial H}{\partial\vec{p}}\\ \dot{\vec{p}}=-\frac{\partial H}{\partial\vec{r}}\end{cases}\to q(\vec{E}+\vec{v}\times\vec{B})=m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}.$$

牛顿力学用力$\vec{F}$,电场$\vec{E}$磁场$\vec{B}$表示

跟分析力学用哈密顿量 H,矢势$\vec{A}$,标势ϕ是完全等价的.

经典力学 → 量子力学

电子在电磁场中　　电子在电磁场中.

$H=\frac{1}{2m}(\vec{p}-q\vec{A})^2+q\phi$　　$\hat{H}=\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla-q\vec{A})^2+q\phi$.

(2) 考虑一个最简单情况

磁场$\vec{B}$沿z方向 $(0,0,B)$

$$\begin{cases}\text{矢势 } \vec{A}\\ \text{标势 } \phi\end{cases}\qquad\begin{cases}\vec{E}=-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}-\nabla\phi\\ \vec{B}=\nabla\times\vec{A}\end{cases}$$

→ 可取 $\begin{cases}\vec{A}=(-By,0,0).\\ \varphi=(0,0,0)\end{cases}$

(规范任意性
不同的$\vec{A}$,ϕ可以对
应同一个$(\vec{E},\vec{B})$)

Landau 规范

Step 1 写下定态薛定谔方程.

$$\hat H\psi = E\psi$$

$$\hat H = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\vec A)^2 + q\phi$$

$$= \frac{1}{2m}[(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\vec i - i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\vec j - i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\vec k - qBy\vec i)^2]$$

$$= \frac{1}{2m}[\underbrace{(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - qBy)^2}_{x分量点乘} + \underbrace{(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2}_{y分量点乘} + \underbrace{(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})^2}_{z分量点乘}]$$

(2阶偏微分方程).

Step 2 写下方程的通解

$$\psi(x,y,z) = \underbrace{\psi_x(x)}_{x方程}\underbrace{\psi_y(y)}_{y方程}\underbrace{\psi_z(z)}_{z方程}.$$

$$= \underbrace{e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}}_{动量p_x的自由粒子平面波}\underbrace{\psi_y(y)}_{待定}\underbrace{e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}}_{动量p_z的自由粒子平面波}$$

$$\frac{1}{2m}[(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - qBy)^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})^2]\psi_x\psi_y\psi_z = E\psi_x\psi_y\psi_z$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}[e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}] = p_x e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}[e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}] = p_z e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}$$

$$\frac{1}{2m}[(p_x - qBy)^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + p_z^2]\psi_x\psi_y\psi_z = E\psi_x\psi_y\psi_z$$

(只剩下y方向的算符了)

两边同时除以ψ_x, ψ_z.

$$\frac{1}{2m}[(p_x-qBy)^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + p_z^2]\psi_y = E\psi_y$$ (y方向方程)

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_x = p_x\psi_x$$ (x方向方程)

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\psi_z = p_z\psi_z$$ (z方向方程)

(说明分离变量法所讨论解是合理的).

$$\frac{1}{2m}[(-i\hbar\frac{d}{dy})^2 + (p_x - qBy)^2]\psi_y = (E - \frac{p_z^2}{2m})\psi_y$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2m}(p_x - qBy)^2]\psi_y = (E - \frac{p_z^2}{2m})\psi_y.$$

令 $y_0 = \frac{p_x}{qB}$ (常数)

$\omega_L = \frac{qB}{m}$ (荷质比×B 回旋频率).

$$E' = E - \frac{p_z^2}{2m}$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega_L^2(y-y_0)^2]\psi_y = E'\psi_y$$

中心点在y_0的谐振子势.

上述可为处在中心点y_0的谐振子势中运动的电子

Step 3 根据边条定常数.

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac12 m\omega^2x^2]\psi = E\psi$$

$$\psi = e^{-\frac12\xi^2}H_n(\xi)$$

$\xi = \alpha x$ $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

$$\psi_y = e^{-\frac12\xi^2}H_n(\xi)$$

$\xi = \alpha(y-y_0)$ $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega_L}{\hbar}}$

$$E' = (n+\frac12)\hbar\omega_L.$$

能量本征方程 $\hat H\psi = E\psi$

能量本征函数 $\psi = \psi_x\psi_y\psi_z$

$$= e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} e^{-\frac12\xi^2}H_n(\xi)e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}$$

$\xi = \alpha(y-y_0)$ $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega_L}{\hbar}}$

能量本征值 $E = (n+\frac12)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2m}$.

(3) 讨论: ① 思路 $H = \frac{1}{2m}(\vec p - q\vec A)^2 + q\phi$.

$\downarrow$ 现量子化.

$\hat H = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\vec A)^2 + q\phi$.

Step 1. 写下定态薛定谔方程.

$\downarrow$ $\hat H\psi = E\psi$

Step2 写下方程的通解

$\psi = \psi_x\psi_y\psi_z$ (分离变量法).

y方向方程 可为谐振子运动方程.

x,z方向方程 自由粒子.

Step3 根据边界条件. 定常数

$$\psi_n = e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} e^{-\frac12\xi^2}H_n(\xi) e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}$$

$$E_n = (n+\frac12)\hbar\omega_L + \frac{p_z^2}{2m}$$

② 能量本征函数

$$\psi = \psi_x\psi_y\psi_z = e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}\psi_y e^{\frac{ip_z z}{\hbar}}$$

(x,z方向自由粒子运动、y方向谐振子运动)

③ 能量本征值 $E_n = (n+\frac12)\hbar\omega_L + \frac{p_z^2}{2m}$ $\omega_L = \frac{eB}{m}$.

相当于在y方向谐振子运动

能量量子 ~ $(n+\frac{1}{2})\hbar\frac{eB}{\mu}$.

与外磁场B下 量子化的

§8. 本征函数的性质：正交归一性与完备性

力学量的本征方程 $\hat{F}\psi=\lambda\psi$

$\left(\begin{array}{llll} \text{1维} & \text{能量} & \text{动量} & \text{角动量} \\ \text{3维} & \hat{H} & \hat{p} & \hat{L} \end{array}\right)$

力学量的本征函数 ψ_n.

力学量的本征值 λ_n (无限/有限势阱,δ势, 谐振子,中心势场, 氢原子,对称势阱,3维谐振子, 电子在电磁场运动).

(1)正交性 如果两个波函数ψ,ϕ满足

$(\psi,\phi)=\int\psi^*\phi\,d\tau=0$

内积 坐标空间积分

则称ψ,ϕ是正交的.

本征函数的正交性:

性质 量子力学中某个力学量算符$\hat F$,它的任意两个不相等的本征值所对应的本征函数,一定是正交的.

证明: 本征方程 $\hat F\psi=\lambda\psi$

本征函数 ψ_k ψ_l

本征值 k l.

$\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau=0$ (目标)

$\int\psi_k^*\hat F\psi_l\,d\tau=\int\psi_k^* l\psi_l\,d\tau$

$=l\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau \cdots \langle 1\rangle$

$\int\psi_k^*\hat F\psi_l\,d\tau=\int(\hat F\psi_k)^*\psi_l\,d\tau$

$=\int k^*\psi_k^*\psi_l\,d\tau=k\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau\cdots\langle 2\rangle$

$\langle 1\rangle=\langle 2\rangle$ $k\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau=l\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau$

因为 $k\neq l$, $\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau=0$ → 正交.

本征函数的归一性

$\int\psi_k^*\psi_k\,d\tau=1$

⇒ 本征函数的正交归一性. $\hat F\psi=\lambda\psi$

$\int\psi_m^*\psi_n\,d\tau=\delta_{mn}=\begin{cases}1 & m=n\\ 0 & m\neq n\end{cases}$

example: 无限深方势阱 $\hat H$ $\psi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a})$

$\int\psi_m^*\psi_n\,dx=\delta_{mn}$

一维谐振子: $\hat H$ $\psi_n=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi)$ $\xi=\alpha x$

$\int\psi_m^*\psi_n\,dx=\delta_{mn}$.

角动量z分量 $\hat L_z$ $\psi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

$\int_0^{2\pi}\psi_m^*\psi_n\,d\tau=\delta_{mn}$

角动量平方 $\hat L^2$ $\psi_n=Y_{lm}$.

$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*Y_{l'm'}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$

中心势场,氢原子: $\hat H$ $\psi_{nlm}=R_{nl}Y_{lm}$

$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi_{nlm}^*\psi_{n'l'm'}r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$

(2) 本征函数的完备性. $\hat F\varphi=\lambda\varphi$

本征方程 得到一组正交归一的本征函数φ_n.

它们就构成了态空间中的一组完备的基矢.

态空间的任意波函数ψ都可以由这一组基矢.

展开 $\psi=\sum_n c_n\varphi_n$ 态叠加原理

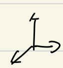
任意波函数 展开系数 ← 完备性 另一种表述

展开系数 $c_n=\int\varphi_n^*\psi\,d\tau=\int\varphi_n^*\sum_m c_m\varphi_m\,d\tau$

$=\sum_m c_m\int\varphi_n^*\varphi_m\,d\tau$

$=\sum_m c_m\delta_{mn}=c_n$.

例子 3维线性空间



$\vec i=(1,0,0)$

$\vec j=(0,1,0)$

$\vec k=(0,0,1)$

3维空间数.

这3个基矢是正交归一化的. 可以展开空间中任一矢量

$\vec r=x\vec i+y\vec j+z\vec k$ 展开系数 x,y,z 就是"矢量"在基矢上的投影.

→ 上述3维线性空间的语言→推广到n维线性空间,

即为量子力学的公理化表述.

小结：力学量算符 $\hat F$

↓

力学量算符是厄密算符

↓

力学量本征方程 $\hat F\varphi=\lambda\varphi$

本征值 λ_n

本征函数 φ_n.

↓

本征函数的正交归一性.

↓

本征函数的完备性

↓

展开系数 $C_n=\int\varphi_n^*\psi d\tau$ 投影.

↓

量子力学是n维线性空间上(Hilbert空间)的线性代数

(3). 力学量的平均值.

$\psi=\sum_n C_n\varphi_n$ ← 本征函数的数.

任意波函数.

测量力学量 $\hat F$		结果.	几率
	φ_1	λ_1	$\lvert C_1\rvert^2$
	φ_2	λ_2	$\lvert C_2\rvert^2$
		...	
	φ_n	λ_n	$\lvert C_n\rvert^2$.

力学量的平均值

$$\bar F=\sum\underbrace{|C_n|^2}_{几率}\underbrace{\lambda_n}_{结果}.$$

平均值公式 $\bar F=\int\psi^*\hat F\psi d\tau$.

证明 $\bar F=\int\sum C_m^*\psi_m^*\hat F\sum C_n\psi_n d\tau$

$=\int(\sum C_m^*\psi_m^*)(\sum C_n\psi_n\lambda_n)d\tau$.

$=\sum_n\sum_m\int C_m^*C_n\psi_m^*\psi_n\lambda_n d\tau$.

$=\sum_n|C_n|^2\lambda_n$

例 在t=0时,氢原子的波函数为 $\psi(\vec r,0)=$

$\frac{1}{\sqrt{10}}[2\psi_{100}+\psi_{210}+\sqrt2\psi_{211}+\sqrt3\psi_{21-1}]$

这里 ψ_{nlm} 的下标为能量 角动量和磁量子数.

(1) t时刻波函数

(2) t时刻 测量角动量为 $2\hbar^2$ 角动量z分量为 $\hbar$ 的几率?

(3) t时刻能量的平均值.

$\psi=\sum_{nlm}C_{nlm}\psi_{nlm}$.

t=0 $\psi=\frac{2}{\sqrt{10}}\psi_{100}+\frac{1}{\sqrt{10}}\psi_{210}+\frac{\sqrt2}{\sqrt{10}}\psi_{211}+\frac{\sqrt3}{\sqrt{10}}\psi_{21-1}$

(1) $\Psi(r,t)=\frac{2}{\sqrt{10}}\psi_{100}e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}}+\frac{1}{\sqrt{10}}\psi_{210}e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}+\frac{\sqrt2}{\sqrt{10}}\psi_{211}e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}+\frac{\sqrt3}{\sqrt{10}}\psi_{21-1}e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}$

(2) 测 $\hat L^2$

$\hat L_z$	$\hat L^2$	$\hat L_z$	几率.
ψ_{100}	0	0	$\frac{4}{10}$
ψ_{210}	$2\hbar^2$	0	$\frac{1}{10}$
ψ_{211}	$2\hbar^2$	$\hbar$	$\frac{2}{10}$
ψ_{21-1}	$2\hbar^2$	$-\hbar$	$\frac{3}{10}$.

$P=\frac{2}{10}=\frac{1}{5}$.

(3) $\bar E=\sum_n|C_n|^2E_n$

$=E_1\frac{4}{10}+E_2\frac{6}{10}=$

§9 力学量算符的性质. 对易关系. 不确定关系.

(1) 对易关系的定义. 对于任意两个力学量算符.

$[\hat F,\hat G]=\hat F\hat G-\hat G\hat F$ 称为对易子.

如果 $[\hat F,\hat G]=0$, 则称两个算符对易.

如果 $[\hat F,\hat G]\neq0$ 则称两个算符不对易

例子 $\hat x$ $\hat p_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

$[\hat x,\hat p_x]=\hat x\hat p_x-\hat p_x\hat x$

作用于任意一个波函数上.

$[\hat x,\hat p_x]\psi=\hat x\hat p_x\psi-\hat p_x\hat x\psi$

$=x(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x})-(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})(x\psi)$

$=-i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}+i\hbar\psi+i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}=i\hbar\psi$.

$\therefore[\hat x,\hat p_x]=i\hbar$

同理 证明 $[\hat y,\hat p_y]=i\hbar$ $[\hat z,\hat p_z]=i\hbar$

$[\hat x,\hat p_y]=0$

$[\hat x,\hat p_z]=0$

坐标算符与同方向的动量算符不对易.

与不同方向的动量算符对易.

对角动量算符 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$

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

Homework!

$$\begin{cases}[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0\end{cases}$$

(2) 当两个力学量对易:

当两个力学量 F G 有共同的本征函数，则两者对易，反之当两个力学量算符 F, G 对易，则它们拥有共同本征函数。

证明: $\hat{F}\varphi_n = \lambda_n \varphi_n$ 本征方程

λ_n 本征值

φ_n 本征函数

$\hat{G}\varphi_n = \mu_n \varphi_n$ 本征方程

μ_n 本征值

φ_n 本征函数

$[\hat{F}, \hat{G}]\psi$

$\psi = \sum_n C_n \psi_n$

$$\begin{aligned}[\hat{F}, \hat{G}]\psi &= (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\sum_n C_n\psi_n \\ &= \sum_n C_n(\hat{F}\hat{G}\psi_n - \hat{G}\hat{F}\psi_n) \\ &= \sum_n C_n(\mu_n\hat{F}\psi_n - \lambda\hat{G}\psi_n) \\ &= \sum_n C_n(\mu_n\lambda_n\psi_n - \lambda_n\mu_n\psi_n) = 0\end{aligned}$$

因而两者对易

$[\hat{F}, \hat{G}]\psi_n$

$= \hat{F}\hat{G}\psi_n - \hat{G}\hat{F}\psi_n$

$= \hat{F}\hat{G}\psi_n - \lambda_n\hat{G}\psi_n = 0$

$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = \lambda_n(\hat{G}\psi_n)$

$\therefore \hat{G}\psi_n = \mu_n\psi_n$

例: 角动量 $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$

$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$

$L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$

Y_{lm} 是两者共同的本征函数。

即 ① 测量该共同本征函数

角动量测量结果 $l(l+1)\hbar^2$

角动量 z 分量测量结果 $m\hbar$

② 分离变量法 $Y(\theta,\varphi) = P(\theta)\,\Theta(\varphi)$，$\Theta(\varphi) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$ 即 $\hat{L}_z$ 本征函数。

例子 中心势场 氢原子 $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$

$[\hat{H}, L_z] = 0$

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

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}\psi_{nlm} &= E_n\psi_{nlm} \\ \hat{L}^2\psi_{nlm} &= l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \\ \hat{L}_z\psi_{nlm} &= m\hbar\psi_{nlm}\end{aligned}\right\}$$ ψ_{nlm} 是三者共同本征函数。

即 ① 测量该共同本征函数

能量测量结果 E_n

角动量测量结果 $l(l+1)\hbar^2$

角动量 z 分量测量结果 $m\hbar$

② 分离变量法 $\psi(r,\theta,\varphi) = R\,Y(\theta,\varphi)$，$Y(\theta,\varphi) \to \hat{L}^2$ 本征函数

电子在电磁场中运动 $[\hat{H}, \hat{P}_x] = 0$

$[\hat{H}, \hat{P}_z] = 0$

$\hat{H} = \frac{1}{2m}[(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - qBy)^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})^2] + \varphi$

$\hat{H}\psi = E\psi$

$\hat{P}_x\psi = P_x\psi$

$\hat{P}_z\psi = P_z\psi$

$\psi = \underbrace{e^{\frac{iP_x x}{\hbar}}}_{\text{平面波}}\psi_y \underbrace{e^{\frac{iP_z z}{\hbar}}}_{\text{平面波}}$

x 方向动量 P_x，z 方向动量 P_z

评注: (1) 多个力学量，如果对易，它们有共同本征函数，即它们有共同确定的测量结果。

(2) 在分离变量法中可以选取某个力学量本征函数作为分离变量试探波函数的一部分。

(3) 不对易情况

$[\hat{x}, \hat{P}] = i\hbar$ 坐标和动量两者不对易

首先讨论动量本征函数 $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$

测量该本征函数，得动量测量结果: p.

测量该波函数的坐标算符.

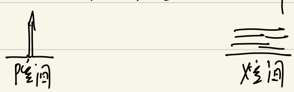
该粒子在空间中某一点 x_1 出现几率 $P_1=\left|\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx_1}{\hbar}}\right|^2$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}.$$

某一点 x_2 出现的几率. $P_2=\left|\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx_2}{\hbar}}\right|^2$

$$=\frac{1}{2\pi\hbar}.$$

该粒子在空间任一点出现的几率都相等.



测量动量完全确定 测量坐标结果完全不确定.

讨论 坐标本征函数

$$\psi(x)=\delta(x-x_0)$$

$$\psi(x)=\int C(p)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}dp.$$

展开系数

$$C(p)=\int\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}}\psi(x)dx$$

$$=\int\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx$$

$$C(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx_0}{\hbar}}$$

测量该波函数的动量算符.

测量到动量为 p 的几率 $|C(p)|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}$

p_2 的几率 $|C(p)|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}$

测量位置完全确定, 测量动量结果完全不确定.

不确定关系.

当两个力学量算符 $\hat{F},\hat{G}$

$$[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k}$$

平均值 $\bar{F}=\int\psi^*\hat{F}\psi d\tau$

$$\bar{G}=\int\psi^*\hat{G}\psi d\tau.$$

误差: $\Delta\hat{F}=\hat{F}-\bar{F}$

$$\Delta\hat{G}=\hat{G}-\bar{G}$$

$$I(\xi)=\int|(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi|^2d\tau.$$

拉格朗日乘子. ↳波函数.

目的:分析 $\Delta\hat{F}$ 和 $\Delta\hat{G}$.

$$I(\xi)=\int(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})^*\psi^*(\xi\Delta\hat{F}-i\Delta\hat{G})\psi\, d\tau.$$

$$=\int(\xi(\Delta\hat{F}\psi)^*+i(\Delta\hat{G}\psi)^*)(\xi\Delta\hat{F}\psi-i\Delta\hat{G}\psi)d\tau.$$

$$=\int\xi^2(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)-i\xi(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)$$

$$+i\xi(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)+(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)d\tau.$$

$\Delta\hat{F}=\hat{F}-\bar{F}$ 厄米算符.

$\Delta\hat{G}=\hat{G}-\bar{G}$

$$=\underbrace{\int\xi^2\psi^*\Delta\hat{F}(\Delta\hat{F}\psi)d\tau}_{\int\xi^2\psi^*\Delta\hat{F}^2\psi d\tau}-i\xi\underbrace{\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)d\tau}_{\int\psi^*\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}\psi d\tau}$$

$$+i\xi\int\psi^*\Delta\hat{G}\Delta\hat{F}\psi d\tau+\int\psi^*\Delta\hat{G}^2\psi d\tau.$$

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

$$[\hat{F}-\bar{F},\hat{G}-\bar{G}]=[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k}.$$

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

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

$$=a\xi^2+b\xi+c\geq0.$$

充分条件 $b^2\leq4ac$.

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\,\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{1}{4}\bar{k}^2.$$

任意两个力学量的测量误差

大于它们的对易子.

不确定关系: $\overline{(\Delta\hat{F})^2}\,\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{1}{4}\bar{k}^2.$

例子 $[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar.$

$$\overline{(\Delta\hat{x})^2}\,\overline{(\Delta\hat{p})^2}\geq\frac{1}{4}\hbar^2.$$

$\overline{\Delta\hat{x}}\ \overline{\Delta\hat{p}}\geq\frac{1}{2}\hbar.$ $\overline{\Delta x}=0$ $\overline{\Delta p}=\infty.$

坐标误差 动量误差. $\overline{\Delta p}=0$ $\overline{\Delta x}=\infty.$

讨论 ① $[\hat{F},\hat{G}]$

对易 $[\hat{F},\hat{G}]=0$ → 它们有共同本征函数,它们有共同确定的测量结果.

不对易 $[\hat{F},\hat{G}]\neq0$. 它们有不确定关系, 它们不能有共同的确定的测量结果.

Ch 5. 矩阵力学 (I): 量子力学的各种表述

§1 波函数的矩阵表示

(1) 表象. 定态薛定谔方程 $\hat{H}\varphi = E\varphi$

E_n

本征函数 φ_n

完备性 $\psi = \sum_n C_n \varphi_n$

(任一波函数)

不关心本征函数的具体表示.

$$\varphi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \varphi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \varphi_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{bmatrix}$$ 列矩阵.

$$\psi = \sum_n C_n \varphi_n$$

$$= C_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} + C_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} + C_3 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{bmatrix} + \cdots = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix}$$

column vector.

如果以力学量 Q $\hat{Q}\varphi = \lambda\varphi$ 以其本征函数作为态空间的的一组基矢, 则称为 Q 表象.

$$\varphi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \varphi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \varphi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \varphi_m = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} \leftarrow m\text{行}.$$

正交归一性 $(\varphi_i, \varphi_j) = (0, 0, \ldots 1 \ldots) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \delta_{ij}$

任意态/波函数 $\psi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{pmatrix}$ $\longrightarrow$ C_n 即为展开系数.

量子力学是在 n 维线性空间中的波函数表示 $\longrightarrow$ 线性代数问题.

例: 1D 无限深方势阱中, 其初始波函数

$$\psi(x,0) = \sqrt{\frac{8}{5a}}\left(1+\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right)\sin\frac{\pi x}{a}$$

$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ 能量本征函数

$\psi = \sum_n C_n \varphi_n$ 能量表象.

$$= \sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{4}{5}} \\ \sqrt{\frac{1}{5}} \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

例: 束缚在晶格中的原子核, 相当于处在 1D 谐振子势中. $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 设开始时, 原子核处在基态. 此时, 原子核突然衰变发射一个光子, 动量为 p_r, 则原子核的状态可以认为由初始时 ψ_0 变为 $\psi_0 e^{-\frac{ip_r x}{\hbar}}$. 问此时, 原子核处在谐振子各个状态的几率? (穆斯堡尔效应)

谐振子基态.

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \qquad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

$$\psi = \psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} e^{-\frac{ip_r x}{\hbar}}$$

$$C_n = \int \psi_n^* \psi\, dx$$

$$= \int \psi_n^* \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} e^{-\frac{ip_r x}{\hbar}} dx.$$

$$= \int e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} e^{-\frac{ip_r x}{\hbar}} dx$$

$$C_0 = \int \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} e^{-\frac{ip_r x}{\hbar}} dx.$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^2}$$

同理

$$C_n = \frac{\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^2}.$$

用能量表象

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n$$

$$= \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^2} \\ \vdots \\ \frac{\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{p_r}{\hbar}\alpha\right)^2} \end{pmatrix}$$

系数中只含 $p_r, \alpha, \hbar$. $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

只需知道动量 p_r (发射光子的动量 p_r) 就知道所有的系数 C_n.

具体情况 Fe 原子核.

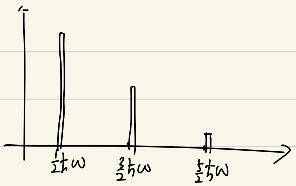
铁原子核 $M = 57$.

发射出光子 $E_r = 18\,\text{keV}$, $p_r = \frac{E_r}{c}$

得到 $C_0 = \sqrt{0.48}$ $\quad P_0 = 0.48$

$C_1 = \sqrt{0.35}$ $\quad P_1 = 0.35$

$C_2 = \sqrt{0.13}$ $\quad P_2 = 0.13$



§2 力学量算符的矩阵表示.

(1) Q表象.

在该表象下任意力学量算符 $\hat F$ 表示?

算符定义 $\hat F\psi_a=\psi_b$

Q表象 $\hat Q$ 的本征函数 φ_n 为该空间的一组基.

$$\psi_a=\sum_n a_n\varphi_n=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\end{pmatrix}$$

$$\psi_b=\sum_n b_n\varphi_n=\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\\vdots\end{pmatrix}$$

$$\hat F\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\\vdots\end{pmatrix}$$

$$\hat F\sum_m a_m\varphi_m=\sum_n b_n\varphi_n.$$

两边同时乘第k个本征函数 φ_k^*,并积分,

$$\int\varphi_k^*\hat F\sum_m a_m\varphi_m\,d\tau=\int\varphi_k^*\sum_n b_n\varphi_n\,d\tau.$$

左边: $\sum_m a_m\int\varphi_k^*\hat F\varphi_m\,d\tau=\sum_m\boxed{\int\varphi_k^*\hat F\varphi_m\,d\tau}\,a_m=\sum_m F_{km}a_m$

$\sum_n b_n\int\varphi_k^*\varphi_n\,d\tau=b_k.$

$$\sum_m F_{km}a_m=b_k$$

$$\begin{pmatrix}F_{11}&F_{12}&\cdots\\F_{21}&\ddots&\vdots\\\vdots&&\ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\\vdots\end{pmatrix}$$

在Q表象下 任意力学量写成一个矩阵 矩阵元 $F_{km}=\int\varphi_k^*\hat F\varphi_m\,d\tau.$

在1D无限深方势阱中在能量表象下,给出坐标算符 $\hat x$ 和动量算符 $\hat p$ 能量算符 $\hat H$ 的矩阵表示.

$$\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$\hat x$ 写成一个矩阵 $\begin{pmatrix}x_{11}&x_{12}&\cdots\\x_{21}&&\\\vdots&&\end{pmatrix}$

$$X_{mn}=\int\psi_m^*x\psi_n\,dx=\int_0^a\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right)x\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx.$$

$$=\begin{cases}\dfrac{a}{2}. & m=n.\\[2mm]\dfrac{4mna}{(m^2-n^2)^2\pi^2}\left[(-1)^{m+n}-1\right] & m\neq n.\end{cases}$$

$$\hat X=\begin{bmatrix}\frac{a}{2}&-\frac{16a}{9\pi^2}&\cdots\\-\frac{16a}{9\pi^2}&\frac{a}{2}&\frac{a}{2}\\\vdots&&\ddots\\\cdots&\cdots&\cdots\end{bmatrix}$$

$$P_{mn}=\int\varphi_m^*\hat p\varphi_n\,dx$$

$$=\int\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx.$$

$$=\begin{cases}0\\\dfrac{2i\hbar mn}{(m^2-n^2)a}\left[(-1)^{m+n}-1\right]\end{cases}$$

$$\hat p=\begin{pmatrix}0&\frac{8i\hbar}{3a}&\\\frac{8i\hbar}{3a}&0&\\&&\ddots\end{pmatrix}$$

能量算符: $\hat H$

能量表象: $\hat H=\begin{pmatrix}\quad\end{pmatrix}$

$$H_{mn}=\int\varphi_m^*\hat H\varphi_n\,dx$$

$$=\int\varphi_m^*E_n\varphi_n\,dx=\begin{cases}0 & m\neq n\\E_n. & m=n\end{cases}$$

$$\hat H=\begin{pmatrix}E_1&&&\\&E_2&&\\&&E_3&\\&&&\ddots\end{pmatrix}$$

任意力学量在自身表象下一定是对角矩阵.

$$F_{mn}=\int\varphi_m^*\hat F\varphi_n\,d\tau=\lambda_n\int\varphi_m^*\varphi_n\,d\tau.$$

$$=\lambda_n\delta_{mn}.$$

(2) 力学量 $\hat F$ 的本征问题.

$\hat H$ 的本征问题

$$\hat F\varphi=\lambda\varphi$$

$$\hat H\varphi=E\varphi$$

$$\begin{pmatrix}H_{11}&H_{12}&\cdots\\H_{21}&H_{22}&\vdots\\\vdots&\cdots&\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\\vdots\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\\vdots\end{pmatrix}$$ 矩阵形式.

$$\begin{pmatrix}H_{11}-E&H_{12}\\H_{21}&H_{22}-E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix}=0$$

$$\begin{vmatrix}H_{11}-E&H_{12}&\cdots\\H_{21}&H_{22}-E&\vdots\\\vdots&&\ddots\end{vmatrix}=0.$$

关于E的n次代数方程，n个根．(量子化的解 E_n)

Step 1 矩阵方程

Step 2 行列式

Step 3 代数方程的根．

评论：(1) 矩阵表示与微分方程表示是完全等价的．

(2) 在某些情况下，矩阵更方便．

矩阵力学框架

表象： α表象 基矢 $\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix}\cdots$

波函数 $\psi = \begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix}$

力学量算符： $\hat F = \begin{pmatrix}F_{11} & F_{12} & \cdots\\ F_{21} & \ddots & \vdots\\ \vdots & \cdots & \ddots\end{pmatrix}$ $F_{mn} = \int \psi_m^* \hat F \psi_n d\tau$.

薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat H\psi$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}H_{11} & H_{12} & \cdots\\ H_{21} & H_{22} & \vdots\\ \vdots & \cdots & \ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix}$$

定态薛定谔方程． $\hat H\psi = E\psi$．

$$\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12} & \cdots\\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\end{pmatrix}$$

矩阵的本征问题．

本征矢． 本征值．

本征函数的正交归一性

$$(\psi_m,\psi_n) = \underbrace{(\cdots)}_{\psi_m^{*T}}\underbrace{\begin{pmatrix}\vdots\\\vdots\\\vdots\end{pmatrix}}_{\psi_n} = \delta_{mn}$$

本征函数的完备性． $\psi = \sum_n a_n\psi_n$

$$\begin{pmatrix}\\\\\end{pmatrix} = a_1\begin{pmatrix}\vdots\\\vdots\end{pmatrix} + a_2\begin{pmatrix}\\\vdots\\\end{pmatrix} + \cdots$$

展开系数． $a_n = (\psi_n,\psi) = (\cdots)\begin{pmatrix}\vdots\\\vdots\end{pmatrix} = a_n$.

平均值： $\bar F = \int\psi^*\hat F\psi d\tau = (\psi,\hat F\psi)$

$$\bar F = (\quad)\begin{pmatrix}&\\&\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\\\\\end{pmatrix} = \text{num}.$$

多个力学量的对易性： $\hat F\hat G = \begin{pmatrix}F_{11} & F_{12} & \cdots\\ F_{21} & & \vdots\\ \cdots & \cdots & \vdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}G_{11} & G_{12} & \cdots\\ G_{21} & & \vdots\\ \vdots & \cdots & \vdots\end{pmatrix}$

矩阵对易性

小结：量子力学是n维线性空间上的线性代数．

§3. Dirac 符号．

波函数： $|\psi\rangle$

力学量算符： $\hat F$

态叠加原理： $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$

薛定谔方程： $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat H|\psi\rangle$

本征方程： $\hat F|n\rangle = \lambda_n|n\rangle$.

本征函数正交归一性 $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$.

左矢

本征函数的完备性： $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$

展开系数 $c_n = \langle n|\psi\rangle$.

平均值： $\bar F = \langle\psi|\hat F|\psi\rangle$.

$\langle\psi|\sum\hat F c_n|n\rangle = \langle\psi|\sum c_n\lambda_n|n\rangle$

$= \sum_m\sum_n c_n c_m\lambda_n\langle m|n\rangle$

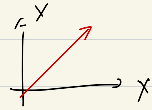
$= \sum_n c_n^2\lambda_n = \bar F$.

§4. 表象变换 (酉变换)

(1) 表象A． $\hat A$力学量本征函数． $|\nu_i\rangle$

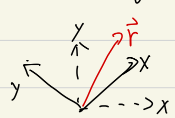
$|\psi\rangle = \sum_i a_i|\nu_i\rangle$.

任意波函数．



表象B $\hat B$力学量本征函数 $|\phi_i\rangle$

$|\psi\rangle = \sum_j b_j|\phi_j\rangle$



两个表象下同一波函数有不同的坐标.

$|\psi\rangle = \sum a_i|v_i\rangle = \sum b_j|\phi_j\rangle$.

a_i, b_j 系数之间的关系.

量子力学的表象变换 | 线性代数线性变换 (坐标变换)

$|\psi\rangle = \sum_i a_i|v_i\rangle = \sum_j b_j|\phi_j\rangle$

方程两边同时乘 $\langle v_i|$.

$a_i = \sum_j b_j\langle v_i|\phi_j\rangle$

$= \sum S_{ij} b_j$

$a_i = S_{ij} b_j$ 变换矩阵

A表象系数　B表象系数

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \\ \vdots & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

变换矩阵: S称为表象变换矩阵.

其中 $S_{ij} = \langle v_i|\phi_j\rangle$

例: 中微子振荡.

已知有两代中微子　电子中微子 $|\nu_e\rangle$

μ子中微子 $|\nu_\mu\rangle$

另外还有一种表示 有两种质量状态.

$|\phi_1\rangle$　$|\phi_2\rangle$.

味表象　$|\nu_e\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$　$|\nu_\mu\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

质量表象　$|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix}$　$|\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$

验证 每个表象正交归一.

$$\begin{cases} \langle\nu_e|\nu_e\rangle = 1 \\ \langle\nu_\mu|\nu_\mu\rangle = 1 \\ \langle\nu_e|\nu_\mu\rangle = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1 \\ \langle\phi_2|\phi_2\rangle = 1 \\ \langle\phi_1|\phi_2\rangle = 0 \end{cases}$$

表象变换 $|\psi\rangle = \sum_i a_i|v_i\rangle = \sum_j b_j|\phi_j\rangle$

$a_i = \sum_j S_{ij} b_j$

$S = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$　　$S^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

例如 初始 电子中微子. 在A表象下

$|\psi\rangle = |\nu_e\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$　$a_1 = 1$　$a_2 = 0$

在B表象下 $\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}$　$b_1 = \cos\theta$　$b_2 = \sin\theta$

有 $\cos^2\theta\ |\phi_1\rangle$　$\sin^2\theta\ |\phi_2\rangle$

在A.B表象看似不同,实则一致.

§5 两态体系.

(1) 物理体系. 两种基本状态,

自旋 $|\uparrow\rangle$ $|\downarrow\rangle$　量子比特 $|0\rangle$ $|1\rangle$

光子 $|H\rangle$ $|V\rangle$　两原子分子 $|A\rangle$ $|B\rangle$

原子 $|G\rangle$ $|E\rangle$

表象. $|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$　$|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 基矢.

两态表象.

任意波函数.

$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$

任意力学量

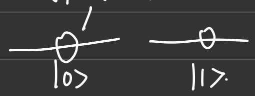
$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix}$

最重要的力学量 $\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}$

$H_{11} = \langle 0|\hat{H}|0\rangle$　$H_{12} = \langle 0|\hat{H}|1\rangle$

$H_{21} = \langle 1|\hat{H}|0\rangle$　$H_{22} = \langle 1|\hat{H}|1\rangle$.

两原子分子



H_{11} 呆在$|0\rangle$态.

H_{12} $B\to A$ $|1\rangle \to |0\rangle$

H_{21} $A\to B$. $|0\rangle\to|1\rangle$

H_{22} 呆在$|1\rangle$态.

具体的 $\hat{H}=\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\ H_{21} & H_{21}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}$

(3) 能量本征问题

$$\hat{H}\varphi=E\varphi$$

$$\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\ H_{21} & H_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}$$

$$\to \begin{pmatrix}E_0-E & -A\\ -A & E_0-E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}=0$$

上述方程有解的充要条件 $\begin{vmatrix}E_0-E & -A\\ -A & E_0-E\end{vmatrix}=0$

$(E_0-E)^2=A^2$.

上述代数方程有两根: $E_{1/2}=E_0\pm A$.

$$\begin{pmatrix}A & -A\\ -A & A\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}=0 \quad |\phi_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}-A & -A\\ -A & -A\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}=0 \quad |\phi_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -1\end{pmatrix}$$

能量本征方程 $\hat{H}\varphi=E\varphi$

能量本征值 $E_1=E_0-A$ $E_2=E_0+A$

能量本征矢 $\phi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\end{pmatrix}$ $\phi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -1\end{pmatrix}$

评论(1) 思路.

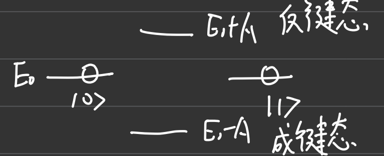
Step 1 写下力学量的本征方程(久期方程)

↓

Step2 行列式

↓

Step2 代数方程根.



能量本征值 $E_1=E_0-A$ $|\varphi_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$

$E_1=E_0+A$ $|\varphi_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}-\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$

(4) 两态体系的动力学.

设体系初始处在$|0\rangle$态,

在t时刻 体系的状态.

薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$.

任意t时刻 $|\psi\rangle=\begin{pmatrix}C_1(t)\\ C_2(t)\end{pmatrix}$

哈密顿量 $\hat{H}=\begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}$$

待定.

$$\begin{cases} i\hbar\frac{dC_1}{dt}=E_0C_1-AC_2 & \cdots\langle 1\rangle\\ i\hbar\frac{dC_2}{dt}=-AC_1+E_0C_2, & \cdots\langle 2\rangle\end{cases}$$

$i\hbar\frac{d(C_1+C_2)}{dt}=(E_0-A)(C_1+C_2)$ $\quad\frac{d(C_1+C_2)}{dt}=-i\frac{(E_0-A)}{\hbar}(C_1+C_2)$

$i\hbar\frac{d(C_1-C_2)}{dt}=(E_0+A)(C_1-C_2)$ $\quad\frac{d(C_1-C_2)}{dt}=-i\frac{(E_0+A)}{\hbar}(C_1-C_2)$

$\therefore C_1+C_2=(C_1(0)+C_2(0))e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t}$. $\quad C_1-C_2=(C_1(0)-C_2(0))e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}$.

$|\psi(0)\rangle=\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$ $C_1(0)=1$ $C_2(0)=2$.

$$C_1=\frac{e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t}+e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}}{2}=e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}\cos\frac{A}{\hbar}t$$

$$C_2=\frac{e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t}-e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}}{2}=e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}i\sin\frac{A}{\hbar}t.$$

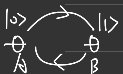
$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_1\\ c_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\frac{At}{\hbar}e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\\ i\sin\frac{At}{\hbar}e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\end{pmatrix}$$

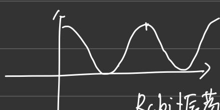
$$|\psi(t)\rangle = \cos\frac{At}{\hbar}e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + i\sin\frac{At}{\hbar}e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$
$$= c_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + c_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

是 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 的叠加.

处在 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 态的几率 $P_1 = |c_1(t)|^2 = \cos^2\frac{At}{\hbar}$

处在 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 态的几率 $P_2 = |c_2(t)|^2 = \sin^2\frac{At}{\hbar}$.





Rabi振荡.

$T = \frac{\hbar}{A}\pi$

第二种解法.

含时薛. $i\hbar\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = \hat H|\psi\rangle$.

定态薛 $\hat H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$

$$\hat H = \begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}$$

$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$ $|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$

$E_1 = E_0 - A$ $E_2 = E_0 + A$.

$|\psi\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle$.

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\hbar\frac{da_1}{dt}|\varphi_1\rangle + i\hbar\frac{da_2}{dt}|\varphi_2\rangle$$
$$= (E_0-A)a_1|\varphi_1\rangle + (E_0+A)a_2|\varphi_2\rangle.$$

$\therefore$ $i\hbar\frac{da_1}{dt} = (E_0-A)a_1$ $a_1 = a_1(0)e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t}$

$i\hbar\frac{da_2}{dt} = (E_0+A)a_1$ $a_1 = a_2(0)e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}$.

$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $a_1(0) = \frac{\sqrt2}{2}$. $a_2(0) = \frac{\sqrt2}{2}$.

$\therefore$ $a_1 = \frac{\sqrt2}{2}e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t}$ $a_2 = \frac{\sqrt2}{2}e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}$.

$$|\psi\rangle = \frac12\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}e^{-i\frac{E_0-A}{\hbar}t} + \frac12\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}e^{-i\frac{E_0+A}{\hbar}t}.$$

评论：(1) 两态体系动力学

含时薛定谔方程 → 矩阵方程求解

定态薛定谔方程 → 矩阵本征值问题；线性变换

(2) 周期性振荡 — Rabi 振荡.

$\cos^2(\frac{At}{\hbar})$ ~ A 振荡频率.

$\hat H = \begin{pmatrix}E_0 & -A\\ -A & E_0\end{pmatrix}$ 两态之间的跃迁过程.

例：二能级体系其力学量 $\hat A$ 与哈密顿量 $\hat H$ 不对易 $\hat A$ 有本征态 χ_1 χ_2 相应本征值 a_1 a_2
$\hat H$ 有本征态 u_1 u_2 相应本征值 E_1 E_2
已知两表象变换关系为

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt2}(u_1+u_2) \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt2}(u_1-u_2)$$

若 $t=0$ 时刻，波函数为 χ_1 试求 t 时刻波函数及 A 的平均值.

解：$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt2}u_1 + \frac{1}{\sqrt2}u_2$.

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt2}u_1e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt2}u_2e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}.$$

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt2}(\chi_1+\chi_2)$$
$$u_2 = \frac{1}{\sqrt2}(\chi_1-\chi_2)$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac12\chi_1e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac12\chi_2e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac12\chi_1e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} - \frac12\chi_2e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}$$
$$= \frac12\chi_1\left(e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\right) + \frac12\chi_2\left(e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} - e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\right)$$

$$P_1 = \frac14\left(e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\right)\left(e^{i\frac{E_1}{\hbar}t} + e^{i\frac{E_2}{\hbar}t}\right)$$
$$= \frac14\left(1+1+e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} + e^{i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t}\right)$$
$$= \frac12\left(1+\cos\frac{E_2-E_1}{\hbar}t\right)$$

$$P_2 = \frac14\left(e^{i\frac{E_1}{\hbar}t} - e^{i\frac{E_2}{\hbar}t}\right)\left(e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} - e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\right)$$
$$= \frac12\left(1-\cos\frac{E_2-E_1}{\hbar}t\right)$$

$$\bar A = \frac12(a_1+a_2) + \frac12(a_1-a_2)\cos\frac{E_2-E_1}{\hbar}t.$$

$$\hat{H} = 2\begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{2}i \\ \sqrt{2}i & 2 \end{pmatrix}$$

(1) 能级 (2) 已知 $t=0$，初态为 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$

求t时刻 状态和能量均值.

$$\begin{pmatrix} 2-E & -\sqrt{2}i \\ \sqrt{2}i & 4-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

$(2-E)(4-E) = 2.$

$E^2-6E+8=2$

$E_1=0,\ E_2=6 \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}\sqrt{2}i\\1\end{pmatrix} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}i\end{pmatrix}$

$a_1 = \langle\varphi_1|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\sqrt{2}i\ \ 1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}i$

$a_2 = \langle\varphi_2|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}.$

$|\psi(t)\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}i\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}\sqrt{2}i\\1\end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}i\end{pmatrix}e^{-i\frac{6}{\hbar}t}.$

$\bar{E} = \frac{2}{3}\times 0 + \frac{1}{3}\times 6 = 2$

§6. 谐振子的粒子数表象 (占据数表象)

(1) $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$. (算符 $\hat{p}, \hat{x}$)

引入两个新算符

湮灭算符: $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}}\hat{p}\right)$

产生算符: $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}}\hat{p}\right)$

评论:

① 自然单位制: $m=\omega=\hbar=1$.

$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}+i\hat{p})$ 由体系坐标动量

$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}-i\hat{p})$ 组成 $\hat{a}\hat{a}^+$ 算符

② 体系任意的力学量算符都可以以 $\hat{a}, \hat{a}^+$ 表示.

(2) $\hat{a}$ $\hat{a}^+$ 的关系式

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

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

$= -i[\hat{x},\hat{p}] = \hbar = 1.$

$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$

$= \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}).$

进一步定 $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$ 粒子数算符.

$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N}+\frac{1}{2})$

设 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$

粒子数本征态. $|n\rangle$

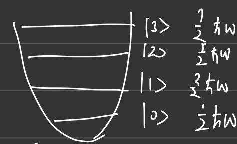
粒子数本征值 n.

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

能量本征态也是 $|n\rangle$

能量本征值 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

(3)



有n个粒子，每个粒子能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

真空态 $|0\rangle$ 0个粒子. $\frac{1}{2}\hbar\omega$

$|1\rangle$ 1个粒子 $\frac{3}{2}\hbar\omega$

同理 $|n\rangle$ n个粒子 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.

(4) $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$

$[\hat{N},\hat{a}^+] = \hat{N}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{N}$

$= \hat{a}^+(\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a})$

$= \hat{a}^+[\hat{a},\hat{a}^+]$

$= \hat{a}^+$

$[\hat{N},\hat{a}] = \hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N}$

$= \hat{a}^+\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+\hat{a}$

$= (\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+)\hat{a} = -\hat{a}$

粒子数表象: $|n\rangle$

$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$

$[\hat{N},\hat{a}]|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle.$

式子左边: $(\hat{N}\hat{a}-\hat{a}\hat{N})|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - \hat{a}\hat{N}|n\rangle.$

$= \hat{N}\hat{a}|n\rangle - n\hat{a}|n\rangle.$

$= -\hat{a}|n\rangle$

$\therefore \hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = (n-1)\hat{a}|n\rangle.$

$|\psi\rangle = \hat{a}|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态

相应的本征值 $n-1$.

同理 本征态 $|n\rangle$. $\hat{a}|n\rangle$ $(\hat{a})^2|n\rangle \cdots$

本征值 n $n-1$. $n-2 \cdots$

$\hat{a}$ 的作用效果相当于粒子数湮灭一个.

称之为湮灭算符.

有一个最低粒子数态.

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

粒子数表象: $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$

$$[\hat{N}, \hat{a}^+]|n\rangle = \hat{a}^+|n\rangle$$

$$\hat{N}\hat{a}^+|n\rangle - \hat{a}^+\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^+|n\rangle$$

$$\hat{N}\hat{a}^+|n\rangle - n\hat{a}^+|n\rangle = \hat{a}^+|n\rangle$$

$$\hat{N}(\hat{a}^+|n\rangle) = (n+1)(\hat{a}^+|n\rangle)$$

$|\psi\rangle = \hat{a}^+|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态, 本征值 $n+1$

$\hat{a}^+$ 作用于粒子数本征态 效果等于粒子数 $+1$

产生算符

本征态	$\|n\rangle$	$\hat{a}^+\|n\rangle$	$\hat{a}\|n\rangle$
本征值	n	$n+1$	$n-1$

$\|0\rangle$	$\hat{a}^+\|0\rangle$	$(\hat{a}^+)^2\|0\rangle$	$\cdots$
0	1	2	$\cdots$

从 $n=0$ 的本征态, 依次作用 $\hat{a}^+$

归纳得: $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n|0\rangle$

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

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

在粒子数表象下,

$\hat{a}$ 在 $|n\rangle$ 表象下一定是矩阵.

$$\hat{a}_{mn} = \langle m|\hat{a}|n\rangle = \langle m|\sqrt{n}\,|n-1\rangle = \sqrt{n}\,\langle m|n-1\rangle = \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}$$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} \ddots & \sqrt{1} & & \\ & \ddots & \sqrt{2} & \\ & & \ddots & \sqrt{3} \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$\hat{a}^+$ 在粒子数表象下, 也是矩阵. $\hat{a}^+ = \sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}$

$$\hat{a}^+ = \begin{pmatrix} \ddots & & & \\ \sqrt{1} & \ddots & & \\ & \sqrt{2} & \ddots & \\ & & \sqrt{3} & \ddots \end{pmatrix}$$

$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 2 & \\ & & & 3 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \hbar\omega\begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 2 & \\ & & & 3 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\hbar\omega\hat{I}$$

$\hat{x} =$

$\hat{p} =$

T1 证明: 谐振子的波函数满足如下关系

(1) $x\psi_n = \frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1}\right]$

$$x^2\psi_n = \frac{1}{2\alpha^2}\left(\sqrt{n(n-1)}\,\psi_{n-2} + (2n+1)\psi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)}\,\psi_{n+2}\right)$$

(2). 由此证明 在第 n 个本征态 ψ_n 有 $\bar{x}=0$ $\bar{V} = \frac{1}{2}E_n$.

T2. 证明:

1. $\frac{d\psi_n}{dx} = \alpha\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1}\right]$

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \frac{\alpha^2}{2}\left[\sqrt{n(n-1)}\,\psi_{n-2} - (2n+1)\psi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)}\,\psi_{n+2}\right]$$

2. 由此证明 $\bar{p}=0$. $\bar{T} = \frac{1}{2}E_n$.
在 n 个态上

3. 谐振子处在第 n 个本征态下 ψ_n.
计算 Δx Δp 以 $\Delta x \cdot \Delta p$.
$\sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$

评论(1).

(1) 二能级体系 | 谐振子.

矩阵方程, | 矩阵方程.

↓ | ↓

行列式 | 线性代数规则

↓ | ↓

解. | 解.

$[\hat a,\hat a^+]=1$

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

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

(2) 产生,湮灭算符 $\hat a^+$ $\hat a$ 普遍定义.

任何量子体系 $\hat x$ $\hat p$.

$\hat a^+$ $\hat a$

将量子力学,统计力学,量子场论量子光学

统一于一个数学表述.

§7. 力学量平均值的性质. 含时性 守恒律

$\bar F=\langle\psi|\hat F|\psi\rangle$

$=\int\psi^*\hat F\psi dx$

$=\sum_n\lambda_n|C_n|^2$

$$\frac{d\bar F}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\int\psi^*\hat F\psi dx\right)$$

$$=\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat F\psi dx+\int\psi^*\frac{\partial\hat F}{\partial t}\psi dx+\int\psi^*\hat F\frac{\partial\psi}{\partial t}dx$$

薛定谔方程. $-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat H\psi$ $\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\hat H\psi$

$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\hat H\psi^*$

$$=\int-\frac{1}{i\hbar}(\hat H\psi)^*\hat F\psi dx+\int\psi^*\hat F\frac{1}{i\hbar}\hat H\psi dx+\int\psi^*\frac{\partial\hat F}{\partial t}\psi dx$$

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

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

$$=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F,\hat H]}+\overline{\frac{\partial\hat F}{\partial t}}$$

通常 $\frac{\partial\hat F}{\partial t}=0$, 力学量不显含时间

$$\frac{d\bar F}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F,\hat H]}$$

力学量平均值含时性. 与 $\hat H$ 对易.

也称: 量子力学中力学量平均值的运动方程.

当 $[\hat F,\hat H]=0$, 即力学量与哈密顿量对易.

$\frac{d\bar F}{dt}=0$. 称该力学量守恒.

(3) 例: 自由粒子.

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

$[\hat p,\hat H]=0$. $\hat p$ 不显含时.

$\therefore\frac{d\bar p}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat p,\hat H]}=0$. (量子力学中的动量守恒).

动量的平均值是守恒量.

例 中心势场中 氢原子.

$$\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat L^2+V(\vec r)$$

$[\hat L^2,\hat H]=0$

$[\hat L_x,\hat H]=0$ $[\hat L_y,\hat H]=0$ $[\hat L_z,\hat H]=0$

$\frac{d\bar L^2}{dt}=0$ $\frac{d\bar L_x}{dt}=0$ $\frac{d\bar L_y}{dt}=0$ $\frac{d\bar L_z}{dt}=0$

角动量守恒律.

例: 定态体系

$\hat H$ 不含时, 势能不含时,

$\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r,t)\rightarrow\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)$

$[\hat H,\hat H]=0$ 能量守恒定律

$\frac{d\bar H}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat H,\hat H]}=0$

$t=0$. $\psi(0)=\sum C_n\varphi_n$

t: $\psi(t)=\sum C_n\varphi_n e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}$

$\bar E=\sum_n|C_n|^2E_n$

空间反演变换 宇称算符.

$\psi(-x,t)$ $\psi(x,t)$

镜像

$\hat P\psi(x,t)=\psi(-x,t)$ $x\to -x$.

$\hat P^2\psi(x,t)=\hat P\psi(-x,t)=\psi(x,t)$

$\hat P$ 的本征方程.

本征值为 1

本征值 $\hat P\psi=\lambda\psi$.

本征值 ±1 $\begin{cases}+1 & 偶宇称\\ -1 & 奇宇称\end{cases}$

如果 $\hat{H}(x)=\hat{H}(-x)$，空间反演不变.

$$\hat{P}\hat{H}\psi(x,t) = \hat{H}(-x)\hat{P}\psi(x,t)$$
$$= \hat{H}(x)\hat{P}\psi(x,t).$$
$$[\hat{P}\hat{H}-\hat{H}\hat{P}]\psi(x,t)=0$$

宇称算符与哈密顿量对易，宇称是守恒量.

宇称守恒律.

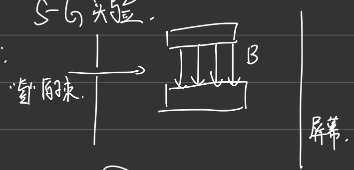
Chapter 6 矩阵力学 (II) —自旋体系

§1 自旋.

(1) 自旋概念引入.

S-G 实验.

实验装置：



实验结果：

二条缝

理论解释：

ψ_{nlm} L角动量量子数. ψ_{100}

氢原子态 ψ_{nlm} → 角动量 $l(l+1)\hbar^2$ → 轨道分子电流 → 轨道磁矩 $\vec{m}_L$

→ 在外磁场会偏转.

基态原子 ψ_{100}，角动量 $=0$ → 没有轨道分子电流

→ $\vec{m}_L=0$ → 在外磁场"不偏转".

→ 存在 自旋角动量 $\vec{S}$ → 有自旋分子

电流 → 自旋磁矩 $\vec{m}_S$ →

在外磁场下偏转.

(2) 自旋的矩阵力学理论.

表象 实验有2条缝 → 自旋角动量有2个基本状态.

$\vert\uparrow\rangle$	$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$	$\chi_{\frac{1}{2}}$	$\frac{\hbar}{2}$
$\vert\downarrow\rangle$	$\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$	$\chi_{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{\hbar}{2}$.
Dirac符号	矩阵		

相应自旋波函数.

$$|\psi\rangle = C_1|\uparrow\rangle + C_2|\downarrow\rangle$$
$$= \begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}$$

自旋角动量 $\hat{\vec{S}}$ $\hat{S}_x$ $\hat{S}_y$ $\hat{S}_z$

$$\hat{F} = \begin{pmatrix}F_{11} & F_{12}\\ F_{21} & F_{22}\end{pmatrix}$$

怎么样构造3个2x2矩阵来表示自旋角动量的3个分量？

自旋角动量 $\vec{S}$ $\xrightarrow{类似}$ 轨道角动量 $\vec{L}$

$$\begin{cases}[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z & [\hat{S}_x,\hat{S}_y]=i\hbar\hat{S}_z\\ [\hat{L}_y,\hat{L}_z]=i\hbar\hat{L}_x & \rightarrow\ [\hat{S}_y,\hat{S}_z]=i\hbar\hat{S}_x\\ [\hat{L}_z,\hat{L}_x]=i\hbar\hat{L}_y & [\hat{S}_z,\hat{S}_x]=i\hbar\hat{S}_y\end{cases}$$

对易关系

$$\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}$$

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x \quad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y \quad \hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$$

构造3个2x2矩阵 $\hat{\sigma}_x$，$\hat{\sigma}_y$，$\hat{\sigma}_z$，满足对易关系

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

3个Pauli矩阵.

(4). 自旋角动量的本征问题.

$\hat{S}_z$ 自旋角动量z分量

$$\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

$\hat{\sigma}_z\psi=\lambda\psi$. $|S_z+\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$

$|S_z-\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

$\hat{S}_x$ $\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ $|S_x+\rangle=\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\\frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ $|S_x-\rangle=\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\-\frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix}$

$\hat{S}_y$ $\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ $|S_y+\rangle=\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\i\frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}a_1\\a_2\end{pmatrix}$ $|S_y-\rangle=\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\-i\frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix}$

$\hat{S}_x$ $\hat{S}_y$ $\hat{S}_z$ 的本征值均为 $\pm\frac{\hbar}{2}$，代表实验中无论电子自旋沿着哪个轴旋转在那个方向上加磁场测量，得到结果都是2条缝

例：考虑如下力学量 $\hat{\sigma}\cdot\vec{n}$ 这里 $\vec{n}$ 是单位矢量.

$\vec{n}=(\sin\theta\cos\varphi,\ \sin\theta\sin\varphi,\ \cos\theta)$　Bloch vector

求 $\hat{\sigma}_n=\hat{\sigma}\cdot\vec{n}$ 的本征值和本征态.

$$\hat{\sigma}\cdot\vec{n}\,|\alpha\rangle=\lambda|\alpha\rangle.$$

即自旋绕空间 $\vec{n}$ 轴旋转.

$$=(\hat{\sigma}_x n_x+\hat{\sigma}_y n_y+\hat{\sigma}_z n_z)|\alpha\rangle$$

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

$$\begin{vmatrix}\cos\theta-\lambda & \sin\theta e^{i\varphi}\\ \sin\theta e^{-i\varphi} & -\cos\theta-\lambda\end{vmatrix}=0$$

$$\lambda^2-\cos^2\theta-\sin^2\theta=0 \qquad \lambda=\pm1.$$

$$\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta e^{i\varphi}\\ \sin\theta e^{-i\varphi} & -\cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}=\pm\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow|\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix}$$

$$|\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}\sin\frac{\theta}{2}\\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix}$$

例 在 $\hat{S}_z$ 表象下(1)试求 $\hat{S}_x$ 的本征值和本征态.

(2) 当自旋处在其中某个本征态时，测量自旋角动量z分量可能的结果与几率.

(3) 从 σ_z 表象到 σ_x 表象的变换矩阵.

(1) $S_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$　$|S_x+\rangle=\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$　$|S_x-\rangle=\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$

(2) $|\langle S_z+|S_x+\rangle|^2=\left|\frac{1}{\sqrt2}(1\ 0)\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\right|^2=\left(\frac{1}{\sqrt2}\right)^2=\frac12.$

$|\langle S_z-|S_x+\rangle|^2=\frac12.$

$|\langle S_z+|S_x-\rangle|^2=\left(\frac{1}{\sqrt2}(1\ 0)\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\right)^2=\frac12.$

$|\langle S_z-|S_x-\rangle|^2=\left(\frac{1}{\sqrt2}(0\ 1)\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\right)^2=\frac12.$

(3) $U_{11}=\langle S_x+|S_z+\rangle=\frac{1}{\sqrt2}(1\ 1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt2}.$

$U_{12}=\langle S_x+|S_z-\rangle=\frac{1}{\sqrt2}(1\ 1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt2}.$　$U=\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}$

$U_{21}=\langle S_x-|S_z+\rangle=\frac{1}{\sqrt2}(1\ -1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt2}.$

$U_{22}=\langle S_x-|S_z-\rangle=\frac{1}{\sqrt2}(1\ -1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt2}.$

评论：① 自旋思路：

写下矩阵方程（力学量本征方程）

↓

行列式

↓

解　力学量本征值，本征函数.

② 表象变换就是不同维坐标轴之间的坐标变换

§2 自旋动力学.

(1) 动力学. 在外磁场下，自旋磁矩如何随时间变化？

(2) 讨论 电子自旋固定不动、在沿x方向外磁场 $\vec{B}$ 下如何随时间演化.

初始状态：自旋沿z方向向上.

$$\hat{H}=V=-\vec{M}_s\cdot\vec{B}=\frac{e}{m}\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}\cdot\vec{B}=\frac{e}{m}\frac{\hbar}{2}\sigma_x B$$

法1. $|S_x;+\rangle$：$E=\frac{e\hbar}{2m}B$

能量表象：$|S_x;-\rangle$　$E=-\frac{e\hbar}{2m}B.$

(自治体系才适用)

$$|\alpha\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt2}+\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt2}.$$

$$=\frac{1}{\sqrt2}|S_x+\rangle+\frac{1}{\sqrt2}|S_x-\rangle.$$

$$\therefore|\alpha\rangle=\frac{1}{\sqrt2}|S_x+\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}}+\frac{1}{\sqrt2}|S_x-\rangle e^{i\frac{Et}{\hbar}}$$

$$=\frac12\begin{pmatrix}e^{-i\frac{Et}{\hbar}}+e^{i\frac{Et}{\hbar}}\\ e^{-i\frac{Et}{\hbar}}-e^{i\frac{Et}{\hbar}}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\frac{Et}{\hbar}\\ -i\sin\frac{Et}{\hbar}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}$$

$$\omega=\frac{eB}{2m}.$$

法2：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}C_1(t)\\ C_2(t)\end{pmatrix}=\hbar\omega\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1(t)\\ C_2(t)\end{pmatrix}$

$$\psi=\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}$$

讨论一个固定不动的自旋

处在一个均匀外磁场 $\vec{B}_0$ 中 沿z方向.

此时加上一个XY面内的旋转磁场

$\vec{B}_1=B_1\cos2\omega_0 t\ \vec{x}-B_1\sin\omega_0 t\ \vec{y}$.

$\vec{x},\vec{y}$ 是x,y方向单位矢量.　$\omega_0=\frac{\mu_0B_0}{\hbar}$

已知初始时刻 该自旋处在 $|\uparrow\rangle$　μ_0 是体系的单位磁矩.

$$\hat H = -\mu_0(\sigma_x B_1\cos 2\omega_0 t - \sigma_y B_1\sin\omega_0 t + \sigma_z B_0)$$

$$= -\mu_0\begin{pmatrix} B_0 & B_1(\cos 2\omega_0 t + i\sin 2\omega_0 t) \\ B_1(\cos 2\omega_0 t - i\sin 2\omega_0 t) & -B_0\end{pmatrix} = -\mu_0\begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{-i2\omega_0 t} \\ B_1 e^{i2\omega_0 t} & -B_0\end{pmatrix}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix} = -\mu_0\begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{i2\omega_0 t} \\ B_1 e^{-i2\omega_0 t} & B_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}$$

$$\frac{dc_1}{dt} = i\frac{\mu_0}{\hbar}(B_0 c_1 + B_1 e^{i2\omega_0 t}c_2)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = i\frac{\mu_0}{\hbar}(B_1 e^{-i2\omega_0 t}c_1 - B_0 c_2)$$

$$\frac{dc_1}{dt} = i\omega_0 c_1 + i\omega_1 e^{i2\omega_0 t}c_2$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -i\omega_0 c_2 + i\omega_1 e^{-i2\omega_0 t}c_1$$

$c_1 = a e^{i\omega_0 t}$ $\quad a\cancel{i\omega_0 e^{i\omega_0 t}} + e^{i\omega_0 t}\frac{da}{dt} = i\omega_0\cancel{a e^{i\omega_0 t}} + i\omega_1 b e^{i\omega_0 t}$

$c_2 = b e^{-i\omega_0 t}$ $\quad \frac{da}{dt} = i\omega_1 b$

$$-i\omega_0\cancel{e^{-i\omega_0 t}}b + e^{-i\omega_0 t}\frac{db}{dt} = -i\omega_0\cancel{b e^{-i\omega_0 t}} + i\omega_1 e^{-i\omega_0 t}a$$

$$\frac{db}{dt} = i\omega_1 a$$

$$\begin{cases}\frac{da}{dt} = i\omega_1 b \\ \frac{db}{dt} = i\omega_1 a\end{cases} \quad \frac{d(a+b)}{dt} = i\omega_1(a+b) \quad a+b = A_1 e^{i\omega_1 t}$$

$$\frac{d(a-b)}{dt} = -i\omega_1(a-b) \quad a-b = A_2 e^{-i\omega_1 t}$$

$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $\quad (a+b)_0 = (c_1+c_2)_0 = 1 \quad a+b = e^{i\omega_1 t}$

$(a-b)_0 = (c_1-c_2)_0 = 1 \quad a-b = e^{-i\omega_1 t}$

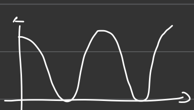
$a = \cos\omega_1 t$. $\quad c_1 = \cos\omega_1 t\, e^{i\omega_0 t}$

$b = i\sin\omega_1 t$. $\quad c_2 = i\sin\omega_1 t\, e^{-i\omega_0 t}$.

$$\therefore |\alpha\rangle = \begin{pmatrix}\cos\omega_1 t\, e^{i\omega_0 t} \\ i\sin\omega_1 t\, e^{-i\omega_0 t}\end{pmatrix}$$

t时刻 $|\uparrow\rangle$ 几率 $P_\uparrow = \cos^2\omega_1 t$ $\quad \omega_1 = \frac{\mu_0 B_1}{\hbar}$

$|\downarrow\rangle$ 几率 $P_\downarrow = \sin^2\omega_1 t$.



周期只依赖于本身性质 μ_0，磁场 B_1

Rabi 振荡

例：一个固定不动的电子自旋，放置在x方向的均匀磁场B中，初始状态为 $|\uparrow\rangle$.

(1) 用两种方法求解t时刻自旋波函数.

(2) 用两种方法求解t时刻自旋角动量平均值.

解. (1) 法1. 求解含时薛定谔方程.

法2 求解定态薛定谔方程.

(2) $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix}\cos\omega t \\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}$ $\quad \bar S_x = \langle\alpha|S_x|\alpha\rangle$

$$= (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}$$

$$= (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}-i\sin\omega t\\ \cos\omega t\end{pmatrix}$$

$$= -i\sin\omega t\cos\omega t + i\sin\omega t\cos\omega t = 0.$$

$$\bar S_y = (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}0&-i\\ i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}$$

$$= (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}-\sin\omega t\\ i\cos\omega t\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}$$

$$= -(\sin\omega t\cos\omega t + \sin\omega t\cos\omega t)\frac{\hbar}{2}$$

$$= -\frac{\hbar}{2}\sin 2\omega t.$$

$$\bar S_z = (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ -i\sin\omega t\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}$$

$$= (\cos\omega t\ \ i\sin\omega t)\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ i\sin\omega t\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}$$

$$= \cos^2\omega t - \sin^2\omega t = \frac{\hbar}{2}\cos 2\omega t.$$

$$S_x = (0,\ \sin 2\omega t,\ \cos 2\omega t)\frac{\hbar}{2}.$$

$$\frac{d\bar F}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat F, \hat H]} \qquad \hat H = \frac{\hbar}{2}\omega_0\sigma_x$$

$$\frac{d\bar S_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{\hbar}{2}\sigma_x, \frac{\hbar}{2}\omega_0\sigma_x\right] = 0.$$

$$\bar S_x = \bar S_x|_{t=0} = 0$$

$$\frac{d\bar S_y}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{\hbar}{2}\sigma_y, \hbar\omega_0\sigma_x\right]$$

$$= \frac{1}{i}\frac{\hbar}{2}\omega_0[\sigma_y, \sigma_x]$$

$$= \frac{1}{i}\frac{\hbar}{2}2\omega_0(-i\bar\sigma_z)$$

$$= -\frac{\hbar}{2}2\omega_0\bar\sigma_z = -2\omega_0\bar S_z$$

$$\frac{d\bar S_z}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{\hbar}{2}\sigma_z, \hbar\omega_0\sigma_x\right]$$

$$= \frac{\hbar}{2}\omega_0\sigma_y.\ 2\omega_0\bar S_y$$

$$\frac{d^2\bar S_z}{dt^2} = 2\omega_0\frac{d\bar S_y}{dt} = -4\omega_0^2\bar S_z \qquad \frac{d^2\bar S_z}{dt^2} + 4\omega_0^2\bar S_z = 0$$

$$\bar S_z = \frac{\hbar}{2}\cos 2\omega_0 t.$$

$$\bar S_y = -\frac{\hbar}{2}\sin 2\omega_0 t.$$

§3. 两自旋体系.

(1) 物理体系: 氢原子. $\phi\ \phi$

中子-中子散射

自旋纠缠态.

(2) 表象. 单自旋表象 $\hat{S}_z$表象. $\hat{S}_z$本征态. $\left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} \right.$

两自旋表象. $\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$ 本征态. $\left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right.$

取 $S_{1z}S_{2z}$ 表象,

非耦合表象.

(3) 力学量算符: 总自旋 $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

总自旋z分量 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$

关心力学量的本征问题

$$\hat{S}^2 \psi = \lambda \psi$$

$$\hat{S}_z \psi = \lambda \psi$$

轨道角动量 $\hat{L}^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y$.

$$\hat{L}_z Y = m\hbar Y$$

猜测 $\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi$

$$\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi$$

本征函数.

自旋三重态 $\left\{ \begin{array}{l} \chi^{(1)} = |\uparrow\uparrow\rangle \\ \chi^{(2)} = |\downarrow\downarrow\rangle \\ \chi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\uparrow\rangle \end{array} \right.$

自旋单态. $\chi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\uparrow\rangle$

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$$

$$= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

$$\hat{S}_1^2 = \frac{\hbar^2}{4}(\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2)$$

$$= \frac{3\hbar^2}{4} \cdot \hat{I}$$

同理 $\hat{S}_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \hat{I}$

$$2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$$

运算规则: 每一个自旋 $\hat{S}_i$ 的运算规则.

$$\hat{S}_x|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$$

$$\hat{S}_x|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_y|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}i|\downarrow\rangle$$

$$\hat{S}_y|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}i|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$$

运算规则

每个自旋算符在子空间中.

$$\hat{S}_x|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$$

$$\hat{S}_x|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_y|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}i|\downarrow\rangle$$

$$\hat{S}_y|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}i|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$$

因为

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{2}\hbar^2\hat{I} + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$$

因此: $\hat{S}^2\chi^{(1)} = [\frac{3}{2}\hbar^2\hat{I} + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y}$

$+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})]|\uparrow\uparrow\rangle$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle + 2\left(\frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\downarrow\rangle\right.$$

$$\left. + \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\rangle\right) = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle$$

同理 验证 $\chi^{(2)} = |\downarrow\downarrow\rangle$ 也是 $\hat{S}^2$ 的本征函数. 本征值 $2\hbar^2$

同理. $\hat{S}^2\chi^{(3)} = \frac{3}{2}\hbar^2\chi^{(3)} + \frac{1}{2}\hbar^2\chi^{(3)}$

$$+ \frac{1}{2}\hbar^2\chi^{(3)} - \frac{1}{2}\hbar^2\chi^{(3)}$$

$$= 2\hbar^2\chi^{(3)}$$

$\chi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$ 也是 $\hat{S}^2$ 的本征函数. 本征值 $2\hbar^2$

$\chi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$ 也是 $\hat{S}^2$ 的本征函数. 本征值 0.

同理 验证 $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}\ \chi^{(3)}\ \chi^{(4)}$ 也是总自旋z分量的本征函数. 相应本征值.

$\hbar\quad -\hbar\quad 0\hbar\ 0\hbar$

小结 $\hat{S}^2\chi = s(s+1)\hbar^2\chi$ 本征方程

$\hat{S}_z\chi = m_s\hbar\chi$

本征态、$\chi^{(1)} = |\uparrow\uparrow\rangle$

$\chi^{(2)} = |\downarrow\downarrow\rangle$

$\chi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$

$\chi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$

本征态	$\hat{S}^2$本征值	$\hat{S}^2$量子数 s	$\hat{S}_z$本征值	$\hat{S}_z$量子数 m_s	Dirac符号
$\chi^{(1)} = \|\uparrow\uparrow\rangle$	$2\hbar^2$	1	$\hbar$	1	$\|1,1\rangle$
$\chi^{(2)} = \|\downarrow\downarrow\rangle$	$2\hbar^2$	1	$-\hbar$	-1	$\|1,-1\rangle$
$\chi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\|\uparrow\downarrow\rangle + \|\downarrow\uparrow\rangle]$	$2\hbar^2$	1	$0\hbar$	0	$\|1,0\rangle$
$\chi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\|\uparrow\downarrow\rangle - \|\downarrow\uparrow\rangle]$	0	0	$0\hbar$	0	$\|0,0\rangle$

评论

(1) 思路　表象（$|\uparrow\downarrow\rangle$等）

写下力学量算符本征方程

$(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$

$\downarrow$

每个自旋在该子空间的运算规则

$\downarrow$

解

(2) 自旋三重态 $\begin{cases} \chi^{(1)} \\ \chi^{(2)} \\ \chi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \end{cases}$

自旋单重态 $\chi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$

$\chi^{(3)}$ $\chi^{(4)}$ 自旋纠缠态

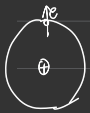
$\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle]$ 态

$\underset{1}{\uparrow}$　$\underset{2}{\downarrow}$

测量1号粒子	结果：	此时，2号粒子
	$\|\uparrow\rangle$	$\|\downarrow\rangle$
	$\|\downarrow\rangle$	$\|\uparrow\rangle$

§4 塞曼效应.

(1) 物理体系、原子在磁场中的性质



原子电子有轨道角动量 $\hat{L}$ → 轨道磁矩 $\vec{M}_L$

自旋角动量 → 自旋磁矩 $\vec{M}_s$

在外磁场中的行为。

(2) 感兴趣的物理量

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2}_{\text{动能项}} \underbrace{- \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}}_{\text{势能项}}$$

磁势能 $-(\hat{M}_L+\hat{M}_s)\vec{B} = (\frac{e}{2m_e}\hat{L} + \frac{e}{m_e}\hat{S})\vec{B}$

$$\hat{M}_L = -\frac{e}{2m_e}\hat{L}$$

$$\hat{M}_s = -\underbrace{\frac{e}{m_e}}_{\text{玻尔磁子}}\hat{S}$$

→ 磁势能 $(\frac{e}{2m_e}\hat{L} + \frac{e}{m_e}\hat{S})\cdot\vec{B}$ (取磁场沿z方向)

$$= (\frac{e}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{e}{m_e}\hat{S}_z)B$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{eB}{m_e}\hat{S}_z$$

$\hat{H}\psi = E\psi$ 定态薛定谔方程.

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{eB}{m_e}\hat{S}_z]\psi = E\psi.$$

猜测 $\psi = \underbrace{\psi_{nlm}}_{\text{氢原子空间波函数}} \underbrace{\chi_{m_s}}_{\text{自旋波函数}}$

$\hat{S}_z$ 本征函数 $|\uparrow\rangle$ $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $\chi_{\frac{1}{2}}$

$|\downarrow\rangle$ $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ $\chi_{-\frac{1}{2}}$

$$\chi_{m_s} = \begin{cases}\chi_{\frac{1}{2}} & m_s=\frac{1}{2}\\ \chi_{-\frac{1}{2}} & m_s=-\frac{1}{2}\end{cases}$$

验证: $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\hat{H}\psi_{nlm}\chi_{m_s} = E\psi_{nlm}\chi_{m_s}.$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{eB}{m_e}\hat{S}_z$$

$$= \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{eB}{m_e}\hat{S}_z$$

第一项 $\hat{H}_0\psi_{nlm}\chi_{m_s} = E_n\psi_{nlm}\chi_{m_s}.$

第二项 $\frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z\psi_{nlm}\chi_{m_s} = \frac{eB}{2m_e}m\hbar\psi_{nlm}\chi_{m_s}.$

第三项 $\frac{eB}{m_e}\hat{S}_z\psi_{nlm}\chi_{m_s} = \frac{eB}{m_e}m_s\hbar\psi_{nlm}\chi_{m_s}.$

$$[E_n + \frac{eB}{2m_e}m\hbar + \frac{eB}{m_e}m_s\hbar]\psi_{nlm}\chi_{m_s} = E\psi_{nlm}\chi_{m_s}.$$

$\psi = \psi_{nlm}\chi_{m_s}$. 是能量本征方程的解.

且相应的能量本征值.

$$E = E_n + \frac{eB}{2m_e}m\hbar + \frac{eB}{m_e}m_s\hbar$$

$$= E_n + \frac{eB\hbar}{2m_e}(m+2m_s)$$

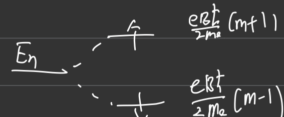
对于任一个 m 值,

有两种情况,

$$E = E_n + \frac{eB\hbar}{2m_e}(m+2m_s)$$

$$= E_n + \frac{eB\hbar}{2m_e}(m\pm1)$$

氢原子能级



评论(1): 思路 波动力学 + 矩阵力学.

写下哈密顿量 本征方程.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

↓

$$\psi = \psi_{nlm}\chi_{m_s} \begin{cases}\hat{H}_0\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}\\ \hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}\\ \hat{S}_z\chi_{m_s} = m_s\hbar\chi_{m_s}\end{cases}$$

考虑氢原子波函数

$$\psi = \psi_{nlm}\chi_{m_s}$$

$$= |n\, l\, m\, m_s\rangle$$

能级 $E = E_n + \frac{eB\hbar}{2m_e}(m\pm1)$

能量分裂 对应光谱分裂.

例：考虑两中子的散射，其相互作用势为

$$V=\begin{cases} V_0\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2 & r\le a\\ 0. & r>a\end{cases}$$

试求其散射波函数，只考虑两中子处在E=0，l=0，和自旋单态的情况.

$$\hat{H}=\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_c}\nabla^2}_{动能}+\underbrace{V(\vec{r})}_{势能}$$

Step 1　定态薛定谔方程. $\hat{H}\psi=E\psi$.

$$\psi=\psi_{空间}\chi_{自旋}.$$
$$=\psi_{空间}\chi^{(4)}$$

代入上述方程可得：

$$\hat{H}\psi_{空间}\chi^{(4)}=E\psi_{空间}\chi^{(4)}$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2+V_0\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\right]\psi_{空间}\chi^{(4)}=E\psi_{空间}\chi^{(4)}$$
$$V_0\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2=V_0\frac{4}{\hbar^2}\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$$
$$\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2=\frac{1}{2}\left[\vec{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2 I\right]$$
$$\vec{S}_1\vec{S}_2\chi^{(4)}=\frac{1}{2}\left[\vec{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2 \hat{I}\right]\chi^{(4)}$$
$$=\frac{1}{2}\left[0\hbar^2-\frac{3}{2}\hbar^2\hat{I}\chi^{(4)}\right]$$
$$=-\frac{3}{4}\hbar^2\chi^{(4)}$$
$$V_0\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2\chi^{(4)}=V_0\frac{4}{\hbar^2}\vec{S}_1\vec{S}_2\chi^{(4)}=-3V_0\chi^{(4)}$$

代入定态薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2+V_0\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2\right]\psi_{空间}\chi^{(4)}=E\psi_{空间}\chi^{(4)}$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2-3V_0\right]\psi_{空间}=E\psi_{空间}$$

得到了空间部分的薛定谔方程.

$$\begin{cases}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2-3V_0\right]\psi_{空间}=E\psi_{空间}. & r\le a\\ -\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2\psi_{空间}=E\psi_{空间}. & r>a.\end{cases}$$

$$V(r)=\begin{cases}-3V_0 & r\le a\\ 0 & r>a.\end{cases}$$

球方势阱

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{1}{r^2}\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right]+V(r)\right)\psi_{空间}=E\psi_{空间}$$

分离变量法，$\psi_{空间}=\underbrace{R(r)}_{径向}\underbrace{Y_{lm}(\theta,\varphi)}_{角向}$.

$$\begin{cases}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR)+\left[\frac{2m(E-V(r))}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0.\\ \hat{L}^2Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}.\end{cases}$$

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR)-\frac{2mV(r)}{\hbar^2}R=0.$$
$$\frac{d^2}{dr^2}(rR)-\frac{2mV(r)}{\hbar^2}(rR)=0$$

令$u=rR$

$$\begin{cases}\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{6m}{\hbar^2}V_0u=0\\ \frac{d^2u}{dr^2}=0\end{cases}$$

$$u=\begin{cases}A\sin(k_0r+\delta) & k_0=\sqrt{\frac{6mV_0}{\hbar^2}}\\ C_0+C_1r.\end{cases}$$

$$u(r=0)=0$$
$$\delta=0$$

$r=a$处连续光滑.

$$\begin{cases}A\sin k_0a=C_0+C_1a\\ Ak_0\cos k_0a=C_1\end{cases}$$
$$\frac{\tan k_0a}{k_0}=\frac{C_0}{C_1}+a.$$

$$\psi=\psi_{空间}\chi_s.$$
$$=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_s$$
$$=\frac{u(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_s.$$

$l=0$，自旋单态.

$$=\frac{C_0+C_1r}{r}Y(\theta,\varphi)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle\right]$$
$$=\frac{C_0+C_1r}{r}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\chi^{(4)}$$

思路：Step 1 写定态薛定谔方程。

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

Step2 写方程，得通解。

$$\psi=\psi_{空间}+\psi_{空间}$$

$$\hat{H}\psi_{空间}=E\psi_{(n)}$$

↓

$$\psi_{空间}=R(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

分离变量法 ↓

Step3：径向方程。

通解。

边界定系数。

§5 角动量的一般性质

轨道角动量 $\hat{\vec{L}}$ $\hat{L}_x$ $\hat{L}_y$ $\hat{L}_z$

↳ 对易关系

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

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

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

$$[\hat{L}^2,L_x]=0\qquad[\hat{L}^2,L_z]=0$$

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

$$\hat{L}^2|l,m\rangle=l(l+1)\hbar^2|lm\rangle$$

$$\hat{L}_z|lm\rangle=m\hbar|lm\rangle$$

自旋角动量 $\hat{\vec{S}}$ $\hat{S}_x$ $\hat{S}_y$ $\hat{S}_z$

对易关系。

$$[\hat{S}^2,\hat{S}_i]=0\qquad\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}$$

$$[\hat{S}_i,\hat{S}_j]=\hat{S}_j\,i\hbar$$

$$\hat{S}^2|m_s\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2|m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z|m_s\rangle=m_s\hbar$$

(3) 角动量的一般表示。

角动量 $\hat{\vec{J}}$ $\hat{J}_x$ $\hat{J}_y$ $\hat{J}_z$

$$[\hat{J}_i,\hat{J}_j]=i\hbar\hat{J}_k$$ (i,j,k 满足轮换关系)。

$$\hat{\vec{J}}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2$$

$$[\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_i]=0$$

本征问题 $\hat{\vec{J}}^2|j\,m_j\rangle=j(j+1)\hbar^2|j\,m_j\rangle$

$$J_z|j\,m_j\rangle=m_j\hbar|j\,m_j\rangle$$

(4) 两个角动量 $\hat{\vec{J}}_1$ $\hat{\vec{J}}_2$

总角动量 $\hat{\vec{J}}_1+\hat{\vec{J}}_2=\hat{\vec{J}}$ $\hat{J}_x$ $\hat{J}_y$ $\hat{J}_z$

总角动量平方：$\hat{\vec{J}}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2$

对易关系 ① $[\hat{J}_x,\hat{J}_y]=i\hbar\hat{J}_z$

…

…

② $[\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_i]=0$

③ $[\hat{\vec{J}}^2,\hat{\vec{J}}_1^2]=0$

$$[\hat{\vec{J}}^2,\hat{\vec{J}}_2^2]=0$$

本征问题：

已知：$\hat{\vec{J}}_1^2|j_1,m_{j_1}\rangle=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,m_{j_1}\rangle$

$$\hat{J}_{1z}|j_1,m_{j_1}\rangle=m_{j_1}\hbar|j_1,m_{j_1}\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}_2^2|j_2,m_{j_2}\rangle=j_2(j_2+1)\hbar^2|j_2,m_{j_2}\rangle$$

$$\hat{J}_{2z}|j_2,m_{j_2}\rangle=m_{j_2}\hbar|j_2,m_{j_2}\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}^2|j,m_j\rangle=j(j+1)\hbar^2|j\,m_j\rangle$$

$$J_z|j,m_j\rangle=m_j\hbar|j\,m_j\rangle$$

$$|jm\rangle=\sum_n C_n|j_1m_{j_1}\,j_2m_{j_2}\rangle$$

$$=\sum_n C_n|j_1m_{j_1}\rangle\otimes|j_2m_{j_2}\rangle$$

$$C_n=\langle j_1m_{j_1}\,j_2m_{j_2}|j\,m_j\rangle$$

↳ C-G 系数

§6 全同粒子和Pauli不相容原理

(1) 多粒子体系

N个粒子体系.

$$\hat H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U(q_1,q_2,\cdots q_N).$$

动能项　　势能项

$$= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i,j} U(q_i,q_j)$$

对于这样一个多粒子体系, $i \leftrightarrow j$ 哈密顿量不变.

$$\hat H(q_1 q_2 .. q_i \ldots q_j \ldots q_N) = \hat H(q_1 q_2 .. q_j \ldots q_i \ldots q_N)$$

$$\hat H\psi = E\psi.$$

$$\hat H\psi(q_1,q_2 \ldots q_i \ldots q_j \ldots q_N) = E\psi(q_1,q_2 \ldots q_i \ldots q_j .. q_N)$$

对整个方程中任两个粒子交换编号

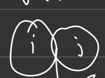
$$\hat H\psi(q_1,q_2,\ldots q_j \ldots q_i .. q_N) = E\psi(q_1 q_2 .. q_j \ldots q_i \ldots q_N)$$

波函数交换一下 $i \leftrightarrow j$ 编号,仍然是薛定谔方程

Pauli　经典

可区分

当 i,j 个粒子波函数交叠时.



交叠区域 i,j 粒子不可区分.

Pauli 提出对于所有内在属性(质量 电荷 自旋)都一样的粒子,它们是全同粒子(不可区分的)

例子　两个电子.

交换算符

$$\hat P_{ij}\psi(q_1,q_2 .. q_i,\ldots,q_j,\ldots q_N) = \psi(q_1,q_2,\ldots q_j \ldots q_i .. q_N)$$

$$\hat P^2\psi(q_1 q_2 .. q_i .. q_j .. q_N) = \psi(q_1,q_2,.. q_i .. q_j .. q_N)$$

交换算符的本征方程.

$$\hat P\psi = \lambda\psi \quad \cdots \langle 1\rangle$$

$$\hat P^2\psi = \psi \quad \cdots \langle 2\rangle$$

$$\hat P^2\psi = \hat P\hat P\psi = \lambda\hat P\psi = \lambda^2\psi$$

$$\Rightarrow \lambda^2 = 1 \quad \lambda = +1, -1.$$

本征值 $\lambda=1$ 交换对称. $\psi(q_1,q_2,..q_i..q_j..q_N) = \psi(q_1,q_2..q_j..q_i..q_N)$

$\lambda=-1$ 交换反对称 $\psi(q_1,q_2,..q_i..q_j..q_N) = -\psi(q_1,q_2,..q_j..q_i..q_N)$

在自然界中 全同粒子体系只有两种情况.

① 自旋为整数时. 全同粒子. 满足交换对称. 玻色子 (满足Bose-Eisentein 统计).

② 自旋为半整数时. 全同粒子 满足交换反对称. 费米子 (Fermi-Dirac 统计).

$\Longrightarrow$ 全同性原理.

(3) 全同粒子体系的波函数

考虑 N个无相互作用粒子.

$$\hat H = \sum_{i=1}^{N} H_0(q_i)$$

$$= H_0(q_1) + H_0(q_2) + \cdots + H_0(q_N)$$

单粒子的本征方程.

$$\hat H_0(q_1)\phi_i(q_1) = \epsilon_1\phi_i(q_1)$$

$$\hat H_0(q_2)\phi_j(q_2) = \epsilon_2\phi_j(q_2)$$

$$\hat H_0(q_N)\phi_k(q_N) = \epsilon_N\phi_k(q_N)$$

单粒子的波函数 $\phi_\square(q_\square)$ 第几个粒子. 第几个状态.

多粒子体系的本征方程 $\hat H\psi = E\psi.$

① 玻色子情况

$$\psi = \sum_P P\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\phi_k(q_N)$$

组合　排列

② 费米子情况

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N)\\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N)\\ \cdots & & & \\ \phi_k(q_1) & \cdots & & \phi_k(q_N)\end{vmatrix}$$

例 两个玻色子.

$$\psi=\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)+\phi_i(q_2)\phi_j(q_1)$$

交换 q_1,q_2. 波函数对称.

两个费米子

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_i(q_1) & \phi_i(q_2)\\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)-\phi_i(q_2)\phi_j(q_1)]$$

交换 q_1, q_2

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_i(q_2)\phi_j(q_1)-\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)]=-\psi$$

交换反对称.

更重要的. 2个费米子处在同一状态. $i=j$.

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i(q_1)\phi_i(q_2)-\phi_i(q_1)\phi_i(q_2))$$
$$=0$$

出现这种情况几率等于0.

Pauli 不相容原理: 任意两个费米子不能占据同个状态.

评论 (1) 思路 全同粒子体系.

↓

交换算符 $\hat{P}$

交换对称 → 玻色子 $\psi=\sum_P P\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\phi_k(q_N)$ ↓ → 玻色子可以处在同一状态. (BEC)

交换反对称 → 费米子 $\psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N)\\ \phi_2(q_1) & \ddots & & \vdots\\ \vdots & \cdots & & \phi_N(q_N)\end{vmatrix}$ ↓ → 费米子不能处在同一个状态 (Pauli 不相容原理)

Re:

$\boxed{\text{矩阵力学}}$

↓

Step 1 矩阵方程.
↓
Step 2 运算规则
↓
Step 3 解.

- 二能级体系: 2×2 行列式 → $\boxed{\text{两自旋体系}}$ 每个自旋的 Pauli 矩阵
- 谐振子: $a^+|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle$, $a|n\rangle=\sqrt{n}|n-1\rangle$ → $\boxed{\text{塞曼效应}}$ $\psi=\psi_{空间}\chi_{自旋}$.
- 自旋体系. 自旋角动量 Pauli 矩阵 $\hat\sigma_x\ \hat\sigma_y\ \hat\sigma_z$ → $\boxed{\text{角动量}}$ $[J_x,J_y]=i\hbar J_z$. 对易关系.

↓

$\boxed{\text{全同粒子体系}}$

$\hat{P}$ 交换算符.

Ch 7 量子力学的近似方法

§1. 非简并的微扰论.

例子 $e^{0.01}$

$$e^x=1+x+\frac{1}{2!}x^2+\frac{1}{3!}x^3+\cdots$$

$$\to e^{0.01}\doteq 1.01$$

含有一个小参数 ϵ, 那么关于这个小参数的级数展开构成近似解. —— 微扰论基本思想

经典力学: 海王星发现.

量子电动力学: 电子-光子相互作用. $\alpha=\frac{1}{137}$

(1) 物理体系

氦原子

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}}_{一号电子} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{二号电子}.$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}}_{}$$

库仑相互作用 (小量).

哈密顿量: $H = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \rightarrow$ 扰动.

(无微扰) (含小参数 ϵ 的1阶)

底结

目标: 求解 $\hat{H}\psi = E\psi$ 定态薛定谔方程

$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\psi = E\psi$

$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \cdots$

$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \cdots$

上述(n)表示按照小参数 ϵ 展开的阶数.

$(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}')(\psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \cdots)$

$H^{(0)}\psi^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\psi^{(1)} + \hat{H}^{(0)}\psi^{(2)} + \cdots$ (0阶, 1阶, 2阶)

$+ H'\psi^{(0)} + \hat{H}'\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(2)} + \cdots$ (1阶, 2阶, 3阶)

$= E^{(0)}\psi^{(0)} + E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(0)}\psi^{(2)} + \cdots$ (0阶)

$+ E^{(1)}\psi^{(0)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(2)} + \cdots$ (1阶)

$+ E^{(2)}\psi^{(0)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(2)} + \cdots$

看0阶: $\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$.

有解

本征值 $E_n^{(0)}$ 本征函数 $\psi_n^{(0)}$ (非简并)

<本征值 $E_n^{(0)}$ 本征函数 $\psi_{nj}^{(0)}$ (简并)

本节处理 非简并情况 谐振子 E_n ψ_n.

第一阶 $\hat{H}^{(0)}\psi^{(1)} + \hat{H}'\psi^{(0)}$

$= E^{(0)}\psi^{(1)} + E'\psi^{(0)}$

目标求解第n个第1阶方程

$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$

已知 $\psi_n^{(0)}$ $E_n^{(0)}$

求解 $\psi_n^{(1)}$ $E_n^{(1)}$

Step 1 写下1阶方程.

Step 2. 已知 $\psi_n^{(0)}$ 是完备的一组基.

可以展开空间中任一波函数.

$$\underbrace{\psi_n^{(1)}}_{待求1阶波函数} = \sum_m \underbrace{a_{nm}^{(1)}}_{展开系数} \underbrace{\psi_m^{(0)}}_{0阶波函数}.$$

$$\hat{H}^{(0)}\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

→ 方程左右两边同时乘以 $\psi_k^{(0)*}$, 并做积分.

左边第1项 $\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}^{(0)}\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}dx$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}^{(0)}\psi_m^{(0)}dx$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}\int \psi_k^{(0)*}E_m^{(0)}\psi_m^{(0)}dx.$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}E_m^{(0)}\int \psi_k^{(0)*}\psi_m^{(0)}dx.$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}E_m^{(0)}\delta_{km}$

$= a_{nk}^{(1)}E_k^{(0)}.$

第2项. $\int \psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}dx = H'_{kn}$

方程右边第1项.

$\int \psi_k^{(0)*}E_n^{(0)}\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}dx$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}\int \psi_k^{(0)*}E_n^{(0)}\psi_m^{(0)}dx$

$= \sum_m a_{nm}^{(1)}E_n^{(0)}\delta_{km}.$

$= a_{nk}^{(1)}E_n^{(0)}$

方程右边第2项

$\int \psi_k^{(0)*}E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}dx = E_n^{(1)}\delta_{kn}$

$$a_{kn}^{(1)} E_k^{(0)} + H'_{kn} = E_n^{(0)} a_{kn}^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{kn}.$$

$k \neq n$

$$a_{kn}^{(1)} E_k^{(0)} + H'_{kn} = E_n^{(0)} a_{kn}^{(1)}$$

$$a_{kn}^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$k = n$

$$a_{nn}^{(1)} E_n^{(0)} + H'_{nn} = E_n^{(0)} a_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)}$$

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_n^{(1)} = H'_{nn} \\ a_{kn}^{(1)} = \dfrac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{cases}$$

本征函数的1阶修正

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} := \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

$$H'_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

本征值的1阶修正

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \qquad H'_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \text{ 平均值}$$

第2阶 $\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}$

0阶本征函数 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 构成完备正交基.

$$\Rightarrow \psi_n^{(2)} = \sum_m a_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)}$$

$$\hat{H}^{(0)} \sum_m a_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \sum_m a_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_m a_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_m a_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)} + E_n^{(2)} \sum_m \delta_{mn} \psi_m^{(0)}$$

$$\Rightarrow \sum_m a_{mn}^{(2)} E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} + \sum_m a_{mn}^{(1)} \sum_k H'_{km} \psi_k^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_m a_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)}$$

$$\hookrightarrow \sum_k a_{kn}^{(1)} \sum_m H'_{mk} \psi_m^{(0)} \qquad + E_n^{(1)} \sum_m a_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)}$$

$$+ E_n^{(2)} \sum_m \delta_{mn} \psi_m^{(0)}$$

$$\Rightarrow a_{mn}^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_k a_{kn}^{(1)} H'_{mk} = E_n^{(0)} a_{mn}^{(2)} + E_n^{(1)} a_{mn}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn}$$

$$\begin{cases} \sum_k a_{kn}^{(1)} H'_{nk} = E_n^{(2)} \\ a_{mn}^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_k a_{kn}^{(1)} H'_{mk} = E_n^{(0)} a_{mn}^{(2)} + E_n^{(1)} a_{mn}^{(1)} \quad m \neq n. \end{cases}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' a_{mn}^{(1)} H'_{nm} = \sum_m{}' \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_m{}' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Comment 1) 思路

Step 1 写出n阶本征方程.

Step 2 用0阶本征函数去展开表示高阶本征函数

$$\psi_n^{(k)} = \sum_m a_{mn}^{(k)} \psi_m^{(0)}$$

Step3 解.

2) 量子力学中非简并微扰论的普遍公式.

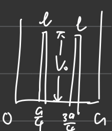
$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m{}' \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

例 势场如图, 求粒子能级的修正(到1阶).

解 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$

$$\hat{H}' = \begin{cases} V_0 & |x - \frac{a}{4}| \le \frac{l}{2} \\ V_0 & |x - \frac{3a}{4}| \le \frac{l}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$



0阶 $E_n^{(0)} = \dfrac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$

$$\psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right).$$

1阶 $H'_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$

$$= \int_{\frac{a}{4}-\frac{l}{2}}^{\frac{a}{4}+\frac{l}{2}} \frac{2}{a} V_0 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx + \int_{\frac{3a}{4}-\frac{l}{2}}^{\frac{3a}{4}+\frac{l}{2}} \frac{2}{a} V_0 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$

$$= \begin{cases} \dfrac{2V_0 l}{a} & n = 2k-1 \\ \dfrac{2V_0 l}{a} - \dfrac{V_0}{k\pi} \sin\left(\dfrac{2k\pi l}{a}\right) & n = 2k. \end{cases} \qquad k = 1, 2, \ldots$$

例 已知一个晶格中的原子核在谐振子势中 ($\frac{1}{2} m\omega^2 x^2$) 如果加上一个外电场ε, 试用微扰论计算能级修正

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

$$\hat{H}' = -q\varepsilon \hat{x}$$

0阶 本征矢 $|n\rangle$

本征值 $E_n^{(0)} = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \hat{p}\right)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \hat{p}\right)$$

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha}(\hat{a} + \hat{a}^+)$$

1阶 $E_n^{(1)} = H'_{nn} = \langle n|-q\varepsilon \hat{x}|n\rangle = 0$

2阶 $E_n^{(2)} = \langle m|-q\varepsilon \hat{x}|n\rangle = -q\varepsilon\langle m|\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}(\hat{a}+\hat{a}^{+})|n\rangle$

$= -\frac{q\varepsilon}{\sqrt{2}\alpha}(\langle m|\sqrt{n}|n-1\rangle + \langle m|\sqrt{n+1}|n+1\rangle)$

$= -\frac{q\varepsilon}{\sqrt{2}\alpha}(\sqrt{n}\,\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\,\delta_{n,n+1})$

$\Rightarrow E_n^{(2)} = -\frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$.

rmk 本题中能量有且仅有2阶修正项.

$\psi = \psi_{空间}\chi_s$

很显然 χ_s 有4种状态

空间部分 $[\hat{H}_1 + \hat{H}_2]\psi^{(0)}_{空间}\chi_s = E^{(0)}\psi^{(0)}_{空间}\chi_s$

$[\hat{H}_1 + \hat{H}_2]\psi^{(0)}_{空间} = E^{(0)}\psi^{(0)}_{空间}$

$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}]\phi_n = E_n\phi_n$ 本征方程(1号电子)

$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}]\phi_m = E_m\phi_m$ 本征方程(2号电子)

$\phi_n(\vec{r}_1) = \psi_{nlm}(r_1,\theta,\varphi_1)$

$\phi_m(\vec{r}_2) = \psi_{nlm}(r_2,\theta_2\,\varphi_2)$

2个电子 所以

$\psi = \psi_{空间}\chi_s$. 整体交换反对称

空间部分 交换对称 — 自旋单态 交换反对称

空间部分 交换反对称 — 自旋三重态 交换对称

空间部分 对称 $\psi_{空间} = \phi_n(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)$

$\psi_{空间} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) + \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2))$

反对称 $\psi_{空间} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) - \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2))$

零阶 $\psi = \psi_{空间}\chi_s$.

基态 $\psi_{空间} = \psi_n(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)$

$= \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$

1阶 $E_n^{(1)} = H'_{nn}$

$= \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\tau = \int[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)]^*\frac{e^2}{r_{12}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)]d\tau$.

$\psi_{100}(\vec{r}_1) = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r_1}{a_0}}$

$\psi_{100}(\vec{r}_2) = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r_2}{a_0}}$

代入上述积分式 $E_n^{(1)} = \frac{5e^2}{4a_0}$.

基态能级到1阶修正

$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$

$= -74.8\,eV$.

实验值 $E_n = -78.98\,eV$.

评论 ①思路

$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$

$\hat{H}^{(0)}$: 无作用 $\hat{H}^{(1)}$: 相互作用

0阶 $\psi = \psi_{空间}\chi_s$.

$\psi_{空间}$ 是2个全同电子各自波函数叠加.

$\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2)$ 分别是每个电子的类氢原子波函数.

1阶 $E_n^{(1)} = H'_{nn}$

能级修正.

§2 简并微扰论

(1) 物理体系 $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$

本征方程 $\hat{H}\psi = E\psi$

微扰论 $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \cdots$

$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots$

0阶 $\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$

非简并情况 $E_n^{(0)}$ 一个本征值 ~ $\psi_n^{(0)}$ 一个波函数.

(1d 无限深方势阱

1d 谐振子

氢原子基态 $E_1 \sim \psi_{100}$)

简并情况 $E_n^{(0)}$ 一个本征值 ~ $\psi_{nj}^{(0)}$ 多个波函数.

0阶 $\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(0)}$

0阶本征值 $E_n^{(0)}$ 0阶本征函数 $\psi_{nj}^{(0)}$ → 简并度.

Step1 1阶方程: $\hat{H}^{(0)}\psi^{(1)}+\hat{H}'\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(1)}+E^{(1)}\psi^{(0)}$

处理第n个能级

$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)}+\hat{H}'\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}+E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$

$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}=(-\hat{H}'+E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$

用已知0阶结果 → 1阶结果.

Step2. 0阶本征函数 $\psi_{nj}^{(0)}$ 简并波函数.

仍构成空间中一组基矢 可以展开表示任意的波函数.

0阶波函数 $\psi_n^{(0)}=\sum_j \underset{\text{叠加系数}}{c_j}\,\underbrace{\psi_{nj}^{(0)}}_{\text{0阶简并波函数}}$

$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}=(-\hat{H}'+E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}$

$(\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}=(-\hat{H}'+E_n^{(1)})\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}$

由0阶简并波函数 → 1阶结果.

方程左右两边同时乘以 $\psi_{ni}^{(0)*}$ 并做内积,

方程左边 $\int\psi_{ni}^{(0)*}[\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}]\psi_n^{(1)}d\tau$.

$=\int([\hat{H}^{(0)}-E_n^{(0)}]\psi_{ni}^{(0)})^*\psi_n^{(1)}d\tau$.

$\int[(E_n^{(0)}-E_n^{(0)})\psi_{ni}^{(0)}]^*\psi_n^{(1)}d\tau=0$

方程右边

$\int\psi_{ni}^{(0)*}[-\hat{H}'+E_n^{(1)}]\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}d\tau$.

右边第一项 $-\int\psi_{ni}^{(0)*}\hat{H}'\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}d\tau$

$=-\sum_j c_j\int\psi_{ni}^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nj}^{(0)}d\tau$.

$=-\sum_j c_j H'_{ij}$ → 依赖第i个简并波函数 $\psi_{ni}^{(0)}$ 第j个简并波函数 $\psi_{nj}^{(0)}$

方程右边第2项 $\int\psi_{ni}^{(0)*}E_n^{(1)}\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}d\tau$

$=\sum_j c_j E_n^{(1)}\delta_{ij}$

$0=-\sum_j c_j H'_{ij}+\sum_j E_n^{(1)}c_j\delta_{ij}$

$\sum_j c_j H'_{ij}=\sum_j E_n^{(1)}c_j\delta_{ij}$

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22} & H'_{23} & \cdots \\ H'_{31} & & \ddots & \\ \vdots & & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ c_3\\ \vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix} E_n^{(1)} & & & \\ & E_n^{(1)} & & \\ & & E_n^{(1)} & \\ & & & \ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ c_3\\ \vdots\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & & \vdots \\ H'_{31} & \cdots & H'_{33}-E_n^{(1)} & \\ \vdots & & & \ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ c_3\\ \vdots\end{pmatrix}=0.$$

$\begin{pmatrix} c_1\\ c_2\\ \vdots\end{pmatrix}$ 0阶展开系数.

$H'_{ij}=\int\psi_{ni}^{(0)*}\hat{H}'\psi_{nj}^{(0)}d\tau$

上述矩阵方程有解条件

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & \cdots & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & \cdots & \end{vmatrix}=0$$

化为 $E_n^{(1)}$ 的代数方程.

求解得到能级的1级修正 $E_n^{(1)}$

评论: ①思路

Step1 $\hat{H}_0+\hat{H}'$

0阶 $E_n^{(0)}\sim\psi_{nj}^{(0)}$

1阶方程

Step2 利用0阶简并的本征函数 $\psi_{nj}^{(0)}$ 来展开空间中的任意波函数.

Step 3 化简1阶方程成为简并子空间中的矩阵方程.(简并子空间的薛定谔方程)

$$\begin{pmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & & \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}=0$$

↓ 解

① 跟非简并微扰论比较

共同点. $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$

不同点. 非简并微扰论 $\sum_m a_{nm}\psi_m^{(0)}$ (全部)

简并微扰论 $\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}$ (简并子空间)

例 氢原子 n=2 能级的 stark 效应.

氢原子处在一个外加电场中

解 $\hat H=\hat H^{(0)}+\hat H'$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{ze^2}{r}+e\varepsilon z$$

0阶时结果 $n=1$ $E_1^{(0)}$ $\psi_{100}^{(0)}$ 非简并.

$n=2$ $E_2^{(0)}$

$\psi_{200}^{(0)} \quad \psi_{21}^{(0)}$

$\psi_{210}^{(0)} \rightarrow \psi_{22}^{(0)}$

$\psi_{211}^{(0)} \quad \psi_{23}^{(0)}$

$\psi_{21-1}^{(0)} \quad \psi_{24}^{(0)}$

1阶
$$\begin{pmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(2)} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33}-E_n^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44}-E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}=0$$

H'_{ij} 矩阵元 $\int \psi_{ni}^{(0)*}\hat H'\psi_{nj}^{(0)}d\tau$

$E_n^{(1)}$ 对角项 1阶修正

c_j $\sum_j c_j\psi_{nj}^{(0)}$

$$H'_{ij}=\int \psi_{ni}^{(0)*}\hat H'\psi_{nj}^{(0)}d\tau$$

$$\hat H'=e\varepsilon z=e\varepsilon r\cos\theta$$

$$\psi_{21}^{(0)}=\psi_{200}^{(0)}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac32}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$\psi_{22}^{(0)}=\psi_{210}^{(0)}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac32}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta$$

$$\psi_{23}^{(0)}=\psi_{211}^{(0)}=-\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac32}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{24}^{(0)}=\psi_{21-1}^{(0)}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac32}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$H'_{ij}=\int \psi_{ni}^{(0)*}\hat H'\psi_{nj}^{(0)}\,r\sin\theta\,d\varphi\,r\,d\theta\,dr$$

依赖于θ的积分. $\int_0^\pi \sin\theta/\cos\theta\,d\theta$.

依赖于波函数的奇偶性.

→ 得 H'_{ij} 矩阵元 只有

$H'_{12}=H'_{21}=-3e\varepsilon a_0$

其余的矩阵元均为0.

$$\begin{pmatrix} -E_n^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}=0$$

→ 上述矩阵方程有解的充分条件是

$$\begin{vmatrix} -E_n^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_n^{(1)} \end{vmatrix}=0$$

$$(E_n^{(1)})^2[(E_n^{(1)})^2-(3e\varepsilon a_0)^2]=0$$

→ 求解得:

代入方程

$E_n^{(1)}=3e\varepsilon a_0$ $\quad c_1=\frac{1}{\sqrt2}\quad c_2=-\frac{1}{\sqrt2}\quad c_3=c_4=0$

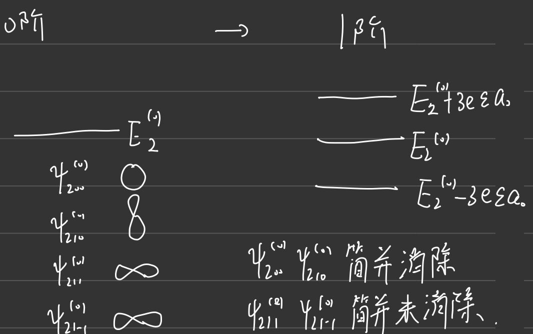
$\frac{1}{\sqrt2}[\psi_{200}^{(0)}-\psi_{210}^{(0)}]$

$E_n^{(1)}=-3e\varepsilon a_0$. $\quad c_1=\frac{1}{\sqrt2}\quad c_2=\frac{1}{\sqrt2}$

$\frac{1}{\sqrt2}[\psi_{200}^{(0)}+\psi_{210}^{(0)}]$

$E_n^{(1)}=0$ $\quad c_i$ 系数任意.

能级的1阶修正:



例 氢原子 $n=2$ 能级处于z方向的电场 ε,
加z方向磁场B中能级修正(不考虑自旋)

解: $\hat H = \hat H^{(0)} + \hat H'$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e_s^2}{r} + \underbrace{\hat H'_\varepsilon}_{e\varepsilon z} + \underbrace{\hat H'_B}_{\frac{e}{2\mu}\hat L_z B}$$

0阶 $n=2$ $E_2^{(0)}$

$$\psi_{200}^{(0)} \quad \psi_{21}^{(0)}$$
$$\psi_{210}^{(0)} \rightarrow \psi_{22}^{(0)}$$
$$\psi_{211}^{(0)} \quad \psi_{23}^{(0)}$$
$$\psi_{21-1}^{(0)} \quad \psi_{24}^{(0)}$$

1阶
$$\begin{pmatrix} H'_{11}-E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_n^{(1)} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33}-E_n^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44}-E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}=0$$

$$H'_{ij} = H'_{\varepsilon ij} + H'_{Bij}$$
$$H'_{\varepsilon ij} = \cdots$$

对于电场扰动而言, 矩阵元只有
$H'_{12}=H'_{21} = -3e\varepsilon a_0$ 其他矩阵元为0.

磁场 $H'_{Bij} = \int \psi_{ni}^{(0)*} \frac{eB}{2\mu} \hat L_z \psi_{nj}^{(0)} r^2\sin\theta\, d\theta d\varphi dr$

$$= \int \psi_{nlm}^{(0)*} \frac{eB}{2\mu} \hat L_z \psi_{nl'm'}^{(0)} r^2 \sin\theta\, d\theta d\varphi dr$$

$$= \int \psi_{nlm}^{(0)*} \frac{eB}{2\mu} m'\hbar\, \psi_{nl'm'} r^2 \sin\theta\, dr d\theta d\varphi$$

$$= \frac{eB\hbar}{2\mu} m\, \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

磁场部分 $H'_{Bij} = \frac{eB\hbar}{2\mu} m\,\delta_{ll'}\delta_{mm'}$

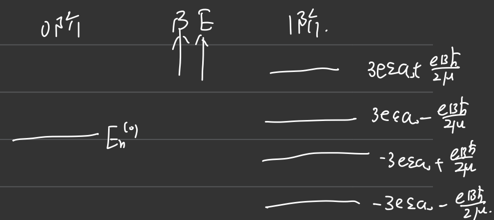
只有 $l=l'$, $m=m'$ 有值, 其他 $=0$.

$$H'_{Bij} = \begin{cases} 0 & i=j=1 & 200 \\ 0 & i=j=2 & 210 \\ \frac{eB}{2\mu}\hbar & i=j=3 & 211 \\ -\frac{eB}{2\mu}\hbar & i=j=4 & 21-1 \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} -E_n^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^{(1)}+\frac{eB\hbar}{2\mu} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{eB\hbar}{2\mu}-E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}=0$$

det=0 有四个根

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 + \frac{eB\hbar}{2\mu} \\ E_n^{(1)} = 3e\varepsilon a_0 - \frac{eB\hbar}{2\mu} \\ E_n^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 + \frac{eB\hbar}{2\mu} \\ E_n^{(1)} = -3e\varepsilon a_0 - \frac{eB\hbar}{2\mu} \end{cases}$$



§3 含时微扰论 (量子跃迁)

(1) 物理体系.

$$\hat H = \underbrace{\hat H_0}_{\text{不含时}} + \underbrace{\hat H'(t)}_{\text{(扰动含时)}}$$

一大类含时的量子问题.

回顾一下没有扰动项

$$\hat H = \hat H^{(0)}$$

薛定谔方程. $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat H^{(0)}\psi$

分离变量法

$$\psi(x,t) = f(t)\Phi(x)$$

代入原方程.

$$i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}\Phi = \hat H^{(0)} f(t)\Phi(x)$$

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}\frac{1}{f} = E \\ \hat H^{(0)}\Phi(x) = E\Phi(x). \end{cases}$$

时间部分 $f = f(0)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

空间部分 $\Phi_n(x)$ E_n

总的解:

$$\psi(x,t) = \sum_n f_n(0)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}\Phi_n(x).$$

	初始时	t时刻.
处在 Φ_1态几率	$\lvert f_1(0)\rvert^2$	$\lvert f_1(0)e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}}\rvert^2 = \lvert f_1(0)\rvert^2$
Φ_2态几率	$\lvert f_2(0)\rvert^2$	$\lvert f_2(0)e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}\rvert^2 = \lvert f_2(0)\rvert^2$
Φ_n态几率	$\lvert f_n(0)\rvert^2$	$\lvert f_n(0)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}\rvert^2 = \lvert f_n(0)\rvert^2$.

定态的物理意义: 处在某个本征态的几率是确定的.

(2) $\hat H = \underbrace{\hat H^{(0)}}_{不含时} + \overbrace{\hat H'}^{含时微扰}$

用微扰论来处理这一含时哈密顿量

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

→ 0阶方程 $i\hbar\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial t} = \hat H^{(0)}\psi^{(0)}$

$\hat H^{(0)}$的本征函数已知 $\Phi_n^{(0)}$ → 0阶, ↘ 第n个.

$$\psi^{(0)} = \sum_n a_n(t)\Phi_n^{(0)}(x)$$

↑ 0阶含时波函数

↓ 0阶本征函数. (构成一组完备的基, 来展开表示任一波函数)

代入0阶方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial t} = \hat H^{(0)}\psi^{(0)}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big[\sum_n a_n(t)\Phi_n^{(0)}\Big] = \hat H^{(0)}\sum_n a_n(t)\Phi_n^{(0)}$$

方程左右两边同时乘以 $\Phi_m^{(0)*}$ 并做内积

方程左边 $\int\Phi_m^{(0)*}\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}\Phi_n^{(0)}d\tau$

$$=\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}\int\Phi_m^{(0)*}\Phi_n^{(0)}d\tau$$

$$=\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}\delta_{mn} = i\hbar\frac{\partial a_m}{\partial t}$$

方程右边 $\int\Phi_m^{(0)*}\hat H^{(0)}\sum_n a_n(t)\Phi_n^{(0)}d\tau$

$$=\sum_n a_n(t)E_n\delta_{mn}$$

$$=E_m a_m(t)$$

→ 方程化简为

$$i\hbar\frac{\partial a_m}{\partial t} = E_m a_m$$

$$a_m(t) = a_m(0)e^{-i\frac{E_mt}{\hbar}}$$

0阶结果小结一下.

$$\psi^{(0)} = \sum_n \underbrace{a_n(t)}_{展开系数(含时)}\underbrace{\Phi_n^{(0)}}_{本征函数} = \sum_n a_n(0)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}\Phi_n^{(0)}$$

1阶方程. $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (\hat H^{(0)}+\hat H')\psi$.

可以认为0阶本征函数$\Phi_n^{(0)}$组成完备基矢 可以展开表示空间中的任一波函数.

$$\psi(x,t) = \sum_n \underbrace{a_n(t)}_{展开系数.}e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}\underbrace{\Phi_n^{(0)}}_{0阶本征函数.}$$

$$\psi^{(0)}(x,t) = \sum_n a_n(0)e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}\Phi_n^{(0)}$$

思想: 任意的含时波函数. 其展开形式与0阶的含时波函数的展开形式非常类似 体现出扰动的效果.

将上述试探解代入方程中

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_n a_n(t)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n^{(0)}\right]=(\hat{H}^{(0)}+\hat{H}')\left[\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n^{(0)}\right]$$

$$\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n+\sum_n i\hbar a_n\left(-\frac{iE_n}{\hbar}\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n=$$

$$\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}E_n\Phi_n+\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\hat{H}'\Phi_n.$$

左边第2项 $\sum_n i\hbar a_n\left(-i\frac{E_n}{\hbar}\right)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n$

$$=\sum_n a_n E_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n.$$

右边第1项 $\sum_n a_n E_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n.$

$$\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n=\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\hat{H}'\Phi_n.$$

方程左右两边同时乘以 $\Phi_m^* e^{\frac{iE_m t}{\hbar}}$ 并做内积

$$\rightarrow\int i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_m^*\Phi_n dx$$

$$=\int\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}\Phi_m^*\hat{H}'\Phi_n dx.$$

方程左边: $\int\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_m^*\Phi_n dx$

$$=\sum_n i\hbar\frac{\partial a_n}{\partial t}e^{i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}\int\Phi_m^*\Phi_n dx$$

$$=i\hbar\frac{\partial a_m}{\partial t}$$

方程右边 $\int\sum_n a_n e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_m^*\hat{H}'\Phi_n dx$

$$=\sum_n a_n e^{i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}\int\Phi_m^*\hat{H}'\Phi_n dx$$

$$i\hbar\frac{\partial a_m}{\partial t}=\sum_n a_n e^{i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}H'_{mn}\qquad a_m(t)=a_m^{(0)}+a_m^{(1)}+\cdots$$

0阶结果 $i\hbar\frac{\partial a_m^{(0)}}{\partial t}=0\qquad a_n^{(0)}=\delta_{nk}$

(表示是一个常数

意味着系统初始处在第k个本征态 Φ_k)

1阶结果: $i\hbar\frac{\partial a_m^{(1)}}{\partial t}=\sum_n a_n^{(0)}e^{i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}H'_{mn}$

$$=\sum_n\delta_{nk}e^{i\frac{(E_m-E_n)t}{\hbar}}H'_{mn}$$

$$=e^{i\frac{(E_m-E_k)t}{\hbar}}H'_{mk}$$

(含指数因子的常微分方程).

令 $\omega_{mk}=\frac{E_m-E_k}{\hbar}$

$$i\hbar\frac{\partial a_m^{(1)}}{\partial t}=e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk}$$

$$a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'}H'_{mk}dt'$$

评论 ①思路 0阶方程.

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial t}=\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)}$$

$$\psi^{(0)}=\sum_n a_n(0)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n$$

$\downarrow$

1阶方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=(\hat{H}^{(0)}+\hat{H}')\psi$$

$\downarrow$

用0阶本征函数来展开表示.

$$\psi=\sum_n a_n(t)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n.$$

$\downarrow$

左右两边乘以 $\Phi_m^* e^{i\frac{E_m t}{\hbar}}$.

用正交归一性化简.

$i\hbar\frac{\partial a_m^{(1)}}{\partial t}=e^{i\omega_{mk}t}H'_{mk}$ (1阶方程化简为展开系数的

$\downarrow$

$a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'}H'_{mk}dt'$ (解) 常微分方程)

② 与非简并微扰论、简并微扰论相比较.

共同点. 0阶 → 1阶 → ...

用0阶本征函数来展开表示待求的波函数.

不同点: 简并微扰论只用简并的本征函数的来展开表示.

含时微扰论用与0阶一样的展开形式 $a_n(t)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n$ (只是展开系数变化)

③ $a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'}H'_{mk}dt'$

$$\psi=\sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n$$

$$=\sum_n\left[a_n^{(0)}+a_n^{(1)}\right]e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n$$

初始

量子跃迁

体系由一开始只处在第k个本征态中

$a_m = \delta_{mk}$

H'扰动 → 末了可以处在各种可能的状态. 其占据几率 $a_m^{(1)}$

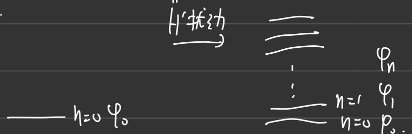
例) 有一个量子体系其能级和能量本征态为 E_n φ_n. $(n=0,1,2,\dots)$ 已知初始时体系处在基态.

此时受到一个衰减的扰动 $\hat{H}'=\hat{F}(x)e^{-\frac{t}{\tau}}$.

(τ为特征时间)

试计算很长时间后,体系处在各激发态的几率.

解.



初始时 处在 φ_0

末了可以处在其他状态.

$$\psi=\sum_n a_n(t)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\varphi_n.$$

$$a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t'}dt'$$

$$H'_{mk}=\int\varphi_m^*\hat{H}'\varphi_k dx$$

$$=\int\varphi_m^*\hat{F}(x)e^{-\frac{t}{\tau}}\varphi_k dx$$

$$=F_{mk}e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

代入表达式

$$a_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'}H'_{mk}dt'$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'}F_{mk}e^{-\frac{t'}{\tau}}dt'$$

$$=\frac{F_{mk}}{i\hbar}\int_0^t e^{(i\omega_{mk}-\frac{1}{\tau})t'}dt'$$

处在第m个本征态几率

$$P_m=|a_m^{(1)}|^2=\left|\frac{F_{mk}}{i\hbar}\int_0^t e^{(i\omega_{mk}-\frac{1}{\tau})t'}dt'\right|^2.$$

$$=\left|\frac{F_{m0}\,(e^{i\omega_{m0}t-\frac{t}{\tau}}-1)}{-\hbar\omega_{m0}-\frac{i\hbar}{\tau}}\right|^2.$$

初始处在基态 $k=0$

$t\gg\tau$.

$$P_m\approx\frac{|F_{m0}|^2}{|\hbar\omega_{m0}|^2+\frac{\hbar^2}{\tau^2}}.$$

§4 量子跃迁

(1) 含时微扰论 $\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}'(t)$

$$\psi=\sum_n\underbrace{a_n e^{-iE_nt/\hbar}}_{\text{展开系数}}\ \underbrace{\Phi_n(x)}_{\text{0阶本征函数}}.$$

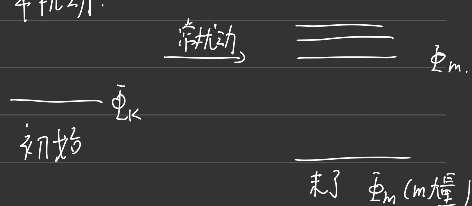
$$a_n=a_n^{(0)}+a_n^{(1)}+\cdots$$

$a_n^{(0)}=\delta_{nk}$ 初始处于第k个本征态.

$$a_n^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{nk}e^{i\omega_{nk}t'}dt'$$

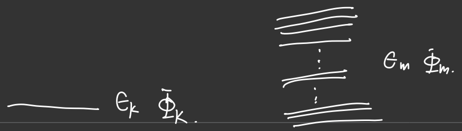
$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}\sim e^{-\frac{t}{\tau}}. & \text{衰减型}.\\ \sim\delta(t-\tau) & \text{突发型}.\\ \sim c & \text{常数型}\\ \sim\cos\omega t & \text{周期型}.\end{cases}$$

(2) 常扰动.



$$a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t'}dt'$$

从初始时单个态Φ_k,经过常扰动 末了处在大量可能态Φ_m.



大量的末了状态 Φ_m.

态密度. $\rho(\epsilon)$

在 ϵ 的附近
小范围内的
状态数目.

总的跃迁几率

$$W = \sum_m |a_m^{(1)}|^2$$

$$= \int |a_m^{(1)}|^2 \rho(\epsilon)\, d\epsilon.$$

从初始 Φ_k 态跃迁到所有可能末了 Φ_m 态的几率之和

首先计算一下 $a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt'$

展开系数 $a_m^{(1)}(t) = -\frac{H'_{mk}}{\hbar}\frac{e^{i\omega_{mk}t}-1}{\omega_{mk}}$

→ 在每个 m 态上的占据几率

$$|a_m^{(1)}|^2 = \frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega_{mk}^2}$$

代入 $W = \frac{4}{\hbar^2}\int |H'_{mk}|^2 \frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega_{mk}^2}\rho(\epsilon)\, d\epsilon.$

$\epsilon = \hbar\omega$

$d\epsilon = \hbar\, d\omega$.

$$W = \frac{4}{\hbar}|H'_{mk}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega_{mk}^2}\rho(\epsilon)\, d\omega.$$

δ 函数

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & x=0 \\ 0 & x\neq 0 \end{cases}$$

$$\int \delta(x)\, dx = 1.$$

$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x)$ 极限定义

令 $x = \frac{\omega_{mk}}{2}$. $\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x)$

$$W = \frac{2\pi t}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} |H'_{mk}|^2 \delta(\omega)\rho(\epsilon)\, d\omega.$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar}|H'_{mk}|^2 \rho(\epsilon)$$

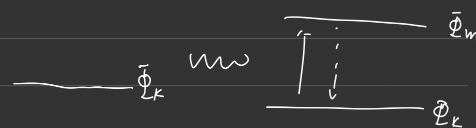
单位时间的跃迁几率

$$w = \frac{W}{t} = \underbrace{\frac{2\pi}{\hbar}}_{系数}\underbrace{|H'_{mk}|^2}_{跃迁矩阵元}\underbrace{\rho(\epsilon)}_{态密度}$$ 费米黄金规则.

中间过程 目标态

(2) 周期性扰动情况.

$$\hat{H}'(t) = 2\hat{F}\cos\omega t = \hat{F}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$



参与周期性扰动的2个状态.

$$\hat{H}' = \hat{F}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$

$$H'_{mk} = \int \Phi_m^* \hat{H}' \Phi_k\, dx$$

$$= \int \Phi_m^* \hat{F}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})\Phi_k\, dx$$

$$= \int \Phi_m^* \hat{F}\Phi_k\, dx\, (e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$

$$= F_{mk}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$

展开系数 $a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt'$

$$= -\frac{F_{mk}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right]$$

$\omega = -\omega_{mk}$ 时最显著　　$\omega = \omega_{mk}$ 时最显著.

$$W = |a_m^{(1)}|^2 = \frac{4|F_{mk}|^2 \sin^2\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)t}{\hbar^2(\omega_{mk}\pm\omega)^2}.$$

总的跃迁几率↓
末 Φ_m 的占据几率

令 $x = \frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)$　$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x)$.

总的跃迁几率 $W=\frac{2\pi t}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega)$

单位时间跃迁几率. —— Φ_m —— Φ_k

$$w=\frac{W}{t}=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\omega_{mk}\pm\omega)$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\epsilon_m-\epsilon_k\pm\hbar\omega)$$

$$\begin{cases}\epsilon_m-\epsilon_k+\hbar\omega=0\to\epsilon_m=\epsilon_k-\hbar\omega & \text{发射 } \hbar\omega\text{光子}\\ \epsilon_m-\epsilon_k-\hbar\omega=0\to\epsilon_m=\epsilon_k+\hbar\omega & \text{吸收 } \hbar\omega\text{光子}\end{cases}$$

光的吸收与发射: 体系吸收或发射 $\hbar\omega$ 的光子 从 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态.

上述过程只有 $\omega=\pm\omega_{mk}$ 时发生, 一个共振的量子跃迁过程.

§5 变分法

(1) 物理体系

严格求解	微扰论	变分法
$\hat{H}$	$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}'$	应用范围很广.
很少	扰动项较小	

(2) 处理体系 $\hat{H}$

本征方程 $\hat{H}\psi=E\psi$

本征值 $E_0, E_1, E_2, \dots E_n$.

本征函数 $\psi_0, \psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n$

任意波函数 $\psi=\sum_n a_n\psi_n$.

能量平均值

$$\bar{H}=\int\psi^*\hat{H}\psi d\tau.$$

$$=\int\sum_m a_m^*\psi_m^*\hat{H}\sum_n a_n\psi_n d\tau.$$

$$=\sum_m\sum_n a_m^*a_nE_n\underbrace{\int\psi_m^*\psi_n d\tau}_{\delta_{mn}}$$

$$=\sum_n\underbrace{|a_n|^2}_{\text{几率}}\underbrace{E_n}_{\text{本征值}}.$$

所有的能量本征值 $E_n\geq E_0$ (基态能量).

$$\bar{H}=\sum_n|a_n|^2E_n\geq\sum_n|a_n|^2E_0=E_0$$

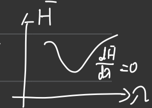
当任意波函数恰好=基态波函数时, 能量平均值=基态能量 E_0.

变分思想: 任意波函数的能量平均值的最小值=基态能量.

变分法基本思想. 取一个尝试波函数 $\psi(\lambda)$ 参数 λ.

$\to$ 计算其能量平均值 $\bar{H}=\int\psi^*\hat{H}\psi d\tau$.

$\to\frac{d\bar{H}}{d\lambda}=0$. 求 $\bar{H}$ 的极值点.



对应的 $\bar{H}$ 的极小值就是基态能量 而相应的波函数就是基态波函数.

例: 利用变分法求解1维谐振子的基态能量

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2.$$

Step1 取一个试探波函数

$\psi=e^{-\lambda x^2}$ (λ是变分系数) (猜测是一个高斯型波包)

Step 计算能量平均值

$$\bar{H}=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi dx}{\int\psi^*\psi dx}$$

$$\int\psi^*\psi dx=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\lambda x^2}e^{-\lambda x^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}$$

$$\int\psi^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]\psi dx$$

$$=\int e^{-\lambda x^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]e^{-\lambda x^2}dx.$$

$$\bar{H}=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi dx}{\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}}$$

$$=\frac{\lambda\hbar^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{8\lambda}.$$ (关于 λ 的一个函数)

Step 3 求 $\bar{H}$ 的极值点.

$\frac{d\bar{H}}{d\lambda}=0 \Rightarrow \frac{d\bar{H}}{d\lambda} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\lambda^2} = 0.$

$\lambda = \frac{m\omega}{2\hbar}$ 能量平均值 $\bar{H}_{min} = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

代入回 $\psi(x) = e^{-\lambda x^2}$

$= e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega x^2}{\hbar}} = e^{-\frac{1}{2}(\alpha x)^2}$ $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

变分法求得能量极值 = 基态能量 $\frac{1}{2}\hbar\omega$

获得波函数形式 = 基态波函数

例 氦原子的基态能量.

解 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$.

Step 1 取试探变分波函数

$\psi = \psi_{空间}\chi_{自旋}$.

$\psi_{空间}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \underbrace{\psi_{100}(\vec{r}_1)}_{1号电子基态}\underbrace{\psi_{100}(\vec{r}_2)}_{2号电子基态}$

$\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$ (类氢原子基态波函数)

由于电子-电子相互作用

所以电子受到原子核的吸引.

就相当减小 Z 不再是=2. 有效的减小一些.

$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$

$= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0}r_1}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Z}{a_0}r_2}$.

Z是有效电荷. 变分参数.

Step 2 计算能量平均值

$\bar{H} = \int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\hat{H}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2$.

就是关于 $\vec{r}_1\vec{r}_2$ 的积分

$\bar{H} = \frac{e^2Z^2}{a_0} - \frac{4e^2Z}{a_0} + \frac{5e^2Z}{8a_0}$.

Step3 求极值点.

$\frac{d\bar{H}}{dZ}=0$. $\frac{d\bar{H}}{dZ} = \frac{2e^2Z}{a_0} - \frac{4e^2}{a_0} + \frac{5e^2}{8a_0} = 0$

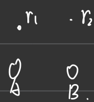
求解得极值点 $Z=\frac{27}{16}\approx 1.69 < 2$.

代回原式 $\bar{H}$ 的极值 $\bar{H}_{min} = E_0 = -2.85\frac{e^2}{a_0}$.

实验: $E_0 = -2.904\frac{e^2}{a_0}$

微扰论: $E_0 = -2.75\frac{e^2}{a_0}$.

例: 氢分子的基态能量.



解 $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}}$

(1,动) (2,动) (1,A势) (1,B势)

$-\frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{R_{AB}}$

(2,A势) (2,B势) (A,B势)

Heilter-London (海特勒-伦敦)

Step 1 取试探波函数

$\psi = \psi_{空间}\chi_{自旋}$

$\downarrow \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$

$\psi(r_{1A}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{1A}}{a_0}}$ (1号电子绕着A原子核)

$\psi(r_{2B}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{2B}}{a_0}}$ (2号电子绕着B原子核)

$\psi = \psi_{空间}\chi_{自旋}$

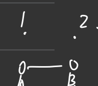
$= [\psi(r_{1A})\psi(r_{2B}) + \psi(r_{1B})\psi(r_{2A})]\chi$

1号电子绕A的核　　1号电子绕着B原子核.

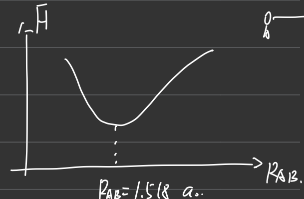
两个原子核共用一个电子.

Step 2 计算能量平均值

$\bar{H} = \int\psi^*\hat{H}\psi d\tau$.



Step3



量子力学

量子力学的基本实验现象

↓

量子力学的基本理论框架

波函数 ψ

力学量算符 $\hat{F}$

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

↓

波动力学. Step 1 本征方程 $\hat{F}\phi=\lambda\phi$.

↓

Step 2 通解

↓

Step 3 边条.

↓

- **1维无限深**: $\varphi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a})$, E_n.
- **1维有限深**: 分区域
- **1维隧穿**: 分区域, 反射|透射.
- **1维谐振子**: φ_n 递推关系, $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$
- **1维δ势**: δ势分为作为边条、

↓

- **角动量**: $\hat{L}^2 Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$, $\hat{L}_z\varphi=m\hbar\varphi$.
- **中心势场** / **球形势阱** / **三维谐振子**: 径向方程 $\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR)+[\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}]R=0$, $\psi_{nlm}=R(r)Y_{lm}$.

电荷电磁场运动

$\psi=\psi_{px}\psi_{y}\psi_{pz}$.

↓

矩阵力学 Step 1 矩阵方程

↓

Step 2 规则.

↓

Step 3. 求解.

↓

- **二能级体系**: $(\ \ )_{2\times2}$
- **谐振子粒子数表象**: $\hat{a}^\dagger|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle$, $\hat{a}|n\rangle=\sqrt{n}|n-1\rangle$
- **自旋体系**: $\sigma_x\ \sigma_y\ \sigma_z$: $\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$
- **两自旋体系**: $\vec{S}^2\ S_z$ 简化自旋的运算规则

↓

总角动量: $\hat{J}$ [ ] S 对易运算规则

↓

全同粒子体系: 玻色子 / 费米子, 规则: 对称 / 反对称.

↓

近似方法

- **非简并微扰论**: $E_n=E_n^{(0)}+H'_{nn}+\sum_m\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}$, ψ_n.
- **简并微扰论**: $\begin{vmatrix}H'_{11}-E_n^{(1)}&\cdots\\ \cdots&\cdots\end{vmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ \vdots\end{pmatrix}=0$
- **含时微扰论**: $a_m^{(1)}=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t'}dt'$

↓

变分法. $\psi(\lambda)$, $\bar{H}$, $\frac{d\bar{H}}{d\lambda}=0$.

$\underbrace{\text{1维问题}\quad\text{3维问题}.\quad\text{矩阵力学问题}.\quad\text{近似方法}}_{\text{求解薛定谔方程.}}$