量子力学笔记

phileas

May 2, 2012

目　录

写在前面的话 14

0 不让数学成为理解的障碍 **19**

0.1 二阶、三阶行列式 19

0.2 概率 20

0.3 三角函数关系式 20

0.3.1 两角和公式 20

0.3.2 倍角公式 20

0.3.3 半角公式 20

0.3.4 和差化积公式 21

0.3.5 积化和差公式 21

0.4 积分 21

0.4.1 定积分的分部积分 21

0.4.2 定积分的性质 21

0.4.3 与三角函数相关的积分公式 22

0.4.4 详细推导 22

0.4.5 常用积分公式 24

0.4.6 详细推导 25

0.5 多重积分 25

0.5.1 三重积分的理解 25

0.5.2 球坐标下的三重积分 26

0.5.3 二重积分的理解 26

0.6 级数 26

0.6.1 泰勒级数 . . . 26
0.6.2 麦克劳林级数 . . . 26
0.6.3 常用级数 . . . 26
0.6.4 欧拉公式 . . . 27
0.7 矩阵 . . . 27
0.8 矢量代数 . . . 28
0.9 坐标系 . . . 29
0.9.1 极坐标系 . . . 29
0.9.2 柱坐标系 . . . 30
0.9.3 球坐标系 . . . 30
0.10 哈密顿算子 ∇ 与拉普拉斯算子 $\Delta(\nabla^2)$ . . . 31
0.10.1 直角坐标系下 . . . 31
0.10.2 球坐标系下 . . . 32
0.10.3 拉普拉斯算子 $\Delta(\nabla^2)$ 第一项几种等效表示 . . . 32
0.11 与 ∇ 相关的运算 . . . 33
0.12 $\nabla r = \frac{\vec{r}}{r}$ . . . 33
0.13 $\nabla \cdot \vec{r} = 3$ . . . 33
0.14 与拉普拉斯算子 $\Delta(\nabla^2)$ 相关的运算 . . . 34
0.15 $\nabla^2 \frac{1}{r} = 0$ . . . 34
0.15.1 直角坐标下 . . . 34
0.15.2 球坐标下 . . . 34
0.16 $\nabla^2 r = \frac{2}{r}$ . . . 35
0.16.1 直角坐标下 . . . 35
0.16.2 球坐标下 . . . 35
0.17 ∇ 运算的基本公式 . . . 35
0.17.1 梯度运算的基本公式 . . . 35
0.17.2 散度运算的基本公式 . . . 35
0.18 二阶常系数齐次线性方程 . . . 36

1 量子力学的背景 **37**

1.1 瑞利——金斯黑体辐射公式推导 . . . 37
1.2 Compton 效应（散射） . . . 38
1.3 光量子论及物质波 . . . 39
1.3.1 planck 假设 . . . 39
1.3.2 Einstein 的推广——光量子 . . . 40
1.3.3 de Broglie 的进一步推广——物质波 . . . 40
1.4 玻尔原子模型及索末菲量子化条件 . . . 40
1.4.1 The Bohr Atom . . . 40
1.4.2 玻尔的氢原子 . . . 40
1.4.3 玻尔—索末菲量子化条件 . . . 41

2 薛定谔方程 43

2.1 概率流守恒 . . . 43
2.2 $\int_\infty |\psi(\vec{r})|^2 dx^3$ 与时间无关【曾书的思路】 . . . 44
2.3 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$ 与时间无关【导论的思路】 . . . 44
2.4 位置的平均值及物理意义 . . . 45
2.5 动量的平均值 . . . 46
2.6 在定态中几率流与时间无关 . . . 47

3 势阱与势垒 49

3.1 无限深方势阱 . . . 49
3.1.1 一维对称无限深方势阱 . . . 49
3.1.1.1 方法一 . . . 50
3.1.1.2 方法二 . . . 51
3.1.1.3 方法三 . . . 52
3.1.1.4 基本讨论 . . . 53
3.1.1.5 讨论：粒子处于基态的动量分布 . . . 53
3.1.2 非对称一维无限深方势阱 . . . 53
3.1.2.1 讨论一：计算坐标，动量的期望值 $\bar{x}, \bar{p}$ . . . 54
3.1.2.2 讨论二：计算坐标，动量的涨落 $\Delta x, \Delta y$ . . . 54
3.1.3 二维无限深方势阱 . . . 54

3.1.3.1　当 $a=b$ 时，能级的简并度 . . . 55
3.1.3.2　个人见解 . . . 56
3.1.4　三维无限深方阱 . . . 56
3.1.4.1　当 a=b=c 时，能级简并度 . . . 56
3.1.5　一维、二维、三维无限深方势阱态密度的讨论 . . . 57
3.2　有限深一维对称方势阱 . . . 57
3.3　一维谐振子 . . . 57
3.3.1　谐振子的重要性 . . . 57
3.3.2　代数解法 . . . 57
3.3.2.1　归一化 . . . 59
3.3.2.2　求基态波函数进而求所有波函数 . . . 60
3.3.3　解析的方法 . . . 62
3.3.3.1　Hamilton 量 . . . 62
3.3.3.2　定态 Schrodinger 方程（能量本征方程） . . . 62
3.3.3.3　能量本征值 . . . 62
3.3.3.4　波函数（本征函数） . . . 63
3.3.4　基本讨论 . . . 63
3.3.5　一维谐振子在基态 $\psi_0(x)=(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$ . . . 63
3.3.5.1　势能的平均值 . . . 64
3.3.5.2　动能的平均值 . . . 64
3.3.5.3　动量的概率分布 . . . 64
3.3.5.4　一维谐振子处在第一激发态时概率最大位置 . . . 64
3.3.5.5　动量表象中角动量 l_x 的矩阵元 . . . 64
3.3.5.6　动量表象中角动量 l_x^2 的矩阵元 . . . 64
3.3.5.7　谐振子哈密顿量在动量表象中的矩阵元 . . . 64
3.4　三维谐振子 . . . 65
3.5　一维散射（势垒贯穿） . . . 67

4　对易关系　69

4.1　对易式 . . . 69

4.2 基本对易式 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$ . . . 70
4.3 坐标算符和动量算符的一些对易关系 . . . 71
4.3.1 动量算符与位置函数的对易关系 . . . 71
4.3.1.1 一维：$[p_x, f(x)] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}$ . . . 71
4.3.1.2 三维：$[\vec{p}, F] = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{r}} = -i\hbar\nabla F$ . . . 71
4.3.1.3 实例：$[\vec{p}, V(\vec{r})] = -i\hbar\nabla V(\vec{r})$ . . . 72
4.3.1.4 实例：$[\vec{r}\cdot\vec{p}, V(\vec{r})] = -i\hbar\vec{r}\cdot(\nabla V)$ . . . 72
4.3.2 $[p_x^2, f(x)] = -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x$ . . . 72
4.3.3 $[\vec{r}, F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{p}}$ . . . 73
4.3.4 $[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar\vec{p}$ . . . 73
4.3.5 $[\vec{r}\cdot\vec{p}, p^2] = 2i\hbar p^2$ . . . 73
4.3.6 $[\vec{p}, \frac{1}{r}] = i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}$ . . . 74
4.3.7 $[p^2, r^2] = -\hbar^2(6 + 4r\frac{\partial}{\partial r})$ . . . 74
4.3.8 $[p^2, \frac{1}{r}] = 2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}$ . . . 75
4.3.9 $[p^2, \frac{\vec{r}}{r}] = 2\hbar^2(\frac{\vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\nabla)$ . . . 76
4.4 角动量算符 . . . 76
4.4.1 角动量算符直接坐标下表示 . . . 76
4.4.2 角动量算符球坐标下的表示 . . . 77
4.4.3 角动量算符对易式 . . . 77
4.4.3.1 $[\hat{l}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{x}_\gamma$ . . . 77
4.4.3.2 $[\hat{l}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{p}_\gamma$ . . . 77
4.4.3.3 $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{l}_\gamma$ . . . 78
4.4.3.4 $[l_\alpha, r^2] = 0$ . . . 78
4.4.3.5 $[l_\alpha, p^2] = 0$ . . . 79
4.4.3.6 $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2] = 0 \quad (\alpha = x, y, z)$ . . . 79
4.5 对易关系合集 . . . 79
4.5.1 $[F, \vec{l}] = i\hbar\vec{r}\times\frac{\partial F}{\partial \vec{r}} - i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{p}}\times\vec{p}$ . . . 80
4.5.2 $[\vec{l}, V(r)] = 0$ . . . 80
4.5.3 $\hat{T} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2}$ . . . 80

5 本征函数 **83**

5.1 动量 $\hat{p}$ 本征态 . . . 83

5.1.1 动量 x 分量 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征函数 . . . 83

5.1.1.1 位置表象下 . . . 83

5.1.2 坐标表象下 . . . 83

5.2 位置 $\hat{x}$ 本征态 . . . 84

5.3 一维自由粒子的能量 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ 本征态 . . . 84

5.4 角动量 z 分量 $\hat{l}_z$ 的本征态 . . . 84

5.5 绕固定轴（取 z 轴）的转子的能量 $\hat{H} = \frac{\hat{l}_z^2}{2I}$ 的本征态 . . . 84

5.6 角动量 $(\hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 的共同本征态 . . . 84

5.6.1 升降算符法 . . . 84

6 力学量随时间的演化 **85**

6.1 Ehrenfest 关系 . . . 85

6.2 守恒量 . . . 86

6.2.1 守恒量的性质 . . . 86

6.2.2 定态与守恒量的比较 . . . 86

6.2.3 守恒量的举例 . . . 87

6.2.3.1 $[\vec{r}, H] = \frac{i\hbar}{m}\vec{p}$ . . . 87

6.2.3.2 $[\vec{p}, H] = -i\hbar\nabla V$ . . . 87

6.3 Ehrenfest 定理 . . . 87

6.3.1 证法一 . . . 87

6.3.2 证法二 . . . 88

6.4 位力（virial）定理 . . . 88

6.4.1 特例 . . . 88

6.5 Hellmann-Feynman 定理 . . . 89

7 中心力场 **93**

7.1 中心力场中粒子运动的一般性质 . . . 93

7.1.1 径向方程的引入 . . . 93

7.1.2 讨论 . . . 94

7.2 无限深球势阱 94

8 氢原子 **97**

8.1 氢原子的波函数 97

8.2 氢原子在基态 $\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{a}}$ 97

8.2.1 动量表象下的基态波函数 97

8.2.2 r 的平均值 98

8.2.3 势能的 $V(r)=-\frac{e^2}{r}$ 的平均值 98

8.2.4 动能的平均值 98

8.2.5 最可几半径 –径向电子最容易出现的位置 98

8.2.6 基态的 $\Delta x,\Delta p_x$ 并验证不确定关系 98

8.2.7 基态下电子处于经典力学禁区 $T<0$ 的概率 98

8.3 氢原子的一级斯塔克效应 98

9 矩阵力学 **99**

9.1 基本思想 99

9.2 同一量子态 ψ 在 F 表象和 F' 表象中的不同表示的关系： 99

9.3 算符的矩阵表示 100

9.4 算符所处表象的变换 100

9.5 本征方程的矩阵形式 100

10 表象变换与 Dirac 符号 **103**

10.1 波动力学中的表象变换 103

10.2 Dirac 符号下的表象变换 105

10.2.1 态的表示 105

10.2.2 波函数或本征函数的表示 105

10.3 Dirac 符号的应用 106

10.3.1 Dirac 符号下的表象变换 107

10.3.2 Dirac 符号下算符的矩阵表示 107

10.3.3 Dirac 符号下算符 F 表示的力学量的平均值表示 111

10.3.4 利用 Dirac 符号求 Schrodinger 方程不同表象下的表示 112

11 自旋 **115**

11.1 电子自旋的提出 . . . 115

11.2 自旋算符 . . . 115

11.3 自旋算符的本征值 . . . 116

11.4 泡利算符 . . . 116

11.5 泡利算符的本征值 . . . 117

11.6 含有自旋波函数的表示 . . . 117

11.7 自旋算符的矩阵形式 . . . 118

11.8 Pauli 矩阵 . . . 118

11.9 在 σ_z 表象中 . . . 119

11.10总角动量 . . . 120

12 双粒子系统 **123**

12.1 无相互作用的双粒子系统（双粒子系统空间部分） . . . 123

12.1.1 例 . . . 124

12.2 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋态（自旋部分） . . . 125

12.2.1 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋算符 . . . 125

12.2.2 角动量非耦合表象 . . . 125

12.2.3 角动量耦合表象 . . . 125

13 微扰论 **127**

13.1 非简并定态微扰论 . . . 127

13.1.1 非简并定态微扰论运用的条件 . . . 127

13.1.2 能量的各级修正 . . . 128

13.1.3 能量、波函数的一级近似项 . . . 130

13.1.4 能量二级近似项 . . . 130

13.1.5 非简并定态微扰论的应用示例 . . . 131

13.2 简并定态微扰论 . . . 132

13.2.1 简并能级一级修正 . . . 133

13.2.2 简并零级波函数 . . . 134

13.2.3 简并定态微扰法的应用 –氢原子的一级斯塔克效应 . . . 134

13.3 含时微扰理论 . . . 136
13.4 变分法求基态能量 E_0 . . . 137
13.4.1 变分法处理步骤 . . . 138
13.5 选择定则 . . . 138

14 散射理论 **139**
14.1 说在前面 . . . 139
14.1.1 束缚态理论与散射理论的比较 . . . 139
14.2 粒子被另一粒子或力场散射的描述 . . . 139
14.3 量子力学中由解薛定谔方程来定散射截面 . . . 140
14.4 散射截面 . . . 141
14.5 中心力场中的弹性散射 . . . 141
14.5.1 分波法（低能） . . . 141
14.5.2 Born 近似法（高能） . . . 142
14.5.3 Born 近似法计算各种散射的微分截面 . . . 143

A 曾谨言《量子力学》卷 I 练习详解 **147**
A.1 量子力学的诞生 . . . 147
A.1.1 de Broglie 的物质波 . . . 147
A.2 波函数与 Schrödinger 方程 . . . 148
A.2.1 波函数的统计诠释 . . . 148
A.2.1.1 概率波，多粒子系的波函数 . . . 148
A.2.1.2 力学量的平均值与算符的引进 . . . 150
A.2.2 Schrödinger 方程 . . . 151
A.2.2.1 方程的引进 . . . 151
A.2.2.2 不含时 Schrödinger 方程，能量本征值与定态 . . . 152
A.2.3 态叠加原理 . . . 153
A.2.3.1 量子态及其表象 . . . 153
A.3 一维定态问题 . . . 153
A.3.1 一维定态的一般性质 . . . 153
A.3.2 方势阱 . . . 154

A.3.3 一维谐振子 . . . 156
A.4 力学量用算符表达 . . . 158
A.4.1 算符的一般运算规则 . . . 158
A.4.2 共同本征函数 . . . 163
A.4.2.1 对易力学量完全集 . . . 163
A.5 力学量随时间的演化与对称性 . . . 164
A.6 中心力场 . . . 164
A.6.1 中心力场中粒子运动的一般性质 . . . 164
A.6.1.1 二体问题 . . . 164
A.6.2 Hellmann-Feynman 定理 . . . 165
A.6.2.1 HF 定理在中心力场问题中的应用 . . . 165
A.6.3 二维中心力场 . . . 165
A.6.3.1 二维无限深圆方势阱 . . . 165
A.6.4 一维氢原子 . . . 165
A.7 粒子在电磁场中的运动 . . . 165
A.8 表象变换与量子力学的矩阵形式 . . . 165
A.8.1 力学量（算符）的矩阵表示与表象变换 . . . 165
A.8.2 Dirac 符号 . . . 166
A.9 自旋 . . . 166
A.9.1 电子自旋 . . . 166
A.9.1.1 自旋算符与 Pauli 矩阵 . . . 166
A.9.2 总角动量 . . . 172
A.9.3 二电子体系的自旋态 . . . 173
A.9.3.1 自旋单态与三重态 . . . 173
A.10 力学量本征值的代数解法 . . . 175
A.10.1 Schrödinger 因式分解法 . . . 175
A.10.2 两个角动量的耦合，CG 系数 . . . 177
A.11 束缚定态微扰论 . . . 177
A.12 量子跃迁 . . . 177
A.13 散射理论 . . . 177

A.13.1 散射现象的一般描述 177

A.14 其他近似方法 177

写在前面的话

说明

为了方便查询，目录做的尽可能详细些。为了方便看，排版比较松。内容，相应的参考书上都有，就不一一指出出处。我做的最多的是丰富细节，补充出了书上省略的细节。所以名字也是叫学习笔记，只不过是将手写的笔记写成电子版而已。这样有个好处是，随着学习的不断深入，笔记的内容不断丰富，电子版的就可以随时补充，而不受纸张版面及顺序的限制。这样笔记就很灵活。

这里主要写写自己学习初等量子力学的感受，方法，及用到的学习资料。都是针对初等量子力学而言的。感受是随处可见的，“【】”里的内容就是自己的感受。虽然里面内容很多都不重要，但我觉得表达出这些是很重要的。表达出自己学习中最直接的眞实的感受，是区别千篇一律，是展示自我，这是眞正自己的东西。

量子力学学习难点

- 数学。多，基本上步步都有推导；烦，看看贝塞尔方程，勒近德方程，球谐函数就知道了；杂，大学学的数学，微积分、微分方程、矢量代数、矩阵、球坐标系下的微分方程等，基本都用上了。
- 物理理解！

学习及参考资料

教材

- 量子力学　卷 I/曾谨言 著.—4 版. –北京：科学出版社，2007
  【主要参考教材】
- Griffiths.Introduction.to.Quantum.Mechanics.2nd.Ed
  【很适合结合曾书来看，能体会到很多新东西，并且有大量习题和详解】
- 量子力学教程/周世勋 编.-北京：高等教育出版社，1979.2（2008 重印）
  【太简略，不推荐！】
- 量子力学 /苏汝铿 编著.—2 版.–北京：高等教育出版社，2002.12（2006 重印）
- 量子力学原理 /王正行 编著.–北京：北京大学出版社，2008.7
- 等全部传上

习题集

- D.J.Griffith Intro 2 QM(2Ed 95) PH 答案
  【前面说的配套解答】
- 物理学大题典（卷 6 量子力学）/张永德主编.–北京：科学出版社；合肥：中国科学技术大学出版社，2005

【内容丰富！前身是，美国物理试题与解答 量子力学第六卷，这个也早就绝版了，不必苦苦寻找这个了，看《题典》就行了。】

- 量子力学习题精选与剖析（第三版）/钱伯初，曾谨言著.–3 版. 北京：科学出版社，2008
【觉得里面的题目需要知道很多前提条件。要花功夫看。】

- 量子力学学习指导 /张鹏飞，阮图南，朱栋培，吴强编著.–合肥：中国科学技术大学出版社，2008.4（2009.8 重印）
【对初学者很有用的一本习题集，步骤详细，而且透着一种学习态度。】

- 陈鄂生量子力学习题与解答
【是“量子力学基础教程”（陈鄂生，山东大学出版社，2007）的配套书。也绝版了，网上有电子版。收录了很多大学研究生入学考试的题目。】

- 周世勋编的“量子力学教程”学习辅导书/张宏宝.–北京：高等教育出版社，2004.11（2008 重印）
【给出了周世勋编的“量子力学教程”课后习题的答案】

- 曾谨言量子力学教程习题剖析, 孙婷雅

- 量子力学习题精解（与张永德老师的书对应）/吴强，柳盛典编著.–北京：科学出版社，2003（大学物理习题精解系列）

- 量子力学典型题精讲（宋鹤山）

- 等全部传上

数学手册

- M.Boas,Mathematical Methods in the physical Sciences,2nd ed.wiley New york,1983

网络资源

- 网上流传的不知姓名的曾谨言老版量子力学课后答案。

- 量子力学讲义 –季燕江
【很详细，给出了书上忽略的细节，还给出了推荐阅读的内容。感谢无私奉献！】

- 量子力学个人笔记 –Realasking
【体现了他的风格，给我榜样。也是看了他的笔记，才促使我学习 LaTeX，促使我写自己的学习笔记。感谢！】

- 1990-2010 量子力学试题及参考答案集 -中国科学院（使用版）–Schrödinger's Kitten
【还有很多网络资源，这里只列出我用到的，感谢那些资源无私奉献的人们！】

网络视频资源

- 复旦大学 -量子力学 I-苏汝铿
【不清晰，勉强可看】

- 钱伯初量子力学
  【没搜到，但淘宝上有卖，貌似 150 元，现在不知道怎么样】
- 普通物理 -台湾国立交通大学
  【可以到他们的学校网站上下，是开放资源项目，考虑到网络传输，他们还提供了两种质量的视频。虽说是普通物理，但讲了整个物理概貌，对整个物理把握还是很有用。】
- 《量子力学导论》台湾国立交通大学 Introductory quantum mechanics
  【讲得超细致！台湾有个开发资源联盟，里面还有很多优秀的网络资源。】
- Stanford Modern Physics - Quantum Mechanics
  【也是开放资源，看英文水平了！】

学习方法 —素描法

这种方法是从网络视频，普通物理 -台湾国立交通大学 -李威仪，那学来的。其理论依据应该可以用马克思关于眞理和认识事物的相应理论。认识事物是不断反复的过程。素描的过程就是先画事物的轮廓，然后再不断丰富细节。

学习也是如此，在第一遍的时候，必然遇到很多不懂的细节，不用担心，跳过，把握整体轮廓，或许到后来就豁然开朗。跳过不是放弃问题，而是挂起。这种学习反复的过程，我在学习量子力学的过程体会的尤深。普通物理的数学、理解都比较简单，一两遍后，看起了就轻松。而看曾谨言的《量子力学》（卷一）却不一样，里面需要补充的细节太多了，内容也很宽广。所以要反复多次。

我写电子版笔记也可以说是个素描的过程。首先是内容，灵感不是在脑子里排好顺序来的，在写的过程中，可能是这点，可能是那点。所以要及时跳到相应内容下，记下来。及时记下灵感也是很重要的。否则学习的东西也是空壳。其次是 LaTeX 排版，边学边用的，这也不是一下子就是现在的样子。最初是写的是一个个单独的 article 类别文档，后来多了，再改用 book 类。排版也是不断修改的。

思维纠正 —做题

做题是很重要的。只是我长期有思维偏见。自然界是没有答案给你的。平时做一道题无疑是一次小小的探索。把自己有的想法完全写出来，这就是思维的过程，这个很重要。

关于 LaTeX 的核心思想

我觉得它与 Word 的最大不同，应该是输入的方式了。它是靠直接“说”来代替 Word 中的那些不断缓慢的操作。比如：Word 中改变字的颜色，是靠操作来完成的，选则相应的文字，然后去点击一些操作图标。而它是在要改变颜色的那段直接写上“换成某某颜色”的命令。这样书写公式就很简单，它可以像我们读公式一样，直接输上去就行了。比如 $\sqrt{2}$，它可以直接输类似“根号 2”的命令，即：`$\sqrt{2}$`。也就是说一切操作只靠键盘就可以完成，甚至鼠标都不用点。这样是极大提高工作效率。对于那些老手来说，一路敲过去，转换出来就是漂亮的排版了。这样输公式爽多了。但要记住一堆命令。初学起来就不习惯了。

但是我觉得这还是个历史产物。以后随着技术不断先进，手写功能越来越强大，将是与手写识别相结合的情况。直接手写输入公式，就可以转换成自己想要的效果。对于一些微调又可以用命令来做。

量变引起质变——积累的重要性

积累是必要的，需要积累一定量的素材。量变引起质变嘛。那些看似偶然的发现都不是偶然，如果不是他长期从事相关的工作，才轮不到他发现。所以做什么都要踏踏实实。

最后

仍在学习中，笔记也在不断的修改，增补。由于现在空余时间不多，笔记的书写估计要暂停一段时间。所以提前发布出来，希望对大家有些用。

欢迎交流学习，我的phileaslean@gmail.com。

1. Schrodinger 方程是作为量子力学的基本假设提出来的。它的正确性史根据从它所推出的结论和客观实验实在相一致而得到验证的。回想下，经典力学的基础牛顿三定律也是根据伽利略等前人做实验得出来的。也不是推出来的。理论基础都源自“实验”，这不得不深思！

Chapter 0

不让数学成为理解的障碍

0.1 二阶、三阶行列式

1. 二阶行列式

令

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}.$$

称(1.5-1)式为二阶行列式，a_{ij} $(i,j=1,2)$称为它的元素.

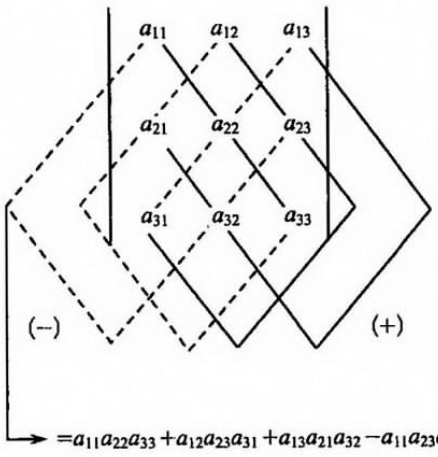
2. 三阶行列式

令

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31},$$

称(1.5-2)式为三阶行列式，a_{ij} $(i,j=1,2,3)$称为它的元素.

对角线展开法



实线上三数的乘积取正号：
$+a_{11}a_{22}a_{33}$，$+a_{12}a_{23}a_{31}$，$+a_{13}a_{21}a_{32}$.
虚线上三数的乘积取负号：
$-a_{11}a_{23}a_{32}$，$-a_{12}a_{21}a_{33}$，$-a_{13}a_{22}a_{31}$.

$$=a_{11}a_{22}a_{33}+a_{12}a_{23}a_{31}+a_{13}a_{21}a_{32}-a_{11}a_{23}a_{32}-a_{12}a_{21}a_{33}-a_{13}a_{22}a_{31}.$$

记忆方法：往右撇相乘，减往左撇相乘，数目三，不相邻。

0.2 概率

$$\Delta j = j - \langle j\rangle \qquad \sigma^2 \equiv \langle (\Delta j)^2\rangle$$

$$\begin{aligned}\sigma^2 = \langle (\Delta j)^2\rangle &= \sum (\Delta j)^2 P(j) = \sum (j-\langle j\rangle)^2 P(j) = \sum (j^2 - 2j\langle j\rangle + \langle j\rangle^2) P(j)\\ &= j^2 P(j) - 2\langle j\rangle \sum jP(j) + \langle j\rangle^2 \sum P(j) = \langle j^2\rangle - 2\langle j\rangle\langle j\rangle + \langle j\rangle^2 = \langle j^2\rangle - \langle j\rangle^2\end{aligned}$$

$$\sigma = \sqrt{\langle j^2\rangle - \langle j\rangle^2}$$

因为 $\sigma^2 \geq 0$，所以通常，$\langle j^2\rangle \geq \langle j\rangle^2$。当 $\sigma = 0$ 时，$\langle j^2\rangle = \langle j\rangle^2$ 说明分布没有偏差，各个值都相等。

对于连续的情形，设 $\rho(x)$ 为概率密度，x 处于 a 到 b 的概率为：

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x)dx, \quad 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx, \quad \langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\rho(x)dx, \quad \langle f(x)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\rho(x)dx$$

0.3 三角函数关系式

0.3.1 两角和公式

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin\alpha\cos\beta \pm \cos\alpha\sin\beta \qquad \cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \sin\alpha\sin\beta$$

$$\tan(\alpha \pm \beta) = \frac{\tan\alpha \pm \tan\beta}{1 \mp \tan\alpha\tan\beta} \qquad \cot(\alpha \pm \beta) = \frac{\cot\alpha\cot\beta \mp 1}{\cot\beta \pm \cot\alpha}$$

0.3.2 倍角公式

$$\sin 2\alpha = 2\sin\alpha\cos\alpha = \frac{2\tan\alpha}{1+\tan^2\alpha}$$

$$\cos 2\alpha = \cos^2\alpha - \sin^2\alpha = 2\cos^2\alpha - 1 = 1 - 2\sin^2\alpha = \frac{1-\tan^2\alpha}{1+\tan^2\alpha}$$

$$\tan 2\alpha = \frac{2\tan\alpha}{1-\tan^2\alpha} \qquad \cot 2\alpha = \frac{\cot^2\alpha - 1}{2\cot\alpha}$$

$$\sin 3\alpha = 3\sin\alpha - 4\sin^3\alpha \qquad \cos 3\alpha = 4\cos^3\alpha - 3\cos\alpha$$

0.3.3 半角公式

$$\sin\frac{\alpha}{2} = \pm\sqrt{\frac{1-\cos\alpha}{2}} \qquad \cos\frac{\alpha}{2} = \pm\sqrt{\frac{1+\cos\alpha}{2}}$$

$$\tan\frac{\alpha}{2} = \pm\sqrt{\frac{1-\cos\alpha}{1+\cos\alpha}} = \frac{1-\cos\alpha}{\sin\alpha} = \frac{\sin\alpha}{1+\cos\alpha} \qquad \cot\frac{\alpha}{2} = \pm\sqrt{\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}} = \frac{1+\cos\alpha}{\sin\alpha} = \frac{\sin\alpha}{1-\cos\alpha}$$

0.3.4 和差化积公式

$$\sin\alpha+\sin\beta=2\sin\frac{\alpha+\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\beta}{2} \qquad \sin\alpha-\sin\beta=2\cos\frac{\alpha+\beta}{2}\sin\frac{\alpha-\beta}{2}$$
$$\cos\alpha+\cos\beta=2\cos\frac{\alpha+\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\beta}{2} \qquad \cos\alpha-\cos\beta=-2\sin\frac{\alpha+\beta}{2}\sin\frac{\alpha-\beta}{2}$$
$$\tan\alpha\pm\tan\beta=\frac{\sin(\alpha\pm\beta)}{\sin\alpha\sin\beta} \qquad \cot\alpha\pm\cot\beta=\pm\frac{\sin(\alpha\pm\beta)}{\sin\alpha\sin\beta}$$
$$\tan\alpha\pm\cot\beta=\pm\frac{\cos(\alpha\mp\beta)}{\cos\alpha\sin\beta}$$

0.3.5 积化和差公式

$$\sin\alpha\sin\beta=-\frac{1}{2}(\cos(\alpha+\beta)-\cos(\alpha-\beta)) \qquad \cos\alpha\cos\beta=\frac{1}{2}(\cos(\alpha+\beta)+\cos(\alpha-\beta))$$
$$\sin\alpha\cos\beta=\frac{1}{2}(\sin(\alpha+\beta)+\sin(\alpha-\beta))$$

0.4 积分

0.4.1 定积分的分部积分

设函数 $\mu(x),\nu(x)$ 在区间 $[a,b]$ 上具有连续导数 $\mu'(x),\nu'(x)$，则有

$$(\mu\nu)'=\mu\nu'+\nu\mu'$$

等式两边各取由 a 到 b 的定积分，

$$\mu\nu\Big|_a^b=\int_a^b\mu\nu'dx+\int_a^b\nu\mu'dx$$

即：

$$\int_a^b\mu d\nu=\mu\nu\Big|_a^b-\int_a^b\nu d\mu \qquad \int_a^b\mu\nu'dx=\mu\nu|_a^b-\int_a^b\nu\mu'dx$$

【注】我们习惯了 $\int_a^b\mu d\nu,\int_a^b\nu d\mu$ 这种形式，而忽略了 $\int_a^b\mu\nu'dx,\int_a^b\nu\mu'dx$ 这种形式。

0.4.2 定积分的性质

如果 $f(x)$ 是偶函数，则：$\int_{-a}^a f(x)dx=2\int_0^a f(x)dx$

如果 $f(x)$ 是奇函数，则：$\int_{-a}^a f(x)dx=0$

$$\int_a^b f(x)dx=-\int_b^a f(x)dx$$

对于上下限是对称的积分，尤其要注意积分的奇偶性。

0.4.3 与三角函数相关的积分公式

$$\int \sin^2 axdx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin 2ax \tag{1}$$

$$\int \sin^3 axdx = -\frac{1}{a}\cos ax + \frac{1}{3a}\cos^3 ax \tag{2}$$

$$\int x\sin axdx = \frac{1}{a^2}\sin ax - \frac{1}{a}x\cos ax \tag{3}$$

$$\int x\cos axdx = \frac{1}{a^2}\cos ax + \frac{x}{a}\sin ax \tag{4}$$

$$\int x^2\sin axdx = \frac{2x}{a^2}\sin ax + (\frac{2}{a^2} - \frac{x^2}{a})\cos ax \tag{5}$$

$$\int x^2\cos axdx = \frac{2x}{a^2}\cos ax + (\frac{x^2}{a} - \frac{2}{a^3})\sin ax \tag{6}$$

$$\int x\sin^2 axdx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a}\sin 2ax - \frac{1}{8a^2}\cos 2ax \tag{7}$$

$$\int x\cos^2 axdx = \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a}\sin 2ax + \frac{1}{8a^2}\cos 2ax \tag{8}$$

$$\int \sin ax\sin 2axdx = \frac{2}{3a}\sin^3 ax \tag{9}$$

$$\int \cos ax\cos 2axdx = \frac{1}{a}\sin ax - \frac{2}{3a}\sin^3 ax \tag{10}$$

$$\int x\sin ax\sin 2axdx = \frac{1}{2}\left[\frac{x}{a}\sin ax + \frac{1}{a^2}\cos ax - \frac{x}{3a}\sin 3ax - \frac{1}{9a^2}\cos 3ax\right] \tag{11}$$

$$\int \sin ax\cos 2axdx = \frac{1}{a}\cos ax - \frac{2}{3a}\cos^3 ax \tag{12}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^n xdx = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n xdx = \begin{cases} \frac{(n-1)!!}{n!!} & n\text{为奇数} \\ \frac{(n-1)!!}{n!!}\frac{\pi}{2} & n\text{为偶数} \end{cases} \tag{13}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin ax}{x}dx = \frac{\pi}{2} \qquad (a > 0) \tag{14}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin ax}{x}dx = -\frac{\pi}{2} \qquad (a < 0) \tag{15}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin^2 ax}{x^2}dx = \frac{\pi a}{2} \tag{16}$$

0.4.4 详细推导

(1) $\int \sin^2 axdx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin 2ax$

【推导】【降次】

$$\cos 2y = \cos^2 y - \sin^2 y = 1 - 2\sin^2 y \qquad \sin^2 y = \frac{1-\cos 2y}{2}$$

$$\int \sin^2 axdx = \int \frac{1-\cos 2ax}{2}dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{2}\int \cos 2axdx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\int \cos 2axd2ax = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin 2ax$$

(2) $\int \sin^3 axdx = -\frac{1}{a}\cos ax + \frac{1}{3a}\cos^3 ax$

【推导】【降次】【相比平方还更好证些！】

$$\int \sin^3 axdx = -\frac{1}{a}\int (1-\cos^2 ax)d\cos ax = -\frac{1}{a}\cos ax + \frac{1}{3a}\cos^3 ax$$

(3) $\int \sin ax\cos 2axdx = \frac{1}{a}\cos ax - \frac{2}{3a}\cos^3 ax$

【推导】【这叫啥？降元？】

$$\int \sin ax\cos 2axdx = \int \sin ax(1-2\sin ax)dx = \int (\sin ax - 2\sin^3 ax)dx = \int \sin axdx - 2\int \sin^3 axdx$$
$$= \frac{1}{a}\cos ax - \frac{2}{3a}\cos^3 ax$$

(4) $\int \sin ax\sin 2axdx = \frac{2}{3a}\sin^3 ax$

【推导】【降元】

$$\int \sin ax\sin 2axdx = 2\int \sin^2 ax\cos axdx = \frac{2}{a}\int \sin^2 axd\sin ax = \frac{2}{3a}\sin^3 ax$$

(1) $\int \cos ax\cos 2axdx = \frac{1}{a}\sin ax - \frac{2}{3a}\sin^3 ax$

【推导】【降元】

$$\int \cos ax\cos 2axdx = \int \cos ax(\cos^2 ax - \sin^2 ax)dx = \int \cos ax(1-2\sin^2 ax)dx$$
$$= \int \cos axdx - 2\int \cos ax\sin^2 axdx$$
$$= \frac{1}{a}\sin ax - \frac{2}{a}\int \sin^2 axd\sin ax$$
$$= \frac{1}{a}\sin ax - \frac{2}{3a}\sin^3 ax$$

(5) $\int x\cos axdx = \frac{x}{a}\sin ax + \frac{1}{a^2}\cos ax$

【推导】【分部积分】

$$\int x\cos axdx = \frac{1}{a}\int xd\sin ax = \frac{1}{a}x\sin ax - \frac{1}{a}\int \sin axdx = \frac{x}{a}\sin ax + \frac{1}{a^2}\cos ax$$

(6) $\int x\sin^2 axdx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a}\sin 2ax - \frac{1}{8a^2}\cos 2ax$

【推导】【降次，分部积分】

$$\int x\sin^2 axdx = \int x\frac{1-\cos 2ax}{2}dx = \int (\frac{x}{2} - \frac{1}{2}x\cos 2ax)dx = \int \frac{x}{2}dx - \frac{1}{2}\int x\cos 2axdx$$
$$= \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4a}\sin 2ax - \frac{1}{8a^2}\cos 2ax$$

(7) $\int x\cos^2 axdx = \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a}\sin 2ax + \frac{1}{8a^2}\cos 2ax$

【推导】【降次，分部积分】

$$\begin{aligned}\int x\cos^2 axdx &= \frac{1}{2}\int xdx + \frac{1}{2}\int x\cos 2axdx = \frac{x^2}{4} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2a}\int xd\sin 2ax\right)\\ &= \frac{x^2}{4} + \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2a}\left(x\sin 2ax - \int \sin 2axdx\right)\right]\\ &= \frac{x^2}{4} + \frac{x}{4a}\sin 2ax + \frac{1}{8a^2}\cos 2ax\end{aligned}$$

(8) $\int x\sin ax\sin 2axdx = \frac{1}{2}\left[\frac{x}{a}\sin ax + \frac{1}{a^2}\cos ax - \frac{x}{3a}\sin 3ax - \frac{1}{9a^2}\cos 3ax\right]$

【推导】【积化和差公式，利用公式（5）】[1]

$$\sin\alpha\sin\beta = -\frac{1}{2}(\cos(\alpha+\beta) - \cos(\alpha-\beta)) \qquad \sin ax\sin 2ax = -\frac{1}{2}(\cos 3ax - \cos ax)$$

$$\begin{aligned}\int x\sin ax\sin 2axdx &= \frac{1}{2}\int x(\cos ax - \cos 3ax)dx = \frac{1}{2}\left(\int x\cos axdx - \int x\cos 3axdx\right)\\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{x}{a}\sin ax + \frac{1}{a^2}\cos ax - \frac{x}{3a}\sin 3ax - \frac{1}{9a^2}\cos 3ax\right]\end{aligned}$$

0.4.5 常用积分公式

$$\int_0^\infty e^{-ax}dx = \frac{1}{a} \tag{17}$$

$$\int_0^\infty x^2e^{-ax}dx = \frac{2}{a^3} \tag{18}$$

$$\int_0^\infty x^ne^{-ax}dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (\text{n= 正整数，} a>0) \tag{19}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{20}$$

$$\int_0^\infty x^2e^{-ax^2}dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \tag{21}$$

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \tag{22}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-ax^2}dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \tag{23}$$

$$\int x^ne^{ax}dx = \frac{1}{a}x^ne^{ax} - \frac{n}{a}\int x^{n-1}e^{ax}dx \qquad (n>0) \tag{24}$$

$$\int e^{ax}\sin bxdx = \frac{e^{ax}}{a^2+b^2}(a\sin bx - b\cos bx) \tag{25}$$

$$\int e^{ax}\cos bxdx = \frac{e^{ax}}{a^2+b^2}(a\cos bx + b\sin bx) \tag{26}$$

$$\int_0^\infty xe^{-ax}\sin bxdx = \frac{2ab}{(a^2+b^2)^2} \qquad (a>0) \tag{27}$$

$$\int_0^\infty xe^{-ax}\cos bxdx = \frac{a^2-b^2}{(a^2+b^2)^2} \qquad (a>0) \tag{28}$$

[1] 想来很怪，这个积分，我明明都铺垫好了，却挂起了很长一段时间。

$$\int_0^\infty e^{-q^2x^2}\cos[p(x+r)]dx=\frac{\sqrt{\pi}}{q}e^{-\frac{p^2}{4q^2}}\cos pr \tag{29}$$

$$\int\sqrt{ax^2+c}dx=\begin{cases}\frac{x}{2}\sqrt{ax^2+c}+\frac{c}{2\sqrt{a}}\ln(\sqrt{a}x+\sqrt{ax^2+c}) & (a>0)\\ \frac{x}{2}\sqrt{ax^2+c}+\frac{c}{2\sqrt{-a}}\arcsin(\sqrt{\frac{-a}{c}}x) & (a<0)\end{cases} \tag{30}$$

$$\tag{31}$$

【注】$n!!$ 为二阶乘，隔一个乘一次。对于非定积分，忽略了常数 C。

0.4.6 详细推导

(12) $\int_0^\infty e^{-ax}x^ndx=\frac{n!}{a^{n+1}}$ （n= 正整数，$a>0$）

【推导】

看一个特例：

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-ax}x^2dx&=-\frac{1}{a}\int_0^\infty x^2de^{-ax}=-\frac{1}{a}(x^2e^{-ax}|_0^\infty-2\int_0^\infty e^{-ax}xdx)\\&=\frac{2}{a}\int_0^\infty e^{-ax}xdx=\frac{2}{a}\cdot(-\frac{1}{a})\int_0^\infty xde^{-ax}\\&=-\frac{2}{a^2}(x\cdot e^{-ax}|_0^\infty-\int_0^\infty e^{-ax}dx)=\frac{2}{a^2}\int_0^\infty e^{-ax}dx\\&=-\frac{2}{a^3}\int_0^\infty de^{-ax}=-\frac{2}{a^3}e^{-ax}|_0^\infty=\frac{2}{a^3}\end{aligned}$$

0.5 多重积分

被积函数可以理解为积分区域各点的权重，积分区域是“体”，则是三重积分；积分区域是“面”，则是二重积分；积分区域是“线”，则是第一类型曲线积分。当这个权重为常数 1 时，三重积分得到的就是积分区域“体”的体积；二重积分得到的是积分区域“面”的面积；第一类曲线积分得到的是曲线的长度。

0.5.1 三重积分的理解

积分的理解以求和加微元来理解是方便的。三重积分，想象三维空间中（无论什么坐标系），存在一个封闭的实体，该实体就是那些积分上下限围成的积分区域。被积函数 $f(x,y,z)$ 为该实体中各点 (x,y,z) 的值。于是三重积分就变成了实体中各点 (x,y,z) 值的求和，近似体积微元处各点值相等，数学就表示成，$I=\sum f(x,y,z)dV$。

将 $f(x,y,z)$ 视为实体中各点 (x,y,z) 的密度，则三重积分的结果就是质量了。当 $f(x,y,z)$ 为常数 1 时，由 $m=\rho V=V,\rho=1$，三重积分的结果就是该围成区域实体的体积了。如，球的体积公式推导。设球的半径为 a，选球坐标系，坐标原点为球心，有：

$$V=\int_0^{2\pi}d\theta\int_\pi^0 d\cos\varphi\int_0^a F(r,\varphi,\theta)r^2dr=4\pi\int_0^a r^2dr=\frac{4\pi}{3}a^3 \qquad \text{其中}F(r,\varphi,\theta)=1$$

0.5.2 球坐标下的三重积分

$$\iiint_{\Omega} f(x,y,z)dV = \iiint_{\Omega'} f(r\sin\theta\cos\varphi, r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)r^2\sin\theta dr d\varphi d\theta$$

记 $F(r,\varphi,\theta) = f(r\sin\theta\cos\varphi, r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)$，若坐标原点 O 位于封闭曲面 S 所围区域 Ω 内，S 的球坐标方程为 $r = r(\varphi,\theta)$，则：

$$\iiint_{\Omega} f(x,y,z)dV = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin\varphi d\varphi \int_0^{r(\theta,\varphi)} F(r,\varphi,\theta)r^2 dr$$

【注】有时也用：

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} (-1)d\cos\varphi \int_0^{r(\theta,\varphi)} F(r,\varphi,\theta)r^2 dr = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\pi}^{0} d\cos\varphi \int_0^{r(\theta,\varphi)} F(r,\varphi,\theta)r^2 dr$$

0.5.3 二重积分的理解

二重积分的理解方式与三重有些不一样，其实也可以同样去理解，只是不够直观，但在求质心之类的东西会用到。还是采用虽不一样但直观的去理解吧。将被积函数 $f(x,y)$ 的值扩充为第三坐标 z 的值，而积分区域是一个面。于是二重积分的微元以面微元 ds 为底，被积函数值 $z = f(x,y)$ 为高的柱形体积。

0.6 级数

0.6.1 泰勒级数

若函数 $f(x)$ 在含有点 x_0 的某开区间 (a,b) 内有直到 $n+1$ 阶导数，则当 x 在 (a,b) 内时，

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + \cdots$$

0.6.2 麦克劳林级数

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \cdots$$

0.6.3 常用级数

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{2\cdot 4}x^2 + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6}x^3 - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8}x^4 + \cdots + (-1)^{n-1}\frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-3)}{2\cdot 4\cdot 6\cdots 2n}x^n + \cdots$$

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!} = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots$$

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{x^{2n}}{(2n)!} = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots + (-1)^n\frac{x^{2n}}{(2n)!} + \cdots \quad (\text{偶})$$

$$\sin x=\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!}=x-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^5}{5!}-\frac{x^7}{7!}+\cdots+(-1)^n\frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!}+\cdots \quad (奇)$$

以上 $n=0,1,2,\cdots$

0.6.4 欧拉公式

$$e^{ix}=\cos x+i\sin x$$

推导

$$\begin{aligned}e^{ix}&=1+ix+\frac{(ix)^2}{2!}+\frac{(ix)^3}{3!}+\frac{(ix)^4}{4!}+\frac{(ix)^5}{5!}+\frac{(ix)^6}{6!}+\cdots\\&=1+ix-\frac{x^2}{2!}-\frac{ix^3}{3!}+\frac{x^4}{4!}+\frac{ix^5}{5!}-\frac{x^6}{6!}+\cdots\\&=(1-\frac{x^2}{2!}+\frac{x^4}{4!}-\frac{x^6}{6!}+\cdots)+i(x-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^5}{5!}-\frac{x^7}{7!}+\cdots)\\&=\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{x^{2n}}{(2n)!}+i\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{x^{(2n+1)}}{(2n+1)!}=\cos x+i\sin x\end{aligned}$$

$$\sin z=\frac{1}{2i}(e^{iz}-e^{-iz})\qquad \cos z=\frac{1}{2}(e^{iz}+e^{-iz})$$

0.7 矩阵

参见任何一本线性代数的书。

矩阵 A 的转置矩阵 $\tilde{A}$（或 A^T）:把矩阵 A 的行和列互相调换。

$$A_{nm}=\tilde{A}_{mn}$$

运算规律

$$\begin{aligned}&(1)(A^T)^T=A\\&(2)(A+B)^T=A^T+B^T\\&(3)(\lambda A)^T=\lambda A^T\\&(4)(AB)^T=B^TA^T\end{aligned}$$

矩阵 A 的共轭转置矩阵 $A^\dagger$:将矩阵 A 的转置矩阵 $\tilde{A}$ 中的每个矩阵元素用它的共轭复数代替。< 这些上标都可以看成一种运算 >

$$A^*_{nm}=\tilde{A}^*_{mn}=A^\dagger_{mn}$$

厄米矩阵：和它的共轭转置矩阵 $A^\dagger$ 相等的矩阵。

$$A=A^\dagger$$

矩阵的迹（详见维基百科）

0.8 矢量代数

数量积：两矢量 $\vec{A}$ 与 $\vec{B}$ 的模和它们间的夹角的余弦的乘积，也叫点积、内积。

基本性质：

1）$\vec{A}\cdot\vec{B}=0\Longleftrightarrow\vec{A}=0$, 或 $\vec{B}=0$ 或 $\vec{A}\perp\vec{B}$

2) 交换律：$\vec{A}\cdot\vec{B}=\vec{B}\cdot\vec{A}$

3）分配律：$(\vec{A}+\vec{B})\cdot\vec{C}=\vec{A}\cdot\vec{C}+\vec{B}\cdot\vec{C}$

4)$(\vec{A}\cdot\vec{B})\lambda=\vec{A}\cdot(\vec{B}\lambda)=(\lambda\vec{A})\cdot\vec{B}$

【这几个公式不够用啊，三个以上，貌似没有结合律！】

矢量积（叉积、外积）：$\vec{C}=\vec{A}\times\vec{B}$

$|\vec{C}|=|\vec{A}|\cdot|\vec{B}|\sin(\widehat{\vec{A},\vec{B}})$，$\widehat{\vec{A},\vec{B}}$ 表示 $\vec{A}$ 与 $\vec{B}$ 的夹角。

$\vec{C}$ 垂直于 $\vec{A},\vec{B}$

$\vec{C}$ 的方向按“右手法则”确定。

$|\vec{A}\times\vec{B}|$ 的几何意义：以 $\vec{A}$、$\vec{B}$ 为邻边的平行四边形的面积。

基本性质：

1）$\vec{A}\times\vec{A}=0$

2）$\vec{A}\times\vec{B}=-(\vec{B}\times\vec{A})$

3）$(\lambda\vec{A})\times\vec{B}=\lambda(\vec{A}\times\vec{B})=\vec{A}\times(\lambda\vec{B})$

4）$(\vec{A}+\vec{B})\times\vec{C}=\vec{A}\times\vec{C}+\vec{B}\times\vec{C}$

混合积：

$$\begin{aligned}(\vec{A}\times\vec{B})\cdot\vec{C}&=(\vec{B}\times\vec{C})\cdot\vec{A}=(\vec{C}\times\vec{A})\cdot\vec{B}\\&=-(\vec{B}\times\vec{A})\cdot\vec{C}=-(\vec{C}\times\vec{B})\cdot\vec{A}=-(\vec{A}\times\vec{C})\cdot\vec{B}\\(\vec{A}\times\vec{B})\cdot\vec{C}&=\vec{A}\cdot(\vec{B}\times\vec{C})\end{aligned}$$

【参见曾题集第四章 4.1】

量子力学中矢量算符定义成：

$$\begin{aligned}\vec{A}&=A_x\vec{e}_x+A_y\vec{e}_y+A_z\vec{e}_z=A_\alpha\vec{e}_\alpha && \text{这是一种写法}\\&=A_x\vec{i}+A_y\vec{j}+A_z\vec{k} && \text{这种写法常见吧}\end{aligned}$$

其中 $\vec{e}_x,\vec{e}_y,\vec{e}_z$ 为 x,y,z 轴方向单位矢量；A_x 等为算符或常量；α 代表 x,y,z 分量之一，表示该项遍及 x,y,z 求和。

设 $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$ 为矢量算符，有：

$$\begin{aligned}\vec{A}\cdot\vec{B}&=A_\alpha B_\alpha=A_xB_x+A_yB_y+A_zB_z\\\vec{A}\times\vec{B}&=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\alpha B_\alpha\vec{e}_\gamma=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\vec{e}_\alpha A_\alpha B_\gamma\\&=A_xB_y\vec{e}_z+A_yB_z\vec{e}_x+A_zB_x\vec{e}_y-A_xB_z\vec{e}_y-A_yB_x\vec{e}_z-A_zB_y\vec{e}_x\\&=A_xB_y\vec{k}+A_yB_z\vec{i}+A_zB_x\vec{j}-A_xB_z\vec{j}-A_yB_x\vec{k}-A_zB_y\vec{i}\end{aligned}$$

其中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 是 Levi-Civita 符号，是一个三阶反对称张量，定义如下：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}&=-\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}=-\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}\\\varepsilon_{123}&=1\end{aligned}$$

式中 $\alpha,\beta,\gamma=(1,2,3)$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 对于任何两个指标对换，要改变正负号。因此，若有两个指标相同，则为 0，例如 $\varepsilon_{112}=\varepsilon_{121}=0$。

【知道这句话就行了！到底啥符号啊，怎么产生的，得查查？】

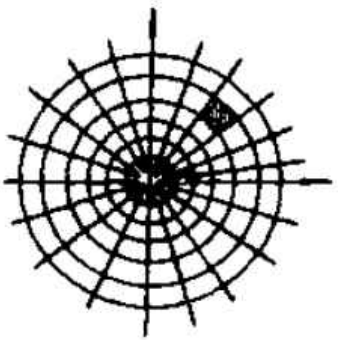
$$\vec{A}\cdot(\vec{B}\times\vec{C})=(\vec{A}\times\vec{B})\cdot\vec{C}$$
$$[\vec{A}\times(\vec{B}\times\vec{C})]_\alpha=\vec{A}\cdot(B_\alpha\vec{C})-(\vec{A}\cdot\vec{B}C_\alpha)$$
$$[(\vec{A}\times\vec{B})\times\vec{C}]_\alpha=\vec{A}\cdot(B_\alpha\vec{C})-A_\alpha(\vec{B}\cdot\vec{C})$$

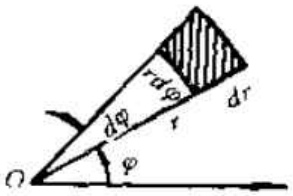
【这个几个不懂诶！】

0.9 坐标系

0.9.1 极坐标系

直角坐标系中表示 P 点 (x,y)，则在极坐标系中表示 (r,θ)，如图：





直角坐标系变换到极坐标系为：

$$\begin{cases}x=r\cos\theta\\y=r\sin\theta\end{cases}$$

于是直角坐标系变换到极坐标系只需将上式代入直角坐标系的表达式中化简就可以了。

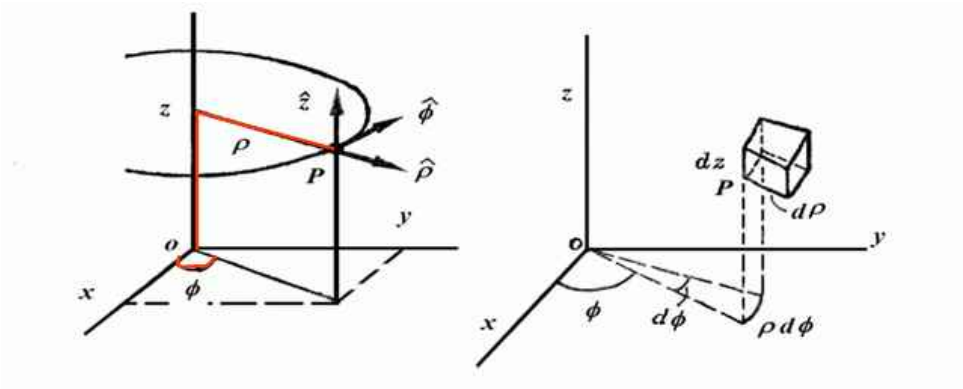
如：将 $x^2+y^2=x$ $\left[(x-\frac{1}{2})^2+y^2=\frac{1}{4}\right]$ 变换到极坐标下，有：

$$r^2\cos^2\theta+r^2\sin^2\theta=r\cos\theta\Longrightarrow r=\cos\theta$$

极坐标系变换到直接坐标系为：

$$\begin{cases}r=\sqrt{x^2+y^2}\\\theta=\arctan\frac{y}{x}\qquad x\neq0\end{cases}$$

0.9.2 柱坐标系



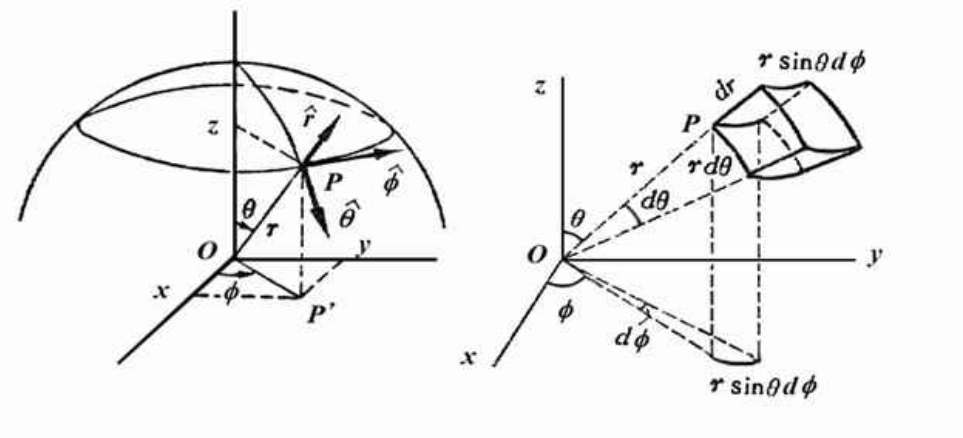
很好理解。在极坐标的基础上往 z 方向上扩充一个 dz 就行了。

$$x=\rho\cos\theta, y=\rho\cos\theta, z=z, r=\sqrt{\rho^2+z^2}$$

$$\int_\Omega f(x,y,z)dV=\int_{\Omega'} f(\rho\cos\theta, r\sin\theta, z)\rho d\rho d\theta dz$$

$$\nabla^2 u=\frac{\partial^2 u}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial u}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 u}{\partial\phi^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

0.9.3 球坐标系



任一点 P 的坐标为：$u1=r, u2=\theta, u3=\varphi$，其中：

- $\boldsymbol{r}$：P 点离坐标原点 O 的距离，变化范围：$0\le r\le\infty$；
- $\boldsymbol{\theta}$：O 与 P 的连线与 z 轴（极轴）正方向的夹角，称为极角，变化范围：$0\le\theta\le\pi$（注意起始位置）；
- $\boldsymbol{\varphi}$：O 与 P' 的连线对 x 轴正方向的夹角，其中 P' 是 P 点在 xy 平面的投影，φ 也称为 P 点的方位角，变化范围：$0\le\varphi\le 2\pi$（也注意起始位置）；

在不同的书中，各变量的表示符号可能不同，所以用时一定要明确定义。

体积元的选取

看图，$d\theta, d\varphi, dr$；近似为立方体，$d\theta$ 对应的边为 $d\theta \cdot r$；$d\varphi$ 对应的边为 $\sin\theta r \cdot d\varphi$，注意这是投影到 xy 平面；dr 对应的边为 dr。

于是有：

$$dV = r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta = r^2 d\cos\theta dr d\varphi$$

立体角

立体角：球坐标面积元与距离平方成反比，$d\Omega = \frac{dS}{r^2}$。

球面积元：$dS = (d\theta \cdot r) \cdot (r\sin\theta \cdot d\varphi) = r^2 d\theta \sin\theta d\varphi$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin\theta d\theta d\varphi$$

球坐标系与直角坐标系的关系

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \theta = \arctan(\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}) \\ \varphi = \arctan(\frac{y}{x}) \end{cases}$$

0.10 哈密顿算子 ∇ 与拉普拉斯算子 $\Delta(\nabla^2)$

哈密顿算子是矢量微分算子，标量和矢量与它作用是不同的。

0.10.1 直角坐标系下

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$$

u 为标量，则：

$$\nabla u = (\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k})u = \frac{\partial u}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial u}{\partial z}\vec{k}$$

$\vec{A}$ 为矢量，$\vec{A} = A_x\vec{i} + A_y\vec{j} + A_z\vec{k}$，则：

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{A} &= (\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}) \cdot (A_x\vec{i} + A_y\vec{j} + A_z\vec{k}) \\ &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \qquad \text{得到一个标量！} \end{aligned}$$

$$\nabla \times \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} = (\frac{A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z})\vec{i} + (\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x})\vec{j} + (\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y})\vec{k}$$

$\nabla u = gradu$，梯度；$\nabla \cdot \vec{A} = div\vec{A}$，散度；$\nabla \times \vec{A} = rot\vec{A}$，旋度。

拉普拉斯算子：

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

0.10.2 球坐标系下

参加季燕江、mit 量子力学书

$$\vec{e}_r = \sin\theta\cos\varphi\vec{i} + \sin\theta\sin\varphi\vec{j} + \cos\theta\vec{k}$$
$$\vec{e}_\theta = \cos\theta\cos\varphi\vec{i} + \cos\theta\sin\varphi\vec{j} - \sin\theta\vec{k}$$
$$\vec{e}_\varphi = -\sin\varphi\vec{i} + \cos\varphi\vec{j}$$
$$\frac{\partial\vec{e}_r}{\partial\theta} = \vec{e}_\theta, \frac{\partial\vec{e}_\theta}{\partial\theta} = -\vec{e}_r, \frac{\partial\vec{e}_\varphi}{\partial\theta} = 0$$
$$\frac{\partial\vec{e}_r}{\partial r} = \frac{\partial\vec{e}_\theta}{\partial r} = \frac{\partial\vec{e}_z}{\partial r} = 0$$
$$\frac{\partial\vec{e}_r}{\partial\varphi} = \sin\theta\vec{e}_\varphi, \frac{\partial\vec{e}_\theta}{\partial\varphi} = \cos\theta\vec{e}_\varphi, \frac{\partial\vec{e}_\varphi}{\partial\varphi} = -\sin\theta\vec{e}_r - \cos\theta\vec{e}_\theta$$

$$\nabla = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

u 为标量，则：

$$\nabla u = \vec{e}_r\frac{\partial u}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial\varphi}$$

$\vec{A}$ 为矢量，则：

$$\nabla\cdot\vec{A} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r^2A_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta A_\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial\varphi}$$

$$\nabla\times\vec{A} = \frac{1}{r^2\sin\theta}\begin{vmatrix}\vec{e}_r & r\vec{e}_\theta & r\sin\theta\vec{e}_\varphi\\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial\theta} & \frac{\partial}{\partial\varphi}\\ A_r & rA_\theta & r\sin\theta A_\varphi\end{vmatrix}$$

拉普拉斯算子：

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

0.10.3 拉普拉斯算子 Δ(∇²) 第一项几种等效表示

$$(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

【证明】

$$\begin{aligned}(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})^2\psi &= (\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})\psi = (\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})(\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r})\\ &= \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r}(\frac{\psi}{r}) + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r^2}\\ &= (\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\psi\end{aligned}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) = \frac{1}{r^2}(2r\frac{\partial}{\partial r} + r^2\frac{\partial}{\partial r^2}) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

只与 ψ 一阶导有关，与 ψ 无关

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\psi + r\frac{\partial\psi}{\partial r}) = \frac{1}{r}(\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial\psi}{\partial r} + r\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}) = \frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\psi$$

$$= (\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\psi$$

【得证】

0.11 与 ∇ 相关的运算

首先认清 $\vec{r}, r$，一个是矢量，一个是标量，在直角坐标下和球坐标下，分别是：

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}, \qquad \vec{r} = r\vec{e}_r + \theta\vec{e}_\theta + \varphi\vec{e}_\varphi \qquad r$$

∇ 又个矢量，故 ∇ 对它们的运算是不同的。

0.12 $\nabla r = \frac{\vec{r}}{r}$

证: 矢量与标量相乘还是矢量！

直角坐标下

$$\begin{aligned}\nabla r &= \frac{\partial\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{\partial y}\vec{j} + \frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{\partial z}\vec{z} \\ &= \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{i} + \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{j} + \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\vec{z} \\ &= \frac{x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{\vec{r}}{r}\end{aligned}$$

球坐标下

$$\nabla r = \vec{e}_r\frac{\partial r}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial r}{\partial\varphi} = \vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r}$$

0.13 $\nabla\cdot\vec{r} = 3$

证：

直角坐标下

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\vec{r} &= (\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k})\cdot(x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k}) \\ &= \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 3\end{aligned}$$

球做下

$$\nabla\cdot\vec{r} = (\vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi})\cdot\vec{r} = ???$$

0.14 与拉普拉斯算子 $\Delta(\nabla^2)$ 相关的运算

0.15 $\nabla^2\frac{1}{r}=0$

$$\nabla^2\frac{1}{r}=0$$

0.15.1 直角坐标下

$$\nabla^2\frac{1}{r}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\frac{1}{r})+\frac{\partial^2}{\partial y^2}(\frac{1}{r})+\frac{\partial^2}{\partial z^2}(\frac{1}{r})$$

令 $u=u(r)=\frac{1}{r},r=r(x,y,z)=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，$r$ 是 x,y,z 的多元函数，而 u 是以 r 为变量的复合函数，就变量 r 来看，$u(r)$ 是 r 的一元函数。在推导过程中经常讲变量省写掉，所以一定要认清函数和函数的变量。

于是，与一元复合函数求导过程一样：

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}$$

这里的 $\frac{\partial u}{\partial r},\frac{\partial r}{\partial x}$ 是整体标记，不上下之商，不要推着推着相互略掉。

对 $\dfrac{\partial u}{\partial r}$ 来说 $u=u(r)$ 的变量就是 r，是一个一元函数求导：

$$\frac{\partial u}{\partial r}=\frac{\partial}{\partial r}(\frac{1}{r})=-\frac{1}{r^2}$$

而对 $\dfrac{\partial r}{\partial x}$ 来说 r 是 x,y,z 的多元函数，即 $r=r(x,y,z)=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，是将 y,z 变量视为常数的偏导：

$$\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}}\cdot 2x=\frac{x}{r}$$

于是，有：

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}=-\frac{1}{r^2}\cdot\frac{x}{r}=-\frac{x}{r^3}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}(-\frac{x}{r^3})=-\frac{r^3-x\frac{\partial}{\partial x}r^3}{r^6}=-\frac{r^3-x\cdot 3r^2\frac{\partial r}{\partial x}}{r^6}=-\frac{1}{r^3}+\frac{3x^2}{r^5}$$

由函数对于自变量的对称性，得：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}=-\frac{1}{r^3}+\frac{3y^2}{r^5}\qquad\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=-\frac{1}{r^3}+\frac{3z^2}{r^5}$$

$$\nabla^2\frac{1}{r}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\frac{1}{r})+\frac{\partial^2}{\partial y^2}(\frac{1}{r})+\frac{\partial^2}{\partial z^2}(\frac{1}{r})=-\frac{3}{r^3}+\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{r^5}=0$$

0.15.2 球坐标下

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

$\frac{1}{r}$ 只是 r 的函数，$\nabla^2\frac{1}{r}$ 的 θ,φ 分量均为 0，即：

$$\nabla^2\frac{1}{r}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})\frac{1}{r}$$

由于

$$(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

有这么多种等效方式，选

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r$$

是方便的，有：

$$\nabla^2\frac{1}{r}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\cdot\frac{1}{r}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}1=0$$

对常数偏导为 0。对于其他等效方式，代入运算，最终也是为 0。

0.16 $\nabla^2 r=\frac{2}{r}$

0.16.1 直角坐标下

0.16.2 球坐标下

由于 r 只是 r，θ,φ 分量为 0，

$$\nabla^2 r=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\cdot r=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r^2=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}2r=\frac{1}{r}\cdot 2=\frac{2}{r}$$

0.17 ∇ 运算的基本公式

0.17.1 梯度运算的基本公式

1. $\nabla C=0$（C 为常数）
2. $\nabla(\alpha u+\beta v)=\alpha\nabla u+\beta\nabla v$（$\alpha,\beta$ 是常数）
3. $\nabla(uv)=u\nabla v+v\nabla u$
4. $\nabla(\frac{u}{v})=\frac{1}{v^2}(v\nabla u-u\nabla v)$
5. $\nabla f(u)=f'(u)\nabla u$

〔跟微分的运算一样，但注意 u,v 为标量。〕

0.17.2 散度运算的基本公式

1. $\nabla\cdot(\alpha\vec{a}+\beta\vec{b})=\alpha\nabla\cdot\vec{a}+\beta\nabla\cdot\vec{b}$
2. $\nabla\cdot(u\vec{a})=\nabla u\cdot\vec{a}+u\nabla\cdot\vec{a}$（$u$ 是数值函数，是标量。）

0.18 二阶常系数齐次线性方程

$$y''+py'+qy=0$$

求解步骤：

（1）写出特征方程，$\lambda^2+p\lambda+q=0$，求出根 λ_1,λ_2；

（2）分析 λ_1,λ_2，然后按以下三种情况得出通解：

①当 λ_1,λ_2 为相异的实根，方程的通解为：$y=C_1e^{\lambda_1 x}+C_2e^{\lambda_2 x}$

②当 $\lambda_1=\lambda_2$ 时，方程的通解为：$y=(C_1+C_2x)e^{\lambda_1 x}$

③当 $\lambda=\alpha\pm ik$ 时，方程的通解为：$y=e^{\alpha x}(C_1\sin kx+C_2\cos kx)$

特别的，当方程为：$y''+qy=0$，即 $\lambda=\pm ik$，则解有三种等价形式，为：

$$\begin{cases} y_1=A\sin kx+B\cos kx \\ y_2=Ce^{ikx}+C'e^{-ikx} \qquad \text{注意与第一种情况区别} \\ y_3=D\sin(kx+\delta) \end{cases}$$

其中 C_1,C_2,A,B,C,C',δ 等均为常数。

三种解的等价性的证明：

（1）将 $\sin kx=\frac{1}{2i}e^{ikx}-\frac{1}{2}e^{-ikx},\cos kx=\frac{1}{2}e^{ikx}+\frac{1}{2i}e^{-ikx}$ 代入 y_1 得：

$$\begin{aligned} y_1&=\frac{A}{2}e^{ikx}-\frac{A}{2}e^{-ikx}+\frac{B}{2i}e^{ikx}+\frac{B}{2i}e^{-ikx} \\ &=(\frac{A}{2}+\frac{B}{2i})e^{ikx}+(\frac{B}{2i}-\frac{A}{2})e^{-ikx} \\ &=Ce^{ikx}+C'e^{-ikx}=y_2 \end{aligned}$$

即 y_1 与 y_2 等价。

（2）

$$\begin{aligned} y_3&=D\sin(kx+\delta)=D\sin kx\cos\delta+D\cos kx\sin\delta \\ &=A\sin kx+B\cos kx=y_1 \end{aligned}$$

即 y_1 与 y_3 等价。

【得证】

Chapter 1

量子力学的背景

1.1 瑞利——金斯黑体辐射公式推导

来自台湾国立交通大学《量子力学导论》视频

黑体：一个能全部吸收投射在它上面的辐射而无反射的物理。(特点就是无反射，注意，自身也是有辐射的。)

黑体辐射的平衡状态：内部发射的能量等于吸收的能量，即等效于无能量的散发。
这时空腔内的电磁波均为驻波，如果不是驻波就会在金属表面振动从而带动原子振动，能量损失。

驻波：1、振动的距离为半波长的整数倍 2、有结点，两头在内壁上

假想黑体，如图：

波阵面在 x，y，z 上（见《光学》P_{91}），有：(注: 波阵面固定，选一个观察方向。在该方向上，两波阵面间的最小距离为空间周期，其倒数即为空频。)

$$\frac{\lambda_x}{2}\cos\alpha=\frac{\lambda}{2}\qquad\frac{\cos\alpha}{\lambda}=\frac{1}{\lambda_x}$$

$$\frac{\lambda_y}{2}\cos\beta=\frac{\lambda}{2}\qquad\frac{\cos\beta}{\lambda}=\frac{1}{\lambda_y}$$

$$\frac{\lambda_z}{2}\cos\gamma=\frac{\lambda}{2}\qquad\frac{\cos\gamma}{\lambda}=\frac{1}{\lambda_z}$$

$$n_x\lambda_x=2a$$

$$n_y\lambda_y=2a$$

$$n_z\lambda_z=2a$$

$$\frac{1}{\lambda^2}=\frac{n_x^2}{(2a)^2}+\frac{n_y^2}{(2a)^2}+\frac{n_z^2}{(2a)^2}$$

$$(\frac{2a}{\lambda})^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$$

最后得：

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}} \qquad n_x，n_y，n_z \text{ 为正整数}$$

黑体辐射能量分布曲线是能量密度（单位体积的能量）与波长或频率的曲线。（见《量子力学教程》周世勋）

我们现在要考虑的是在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 内单位体积的能量是多少或者说黑体腔内能量是多少。根据能量均分定理每个波长分到 **kt** 的能量。 所以现在的问题归结于在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 内有多少个波长或是求波长的个数。

前面我们看到

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}} \qquad n_x，n_y，n_z \text{ 为正整数}$$

由此看出，一组 (n_x, n_y, n_z) 对应着一个波长。
令

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

把这个放到直角坐标系来看。就是求 n 到 n+dn 中有多少个点，即：一个 $\frac{1}{8}$ 球壳内有多少点。
如图：

分析一个立方体，有 8 个点，每个立方体的顶点被 8 个立方体共用，也就是说一个立方体内相当于只有一个点。这样又将数点等效于求体积。即，波个数为：

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 \cdot dn$$

考虑到电磁波是两个互相垂直振动，要乘以 2。于是为：

$$2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 \cdot dn$$

又：

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = \frac{2a}{n} \qquad n = \frac{2a\nu}{c} \qquad dn = \frac{2a}{c} d\nu$$

设 E_ν 为能量密度，则频率 $d\nu$ 内单位体积能量为：

$$E_\nu d\nu = \frac{2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi (\frac{2a\nu}{c})^2 \cdot \frac{2a}{c} d\nu}{a^3} kt = \frac{8\pi}{c^3} kt\nu^3 d\nu$$

【黑体辐射普朗克公式的推导有很多种：但本质上都是求单位体积内能量与频率的关系。也就是求：很小的频率范围内单位体积波的个数及每个波的能量，这就是物理意义！】

1.2 Compton 效应（散射）

【缺图！】
x 射线入射石蜡。
近似：1、在碰前电子速度很小，近似为静止；2、电子在原子中的束缚能相对于 x 射线中的光子能量很小，视为自由电子。

$$\begin{cases} （1）\text{能量守恒：} h\nu + mc^2 - h\nu' = E_e \\ （2）\text{动量守恒：} \vec{p} - \vec{p'} = \vec{p}e \end{cases}$$

利用相对论中能量动量关系公式：$\frac{E_e^2}{c^2}-p_e^2=m^2c^2$，$\frac{(1)^2}{c^2}-(2)^2$，得：

$$\frac{1}{c^2}(h\nu+mc^2-h\nu')^2-(\vec{p}-\vec{p}'=\frac{E_e^2}{c^2}-p_e^2=m^2c^2)$$

对于光子，$p=\frac{h\nu}{c},p'=\frac{h\nu'}{c}$，则：

$$(p-p'+mc)^2-(\vec{p}-\vec{p}')^2=m^2c^2$$

$$(p-p')^2+2(p-p')mc+m^2c^2-(p^2+p'^2-2pp'\cos\theta)=m^2c^2$$

$$(p^2+p'^2-2pp')+2(p-p')mc-(p^2+p'62-2pp'\cos\theta)=0$$

$$-pp'+(p-p')mc+pp'\cos\theta=0$$

$$(-p-mc+p\cos\theta)p'=-pmc$$

$$p'=\frac{pmc}{mc+p(1-\cos\theta)}\qquad\frac{h}{c}\nu'=\frac{\frac{h}{c}\nu}{1+\frac{h\nu}{mc^2}(1-\cos\theta)}$$

解出：

$$\nu'=\frac{\nu}{1+\frac{h\nu}{mc^2}(1-\cos\theta)}$$

利用：$\lambda=\frac{c}{\nu},\lambda'=\frac{c}{\nu'}$，

$$\frac{1}{\nu'}=\frac{1}{\nu}[1+\frac{h\nu}{mc^2}(1-\cos\theta)]$$

$$\lambda'=\lambda+\frac{h}{mc}(1-\cos\theta)$$

令 $\lambda_c=\frac{h}{mc}=2.43\times10^{-2}A$（电子的康普顿波长），则：

$$\lambda'=\lambda+\lambda_c(1-\cos\theta)$$

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\lambda_c(1-\cos\theta)$$

1.3 光量子论及物质波

1.3.1 planck 假设

planck 假设：

对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它，h 为一个普适常量（后来人们称之为 Planck 常量）；即，吸收或发射电磁辐射只能以“量子”方式进行，每个“量子”的能量为：

$$\varepsilon=h\nu$$

< 就是说，量子的能量与其频率成正比。很像计算机世界，我们的世界我想除了时间都是不连续的。时间是连续的吗？>

1.3.2 Einstein 的推广——光量子

光量子：辐射场由光量子组成，每一个光量子的能量与辐射场的频率的关系为：

$$E = h\nu$$

< 可以看出这个能量是总能量，具有的能量 >
根据狭义相对论以及光子以光速 c 运动，有：

$$E = mc^2 = pc$$

$$\Longrightarrow h\nu = pc \Longrightarrow p = \frac{h}{\frac{c}{\nu}}$$

$$\Longrightarrow p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\begin{cases} \text{速度：单位时间内走的长度} \\ \text{频率：单位时间内周期的个数} \end{cases} \Longrightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

1.3.3 de Broglie 的进一步推广——物质波

物质波（matter wave）

$$\begin{cases} \nu = \frac{E}{h} \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{cases} \qquad (k = \frac{2\pi}{\lambda})$$

1.4 玻尔原子模型及索末菲量子化条件

1.4.1 The Bohr Atom

Bohr's postulates

(1)定态假设

Electron in the allowed orbits does not radiate EM radiation.

(2)频率条件

Radiation occurs only when e^- goes from one allowed orbit of energy E_i to another lower energy E_f.The radiated frequency is

$$\nu = \frac{(E_i - E_f)}{h}$$

(3)角动量量子化

Electron can take only certain orbits with angular momentum

$$L = n\hbar = mvr, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

1.4.2 玻尔的氢原子

经典力学结合他的假设。

角动量量子化：

$$L = mvr = n\hbar \Longrightarrow v = n\frac{\hbar}{mr}$$

匀速圆周运动：

$$F = ma(\text{库伦力} = \text{向心力}) \Longrightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Longrightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m}{r}n^2\frac{\hbar^2}{m^2r^2}$$

$$\Longrightarrow r_n = n^2\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2m} = n^2a_0 \qquad (a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2m})$$

a_0 为氢原子最小半径，第一玻尔半径，$a_0 = r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2m} \approx 0.053nm$

转动角动量量子化 (Quantization of angular momentum L) 同时意味了：

1、电子轨道半径的量子化 (Quantization of radius r)

2、能量的量子化 (Quantization of energy)（或“不连续的变化”）

$$\text{总能量} = \text{动能} + \text{势能}$$

$$E_{total} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Longrightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \Longrightarrow E_{total} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} \qquad (r = n^2a_0) \\ &= -\frac{e^4m}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2} \qquad (a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2m}) \\ &= -\frac{E_0}{n^2} \qquad (E_0 = \frac{e^4m}{8\varepsilon_0^2h^2}) \end{aligned}$$

1.4.3 玻尔—索末菲量子化条件

玻尔角动量量子化条件仅适用于圆形轨道，索末菲把玻尔量子化条件：$L = mvr = n\hbar$ 推广为：

$$\oint pdq = nh$$

注意这里是 **h**。其中 p，q 是一对共轭的正则坐标与正则动量，闭合回路积分代表对周期运动积分一个周期，但有时这样做会求出很荒谬的结果。

Chapter 2

薛定谔方程

2.1 概率流守恒

与牛顿方程不同，概率流守恒定律自动地包含在薛定谔方程之中。量子力学中，由于 ψ 的统计解释，$\omega(\vec{r},t)=\psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$ 代表 t 时刻在 $\vec{r}$ 处的概率密度，由薛定谔方程出发，可导出概率流守恒定律。

（1）概率密度随时间的变化率：

$$\frac{\partial\omega(\vec{r},t)}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi$$

（2）由薛定谔方程：$i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U(\vec{r})\psi$

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\dfrac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi+\dfrac{1}{i\hbar}U(\vec{r})\psi\\ \dfrac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\dfrac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*-\dfrac{1}{i\hbar}U(\vec{r})\psi^*\end{cases}$$

（3）代入

$$\begin{cases}\psi^*\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\psi^*\dfrac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi+\psi^*\dfrac{1}{i\hbar}U(\vec{r})\psi\\ \dfrac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi=-\psi\dfrac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*-\dfrac{1}{i\hbar}U(\vec{r})\psi^*\psi\end{cases}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\omega}{\partial t}&=\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)\\&=\frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\end{aligned}$$

（4）令

$$\begin{aligned}\vec{J}&=\frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\\&=\frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)\end{aligned}$$

称为概率流密度。
(5) 于是有：

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

这就是概率流守恒定律。在量子力学中，概率流守恒是波函数统计解释和薛定谔方程的推论。

概率流守恒定律表明：在非相对论量子力学中，一般说来，粒子既不能产生，也不会湮灭。体系的总粒子数守恒。粒子必然会在全空间出现。这是个必然事件，概率为 1。(很好理解！)

2.2 $\int_\infty |\psi(\vec{r})|^2 dx^3$ 与时间无关【曾书的思路】

薛定谔方程为波函数归一化条件：

$$\int_{全空间} |\psi(\vec{r})|^2 dx^3 = 1 \quad (dx^3 = dxdydz)$$

提供了必要的理论基础。

波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 与空间 $\vec{r}$，时间 t 都有关，为什么归一条件对全空间积分就行了，即任一时刻归一条件是相同的？也就是说 $\int_{全空间} |\psi(\vec{r})|^2 dx^3$ 与时间无关？是的。

证明如下：
利用概率流守恒定律有：

$$\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t} d\vec{r} = \frac{d}{dt}\int_V \omega d\vec{r} = -\int_V \nabla \cdot \vec{J} d\vec{r} = -\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

当体积 $V \to \infty$，即拓广到全空间后，对于任何满足平方可积条件的波函数，当 $r \to \infty$ 时，$\psi \to \infty$ 时，$\psi \to \infty$ 至少应比 $r^{-\frac{3}{2}}$ 快，有：(这段没看懂)

$$\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = \frac{i\hbar}{2m}\oint_S (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \cdot d\vec{S} = 0$$

于是有：

$$\frac{d}{dt}\int_\infty \omega d\vec{r} = \frac{d}{dt}\int_\infty |\psi|^2 d\vec{r} = 0$$

即 $\int_\infty \psi^* \psi d\vec{r}$ 是个与 t 无关的常数，从而保证了归一化条件。

2.3 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$ 与时间无关【导论的思路】

注意体会 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$ 与时间无关的物理意义（这里用一维来说）：

波函数的统计解释告诉我们：$|\psi(x,t)|^2$ 是 t 时刻在点 x 找到粒子的概率密度。所以 $|\psi(x,t)|^2$ 的全空间积分必须为 1，即：$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1$。这很好理解，既然粒子存在于空间中，在整个空间找到它的概率当然是 100%，即等于 1，数学表述就是上式了。如果 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = A$，$A$ 是常数，我们可以令 $\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{A}}\psi(x,t)$，因为 ψ 乘以一个常数仍是薛定谔方程的解，这就是归一化过程。总之，$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$ 必须与时间无关，否则波函数统计解释就无意义了。

$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx$ 与时间无关，也就是说如果在 $t=0$ 时刻波函数 ψ 是归一化的，则在之后的时间里都是归一化的。

证明：$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2dx$ 与时间无关。

【证】

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\,dx=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2\,dx$$

等号左边，$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\,dx$ 是仅关于时间 t 的函数（变量 x 被积掉了），所以用全微分 $\frac{d}{dt}$。等号右边，$|\psi(x,t)|^2$ 是关于 x,t 的多元函数，所以用偏微分 $\frac{\partial}{\partial x}$。

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2=\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi$$

由薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi$

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\dfrac{1}{i\hbar}V\psi\\[2ex]\dfrac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}-\dfrac{1}{i\hbar}V\psi^*\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi^*\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=\psi^*\dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\psi^*\dfrac{1}{i\hbar}V\psi\\[2ex]\dfrac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi=-\psi\dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}-\dfrac{1}{i\hbar}V\psi^*\psi\end{cases}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2&=\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}\psi\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\right]\\&=\frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}\psi-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2dx&=\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\right]dx\\&=\frac{d}{dt}\left[\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)\Big|_{-\infty}^{+\infty}\right]\\&=0\end{aligned}$$

像通常的定积分一样，将 $+\infty,-\infty$ 代入，由于 $\psi^*(\pm\infty)=0,\psi(\pm\infty)=0$，这是因为波函数在无限远处为 0，所以 $\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)\Big|_{-\infty}^{+\infty}=0$。这里主要是 $\frac{\partial\psi}{\partial x}$ 有些别扭，但这不影响，也说明下，是指：函数 $\frac{\partial\psi}{\partial x}$ 在 $x=+\infty$ 的值，$\frac{\partial\psi}{\partial x}\Big|_{x=+\infty}$。

2.4 位置的平均值及物理意义

由波函数的平方为找到粒子的概率密度 $\rho=|\psi(x,t)|^2$，找到粒子位置的平均值于是为：

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

$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}x|\psi(x,t)|^2dx$ 的物理意义是：

多次对相同的系统测量得到位置的平均值，而不是对一个系统重复测量的平均值。因为当第一测量之后波函数就塌缩成 δ 的函数了，只要足够快，之后的测量仅仅是重复同样的值。

2.5 动量的平均值

$$\begin{aligned}\frac{d\langle x\rangle}{dt}&=\int_{-\infty}^{+\infty}x\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2dx=\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}x\frac{\partial}{\partial x}(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)dx\\&=\frac{i\hbar}{2m}x(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)\frac{\partial x}{\partial x}dx\\&=-\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)dx=-\frac{i\hbar}{2m}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx-\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi dx\right]\\&=-\frac{i\hbar}{2m}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx-\left(\psi^*\psi\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx\right)\right]\\&=-\frac{i\hbar}{m}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}dx\end{aligned}$$

这里数学主要用的是不常用的分部积分和波函数在无限远处为零 $(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi)\Big|_{-\infty}^{+\infty}=0$。

速度的平均值等于位置平均值的时间导数：

$$\langle v\rangle=\frac{d\langle x\rangle}{dt}$$

动量的平均值则是：

$$\langle p\rangle=m\langle v\rangle=m\frac{d\langle x\rangle}{dt}=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi dx$$

这样，如果已经求到了位置的平均值，再求动量平均值就很方便。

顺着这个思路，还可以继续求 $\frac{d\langle p\rangle}{dt}=\langle-\frac{\partial V}{\partial x}\rangle$。

$$\begin{aligned}\frac{d\langle p\rangle}{dt}&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)dx\\&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\right]dx\\&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\right]dx\qquad\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial t}=\frac{\partial^2\psi}{\partial t\partial x}\end{aligned}$$

由薛定谔方程，有：

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

$$\begin{aligned}\frac{d\langle p\rangle}{dt}&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\left[-\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}+\frac{i}{\hbar}V\psi^*\right]\frac{\partial\psi}{\partial x}+\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{i}{\hbar}V\psi\right]\right\}dx\\&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left(-\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{i}{\hbar}V\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{i\hbar}{2m}\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}-\frac{i}{\hbar}\psi^*\frac{\partial V}{\partial x}\psi-\frac{i}{\hbar}\psi^*V\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)dx\\&=-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}-\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)dx-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)\psi^*\frac{\partial V}{\partial x}\psi dx\end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial^3}{\partial x}dx=\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}dx$$

$$= \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial \psi}{\partial x} dx$$

$$-i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) dx = 0$$

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt} = -i\hbar\left(-\frac{i}{\hbar}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \frac{\partial V}{\partial x} dx = \langle -\frac{\partial V}{\partial x}\rangle$$

这就是恩费斯托（Ehrenfest）定理。关于力学量与时间的更一般的讨论是恩费斯托关系。利用恩费斯托关系 $\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$, 上面的证明可以轻松求得。

2.6 在定态中几率流与时间无关

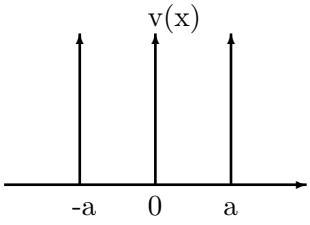
见量子力学笔记 2

Chapter 3

势阱与势垒

3.1 无限深方势阱

3.1.1 一维对称无限深方势阱



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

（1）在阱外（$|x|>a$），粒子不会跑到无限深的阱外，即 $\psi=0$。

（2）在阱内（$|x|<a$），$V(x)=0$，定态薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi=E\psi \qquad \frac{d^2}{dx^2}\psi+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0$$

令 $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$，有：

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

这是标准的二阶常系数齐次线性方程，其解有三种等价的形式：

$$\psi=A\cos kx+B\sin kx$$
$$\psi=Ce^{ikx}+C'e^{-ikx}$$
$$\psi=D\sin(kx+\delta)$$

3.1.1.1 方法一

取第一种形式的解。加入物理的思维，取这种解是比较方便的，从波的观点来看，波要在这个井中运动必然是驻波，而驻波就是正弦波和余弦波的叠加（想想驻波的形状），所以取第一种形式是合适的。

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

1、利用边界条件 $\psi|_{x=a} = 0, \psi|_{x=-a} = 0$（这是处理问题的关键步骤）有：

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

即：

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

A 和 B 不能同时为零，否则 $\psi \equiv 0$，即 ψ 处处为零，物理上无意义，则解为：[1]

$$(i) A = 0, \cos ka = 0 \Longrightarrow ka = n\frac{\pi}{2}, k = \frac{n\pi}{2a}\ (\text{n 为奇数})$$

$$(ii) B = 0, \sin ka = 0 \Longrightarrow ka = n\frac{\pi}{2}, k = \frac{n\pi}{2a}\ (\text{n 为偶数})$$

由 $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ 有：

$$\frac{2mE}{\hbar^2}a^2 = \frac{n^2\pi^2}{4}$$

即体系的能级为：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

2、得到的波函数为：

$$\psi_n = \begin{cases} B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x, \text{n 为奇数}, & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

$$\psi_n = \begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x, \text{n 为偶数数}, & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

两式合并有：

$$\psi_n = \begin{cases} D\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

可以看到这就是前面说的解的第三种形式，将其展开就很明显

$$D\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) = D\cos\frac{n\pi}{2}\sin\frac{n\pi}{2a}x + D\sin\frac{n\pi}{2}\cos\frac{n\pi}{2a}x$$

[1] n 为什么不能是负值和零？

当 $n=$ 奇数，有 $\psi_n = D\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) = D\cos\frac{n\pi}{2a}x$；

当 $n=$ 偶数，有 $\psi_n = D\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) = D\sin\frac{n\pi}{2a}x$；

由此也可以看出，$A=B=D$，归一化可知，确实如此。

3、归一化:

$$\begin{aligned}1 = \int \psi^*\psi d\tau &= \int_{-a}^{a} D^2\sin^2\frac{n\pi}{2a}(x+a)dx \\ &= D^2\int_{-a}^{a}[\frac{1}{2}x - \frac{1}{2}\cos\frac{n\pi}{a}(x+a)]dx \\ &= D^2[\frac{1}{2}x\Big|_{-a}^{a} - \frac{1}{2}\frac{a}{n\pi}\sin\frac{n\pi}{a}(x+a)\Big|_{-a}^{a}] \\ &= D^2 a\end{aligned}$$

$$D = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

（由此看出，同类的归一化系数，有 $A^2\cdot\frac{1}{2}x\Big|_{\text{下限}}^{\text{上限}} = 1$）

4、归一化后的波函数为：

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

3.1.1.2 方法二

取第二种形式的解。看看这种形式的解，e^{ikx} 是个向正方向运动的平面波，e^{-ikx} 是向负方向运动的平面波，这种解的形式在势垒中更为方便。但既然是解，就仍然可以用。

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

1、同样利用边界条件 $\psi|_{x=a}=0, \psi|_{x=-a}=0$ 有：

$$\begin{cases}Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0 \\ Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0\end{cases}$$

第二式乘 e^{ika}，有：

$$A + Be^{ik2a} = 0 \qquad A = -Be^{ik2a}$$

代入第一式有：

$$-Be^{ik3a} + Be^{-ika} = 0$$

两边乘 e^{-ika}，有：

$$\begin{aligned}-e^{ik2a} + e^{-i2ka} &= 0 \\ e^{-ik2a} - e^{ik2a} &= (\cos 2ka - i\sin 2ka) - (\cos 2ka + i\sin 2ka) \\ &= -2i\sin 2ka = 0\end{aligned}$$

即：$2ka = n\pi$ 时，成立；由 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 有：

$$4\frac{2mE}{\hbar^2}a^2 = n^2\pi^2$$

即体系的能级为：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

2、将 $A = -Be^{ik2a}$ 代入波函数中，有：

$$\begin{aligned}
\psi &= -Be^{ik2a}e^{ikx} + Be^{-ikx} \\
&= B(e^{-ikx} - e^{ik2a}e^{ikx}) \\
&= B(e^{-i\frac{n\pi}{2a}x} - e^{in\pi}e^{i\frac{n\pi}{2a}x}) \\
&= Be^{i\frac{n\pi}{2}}(e^{-i\frac{n\pi}{2a}x}e^{-i\frac{n\pi}{2}} - e^{i\frac{n\pi}{2}}e^{i\frac{n\pi}{2a}x}) \\
&= Be^{i\frac{n\pi}{2}}(e^{-i\frac{n\pi}{2a}(x+a)} - e^{i\frac{n\pi}{2a}(x+a)}) \\
&= -\frac{B}{2i}e^{i\frac{n\pi}{2}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) \\
&= c\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)
\end{aligned}$$

归一化后的波函数为：

$$\psi_n = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$$

由此看出取不同解的形式的等效性，由过程可以看出，不同的思路处理问题难易不一样，对于本题，显然取第一种形式的解既直观又好解。

（3）注意这求得的只是波函数分离变量的一部分（实际上是能量本征函数），真正的波函数还应加上当初分离的时间项 $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$（详见定态薛定谔方程的推导）。

一维无限深势阱中粒子的波函数是：

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}$$

（注意这里的 E_n 就是前面求得的能级，具体应用时，应将 $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$ 代进去。）

即：

$$\begin{aligned}
\psi_n(x,t) &= \psi_n(x)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} \\
&= C_1e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}x - E_nt)} + C_2e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{n\pi\hbar}{2a}+E_nt)}
\end{aligned}$$

可以看出，$\psi_n(x,t)$ 是由两个沿相反方向传播的平面波叠加而成的驻波。

3.1.1.3 方法三

取第三种形式的解：$\psi = D\sin(kx+\delta)$

利用边界条件 $\psi(-a) = 0$，有：

$$D\sin(-ak+\delta) = 0, \quad -ak+\delta = i\pi, \quad i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots \qquad \delta = ak + i\pi, i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$$

利用边界条件 $\psi(a) = 0$，有：

$$D\sin(ak+\delta) = 0, \quad ak+\delta = j\pi, \quad j = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$$

将 $\delta = ak + i\pi, i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$ 代入上试，有：

$$ak + ak + i\pi = j\pi, \quad k = \frac{j-i}{2a}\pi \qquad i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots \qquad j = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$$

令 $n=j-i,\quad n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$，又 $k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$，则 $n=1,2,3\cdots$，$k=\frac{n}{2a}\pi$，$\delta=\frac{n}{2}\pi+i\pi$，有：

$$\psi=D\sin(\frac{n}{2a}\pi x+\frac{n}{2}+i\pi)=D\sin(\frac{n}{2a}\pi x+\frac{n}{2})\cos i\pi+D\cos(\frac{n}{2a}\pi x+\frac{n}{2})\sin i\pi=D'\sin(\frac{n}{2a}\pi x+\frac{n}{2})$$

即：

$$\psi=D'\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)\qquad n=1,2,3\cdots$$

由上述过程，利用边界条件时，可以直接令 $i=0$ 来的方便一些，重新表述如下：

利用边界条件 $\psi(-a)=0$，有：

$$D\sin(-ak+\delta)=0,\qquad -ak+\delta=0\qquad \delta=ak$$

则 $\psi=D\sin(kx+ak)$，利用边界条件 $\psi(a)=0$，有：

$$D\sin(ak+ak)=0\qquad ak+ak=n\pi,\quad n=0,\pm1,\pm2,\pm3\cdots\qquad k=\frac{n\pi}{2a}$$

因为 $k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$，则 $n=1,2,3\cdots$，有：

$$\psi=D\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)\qquad n=1,2,3\cdots$$

3.1.1.4 基本讨论

1、体系能量最低的态称为基态，高一级的就是第一激发态。在本势阱中，$n=1$ 为基态；$n=2$ 为第一激发态；$n=3$ 为第二激发态；$n=4$ 为第三激发态；依此类推。

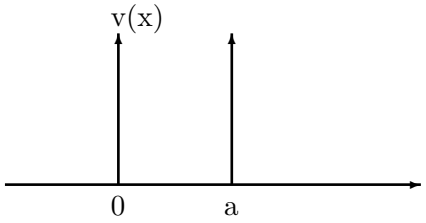
2、当 n 为偶数时，$\psi_n(-x)=-\psi_n(x)$，$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}x$ 是奇函数，称波函数具有奇宇称。当 n 为奇函数是，$\psi_n(-x)=\psi_n(x)$，$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\cos\frac{n\pi}{2a}x$ 是偶函数，称波函数具有偶宇称。可以证明，在一维情况下，只有在势场满足 $U(x)=U(-x)$，是 x 的偶函数时，波函数才具有确定的宇称。【没证过！】

3、$n=1$ 时，基态波函数在整个 $|x|<a$ 区间中无零点。这种零点亦称为节点。基态波函数无节点。当 n=2 时，$\psi_2(x=0)=0$，第一激发态在 $|x|<a$ 的区间中有一个节点，余类推。可以证明，ψ_n 有 $(n-1)$ 个节点。

3.1.1.5 讨论：粒子处于基态的动量分布

见《指导》3.4，曾书 p68 练习 5

3.1.2 非对称一维无限深方势阱



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

解：

（1）在势阱外 $\psi = 0$

（2）在势阱内（$0 < x < a$），薛定谔方程为：

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

令 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$，则解可表示为：

$$\psi(x) = A\sin(kx + \delta) \qquad A, \delta \text{ 为常数}$$

（注意这种形式解的巧妙之处，因为解个方程的人知道 $\delta = 0$，所以很方便）

由边界条件，连续性（波函数要：连续，有限，单值），有：

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 & \Longrightarrow A\sin\delta = 0 \quad \longrightarrow \delta = 0, A \neq 0 \text{（否则无意义）} \\ \psi(a) = 0 & \Longrightarrow \sin ka = 0 \quad \longrightarrow ka = n\pi, n = 1, 2, 3, \cdots \end{cases}$$

有：

$$E = E_n = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$\psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi x}{a}$$

归一化：$1 = A^2\frac{1}{2}x\Big|_0^a$，有

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

3.1.2.1 讨论一：计算坐标，动量的期望值 $\bar{x}, \bar{p}$

详见《指导》3.3

3.1.2.2 讨论二：计算坐标，动量的涨落 $\Delta x, \Delta y$

详见《指导》3.3

3.1.3 二维无限深方势阱

设粒子限制在二维无限深方势阱中运动，

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a, 0 < y < b \\ \infty & \text{其他地方} \end{cases}$$

求粒子能量允许值和相应的波函数。[2]

解：

（1）在势外，由于无限高位势，粒子限制在势阱中运动，$\psi(x, y) = 0$。

（2）在势里 $0 < x < a, 0 < y < b$ 的定态薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x, y) = E\psi(x, y)$$

[2] 曾书 p66 练习 1

使用分离变量法，令 $\psi(x,y)=\psi(x)\psi(y)$，有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x)\psi(y)=E\psi(x)\psi(y)$$

即：

$$-\psi(y)\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x)-\psi(x)\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(y)=E\psi(x)\psi(y)$$

两边除以 $\psi(x)\psi(y)$，有：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}=E$$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}$ 与 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}$ 无关，只有常数差，令 $E=E_1+E_2$，有：

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}=E_1\\-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}=E_2\end{cases}$$

即：

$$\begin{cases}\psi''(x)+\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi(x)=0\\\psi''(y)+\frac{2mE_2}{\hbar^2}\psi(y)=0\end{cases}$$

令 $k_1^2=\frac{2mE_1}{\hbar^2}, k_2^2\frac{2mE_2}{\hbar^2}\psi(y)$，有：

$$\begin{cases}\psi''(x)+k_1^2\psi(x)=0 \quad 0<x<a\\\psi''(y)+k_2^2\psi(y)=0 \quad 0<y<b\end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases}k_1a=n_1\pi, \quad k_1=\frac{n_1\pi}{a}\Longrightarrow E_1=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad n_1=1,2,3\cdots\\k_2b=n_2\pi, \quad k_2=\frac{n_2\pi}{b}\Longrightarrow E_2=\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2} \quad n_2=1,2,3\cdots\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi x}{a} \quad n_1=1,2,3\cdots\\\psi(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi y}{b} \quad n_2=1,2,3\cdots\end{cases}$$

即：

$$E_{n_1,n_2}=E_1+E_2=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}(\frac{n_1^2}{a}+\frac{n_2^2}{b})$$

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y)=\frac{2}{\sqrt{ab}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}$$

$$0<x<a,0<y<b \quad n_1=1,2,3,\cdots \quad n_2=1,2,3,\cdots\text{（它们彼此无关）}$$

3.1.3.1 当 $a=b$ 时，能级的简并度

此时，能量本征值为：

$$E_{n_1,n_2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2)$$

可见简并度取决于 $n_1^2+n_2^2=\frac{2ma^2}{\pi^2\hbar^2}E$ 的解 (n_1,n_2) 的个数。

3.1.3.2 个人见解

从物理来看：

a、x 与 y 无关联，彼此独立；

b、在 x 维度上，x' 点的概率：$\psi(x')=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi x'}{a}$；

c、此时，在 y 维度上，y' 的概率：$\psi(y')=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi y'}{b}$；

d、（可以想象在 xy 平面有一个十字叉叉样）于是在 (x',y') 的概率：$\psi(x',y')=\sqrt{\frac{4}{ab}}\sin\frac{n_1\pi x'}{a}\sin\frac{n_2\pi y'}{b}$；

e、所以说对于二维、三维方无限深阱，直接用对应的一维情况相乘就是了！

3.1.4 三维无限深方阱

设粒子限制在长方体匣子中运动，即：

$$V(x,y,z)\begin{cases}0, & 0<x<a,0<y<b,0<z<c\\ \infty & \text{其余区域}\end{cases}$$

求粒子的能量本征值和本征波函数。[3]

解：

（1）在长方体外 $\psi(x,y,z)=0$

（2）在长方体内定态薛定谔方程为：

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

同上分离变量，有：

$$E=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}+\frac{n_3^2\pi^2\hbar^2}{2mc^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\Big(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\Big)$$

$$\begin{aligned}\psi(x,y,z)&=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_3\pi z}{c}\\&=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sin\frac{n_3\pi z}{c}\end{aligned}$$

$$n_1,n_2,n_3=1,2,3\cdots\qquad\text{（它们彼此无关）}$$

3.1.4.1 当 a=b=c 时，能级简并度

此时能量本征值为：

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

简并度取决于 $n_1^2+n_2^2+n_3^2=\frac{2ma^2}{\pi^2\hbar^2}E$ 的整数解 (n_1,n_2,n_3) 的个数。

例如：

基态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=3, E=\frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(111)$ 无简并；

第一激发态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=6, E=\frac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(211),(121),(112)$ 为三重简并；

第二激发态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=9, E=\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(221),(122),(212)$ 为三重简并；

[3] 曾书 p67 练习 2

3.1.5 一维、二维、三维无限深方势阱态密度的讨论

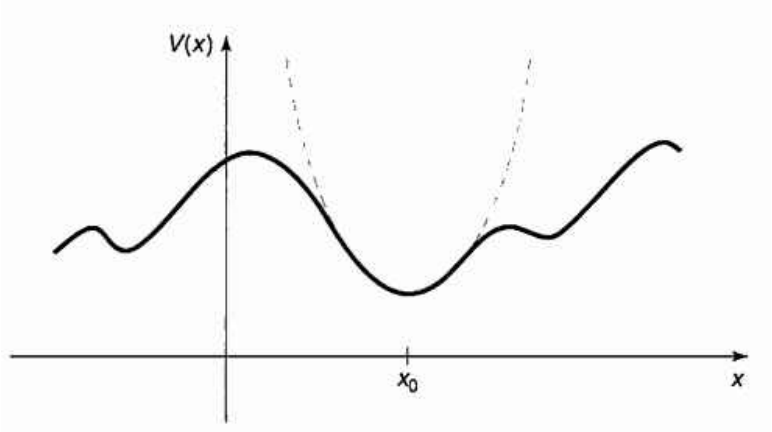
详见曾书 p67 练习 3

3.2 有限深一维对称方势阱

略！看书！

3.3 一维谐振子

3.3.1 谐振子的重要性



在 x_0 处泰勒展开：

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \cdots$$

$V(x_0)$ 为常数，增加一个常数不改变波函数形式，已证。$V'(x_0) = 0, V''(x_0) > 0$，因为在 x_0 点，$V(x_0)$ 是最小值。于是有：

$$V(x) \approx \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2$$

只要振幅足够小，任何震动都可以近似为简谐振动。

3.3.2 代数解法

- algebraic method？？什么是 algebraic method？
- 什么是事实？什么是推论？什么是引入？先不要被其名字或物理意义困扰，现在能做的是？明确用途。
- 管你叫什么名字，目的只有一个: 求谐振子的本征值与本征函数
- 不要被这些晕人的名字扰晕

定态薛定谔方程：$[\frac{\hat{p}^2}{2m}+V]\psi=E\psi$

谐振子的势能：$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$

谐振子的哈密顿量：$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2=\frac{1}{2m}[\hat{p}^2+(m\omega x)^2]$

【体会下】$\nu^2+\mu^2=(\nu+i\mu)(\nu-i\mu)$，令：

$$\begin{cases}\hat{a}_-=\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega\hat{x}+i\hat{p})\\ \hat{a}_+=\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega\hat{x}-i\hat{p})\end{cases}\Longrightarrow\begin{cases}\hat{x}=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_++\hat{a}_-)\\ \hat{p}=i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}_+-\hat{a}_-)\end{cases}$$

【注】升降算符中，凭空凑进了 $\hbar\omega$。？？？？$\hat{a}_-$ 与 $\hat{a}_+$ 的对易关系：

$$[\hat{a}_-,\hat{a}_+]=1$$

证明：

$$\begin{aligned}[\hat{a}_-,\hat{a}_+]&=(\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}})^2[m\omega\hat{x}+i\hat{p},m\omega\hat{x}-i\hat{p}]\\&=\frac{1}{2\hbar m\omega}\{[m\omega\hat{x},m\omega\hat{x}-i\hat{p}]+[i\hat{p},m\omega\hat{x}-i\hat{p}]\}\\&=\frac{1}{2\hbar m\omega}\{m^2\omega^2[\hat{x},\hat{x}]-im\omega[\hat{x},\hat{p}]+im\omega[\hat{p},\hat{x}]-i^2[\hat{p},\hat{p}]\}\\&=\frac{1}{2\hbar m\omega}\cdot(-2im\omega)\cdot i\hbar=1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{1}{2m}[\hat{p}^2+(m\omega\hat{x})^2]\\&=\frac{1}{2m}\{-\frac{\hbar m\omega}{2}(\hat{a}_+-\hat{a}_-)^2+m^2\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}(\hat{a}_++\hat{a}_-)^2\}\\&=\frac{\hbar\omega}{4}[(\hat{a}_+^2+\hat{a}_-^2+\hat{a}_+\hat{a}_-+\hat{a}_-\hat{a}_+)-(\hat{a}_+^2+\hat{a}_-^2-\hat{a}_+\hat{a}_--\hat{a}_-\hat{a}_+)]\\&=\frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}_+\hat{a}_-+\hat{a}_-\hat{a}_+)\end{aligned}$$

由$[\hat{a}_-,\hat{a}_+]=\hat{a}_-\hat{a}_+-\hat{a}_+\hat{a}_+=1$，有：$\hat{a}_-\hat{a}_+=1+\hat{a}_+\hat{a}_-$，即：

$$\hat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}(2\hat{a}_+\hat{a}_-+1)=\hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_-+\frac{1}{2})$$

令 $\hat{N}=\hat{a}_+\hat{a}_-$，有：$\hat{H}=\hbar\omega(\hat{N}+\frac{1}{2})$。设 $|n\rangle$ 为 $\hat{N}$ 的本征态（波函数）[4]，相应的本征值为 n，即 $\hat{N}|n\rangle=n|n\rangle$；则 $\hat{H}$ 的本征态（波函数）也为 $|n\rangle$（势增加减少一个常数不改变波函数），$\hat{H}|n\rangle=\hbar\omega(\hat{N}\frac{1}{2})|n\rangle=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle$，相应的本征值为 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$。也就是说，求出 $\hat{N}$ 的波函数、本征

[4]这样的假设太牵强了，不自然。当初是怎么想到代数方法的，有没有论文在？

值，也就求出了 $\hat{H}$ 的波函数、本征值。

$$\begin{cases} \hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \\ [\hat{N},\hat{a}_-] = [\hat{a}_+\hat{a}_-,\hat{a}_-] = \hat{a}_+[\hat{a}_-,\hat{a}_-] + [\hat{a}_+,\hat{a}_-]\hat{a}_- = -\hat{a}_- \\ [\hat{N},\hat{a}_-]|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle \\ [\hat{N},\hat{a}_-]|n\rangle = \hat{N}\hat{a}_-|n\rangle - \hat{a}\hat{N}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}_-|n\rangle - n\hat{a}_-|n\rangle \end{cases}$$

$$\Longrightarrow \hat{N}\hat{a}_-|n\rangle = (n-1)\hat{a}_-|n\rangle$$

即：$\hat{a}_-|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态，相应的本征值为 $n-1$；有：

$$\hat{a}_-|n\rangle = 0$$

同理：

$$[\hat{N},\hat{a}_+] = [\hat{a}_+\hat{a}_-,\hat{a}_+] = \hat{a}_+[\hat{a}_-,\hat{a}_+] = \hat{a}_+$$

$$(\hat{N}\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{N})|n\rangle = \hat{a}_+|n\rangle \Longrightarrow \hat{N}\hat{a}_+|n\rangle = (n+1)\hat{a}_+|n\rangle$$

即：$\hat{a}_+|n\rangle$ 也是 $\hat{N}$ 的本征态，相应的本征值为 $n+1$；有：

$$|n\rangle = A_n(\hat{a}_+)^n|0\rangle$$

3.3.2.1 归一化

设基态波函数 $|0\rangle$ 已经归一化，即：$\langle 0|0\rangle = 1$。

- 本征值 $n=0$，本征态 $|0\rangle$;
- 本征值 $n=1$，本征态 $|1\rangle = A\hat{a}_+|0\rangle$;
  归一化：

  $$\langle 1| = (A\hat{a}_+|0\rangle)^* = A\langle 0|\hat{a}_-$$
  $$\langle 1|1\rangle = A^2\langle 0|\hat{a}_-\hat{a}_+|0\rangle = 1$$
  由 $[\hat{a}_-,\hat{a}_+] = \hat{a}_-\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{a}_+ = 1, \hat{N} = \hat{a}_+\hat{a}_-$ 有：
  $$\langle 0|\hat{a}_-\hat{a}_+|0\rangle = \langle 0|\hat{a}_+\hat{a}_- + 1|0\rangle = \langle 0|\hat{N}|0\rangle + \langle 0|0\rangle = 1; \langle 0|\hat{N}|0\rangle = 0, \langle 0|0\rangle = 1$$
  $$A = 1, |1\rangle = \hat{a}_+|0\rangle$$

- 本征值 $n=2, |2\rangle = A\hat{a}^\dagger|1\rangle$;
  归一化：

  $$\langle 2\rangle = A^2\langle 1|\hat{a}_-\hat{a}_+|1\rangle = A^2\langle 1|\hat{N}+1|1\rangle = 2A^2 = 1 \Longrightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
  $$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}_+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}_+\frac{1}{\sqrt{1}}\hat{a}_+|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_+)^2|0\rangle$$

- 本征值 $n=3$，本征态 $|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{a}_+|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{a}_+\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{a}_+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{1}}(\hat{a}_+)^3|0\rangle$

- 本征值 $n=n$，本征态 $|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}_+|n-1\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}_+)^n|0\rangle$

$$
\begin{aligned}
&|n\rangle=A\hat{a}_+|n-1\rangle\\
&A^2\langle n-1|\hat{a}_-\hat{a}_+|n-1\rangle=A^2\langle n-1|\hat{N}+1|n-1\rangle\\
&=A^2[\langle n-1|\hat{N}|n-1\rangle+\langle n-1|n-1\rangle]\\
&=A^2[(n-1)+1]=A^2n=1\\
&A=\frac{1}{\sqrt{n}}\\
&|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}_+|n-1\rangle\Longrightarrow\hat{a}_+|n\rangle=\sqrt{n+1}|n+1\rangle
\end{aligned}
$$

这个式子挺重要的。

3.3.2.2 求基态波函数进而求所有波函数

（1）坐标表象下

$$\hat{a}_-\psi_0=0$$

$$\hat{a}_-=\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(i\hat{p}+m\omega x)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\hbar\frac{d}{dx}+m\omega x)\psi_0=0$$

即：

$$\frac{d\psi_0}{dx}+\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0=0$$

分离变量，有：

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0}=-\frac{m\omega}{\hbar}xdx$$

积分：

$$\int\frac{d\psi_0}{\psi_0}=-\frac{m\omega}{\hbar}\int xdx\Longrightarrow\ln\psi_0=-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2+c$$

即：

$$\psi_0(x)=Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

归一化：

$$1=|A|^2\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}dx=|A|^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}\qquad\int_0^\infty e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$A=(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}$$

$$\psi_0(x)=(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\qquad E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}_+)^n\psi_0$$

（2）动量表象下

$$\hat{a}_-\psi_0 = 0$$

坐标表象下 $\hat{a}_-$ 算符：

$$\langle x|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega x - \hbar\frac{d}{dx})\langle x|$$

动量表象下 $\hat{a}_-$ 算符：

$$\langle p|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega i\hbar\frac{d}{dp} + ip)\langle p|$$

$$\langle p|\hat{a}_-|0\rangle = 0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega i\hbar\frac{d}{dp} + ip)\langle p|0\rangle = 0$$

这时 $\langle p|0\rangle$ 是一体的，表示动量表象下 $|0\rangle$ 的波函数。

$$m\omega\hbar\frac{d\langle p|0\rangle}{dp} + p\langle p|0\rangle = 0$$

$$\frac{d\langle p|0\rangle}{\langle p|0\rangle} = -\frac{1}{m\omega\hbar}pdp$$

$$\ln\langle p|0\rangle = -\frac{1}{2m\omega\hbar}p^2 + C$$

$$\langle p|0\rangle = e^{-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}}e^C = Ae^{-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}}$$

归一化：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\langle p|0\rangle|^2dp = 1 \qquad \int_0^{\infty}e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$A^2\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{p^2}{m\omega\hbar}}dp = A^2\cdot 2\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{m\omega\hbar}}} = A^2\sqrt{m\omega\hbar\pi} = 1$$

$$A = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}}$$

$$\langle p|0\rangle = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}}e^{-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}}$$

【理解多重要，理解对同类题是一劳永逸的；理解需要长期反复的探索；表达自己的观点对理解很重要】

（3）由坐标表象变换到动量表象来对动量表象下求解进行验证

$$\langle p|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\langle p|x\rangle\langle x|0\rangle dx$$

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \qquad \langle x|0\rangle = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

$$\langle p|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}e^{-\frac{ip}{\hbar}x}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2-\frac{ip}{\hbar}x}dx$$

由广义 Gauss 积分公式：

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\lambda x^2-\theta x}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}e^{\frac{\theta^2}{4\lambda}} \qquad \lambda,\theta\in C, Re\lambda > 0$$

$$\langle p|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m\omega}}e^{-\frac{p^2}{\hbar^2}\cdot\frac{2\hbar}{4m\omega}} = \frac{1}{(m\omega\hbar\pi)^{\frac{1}{4}}}e^{-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}}$$

3.3.3 解析的方法

【analytic method？？】

3.3.3.1 Hamilton 量

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

3.3.3.2 定态 Schrodinger 方程（能量本征方程）

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\Big)\psi(x) = E\psi(x)$$

即：

$$\frac{2}{\hbar\omega}\cdot\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2}{\hbar\omega}\cdot(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)\psi(x) = 0$$

$$\frac{\hbar}{m\omega}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + (\frac{2E}{\hbar\omega} - \frac{m\omega}{\hbar}x^2)\psi(x) = 0$$

令

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \qquad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

有

$$\frac{1}{\alpha^2}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi(x) = 0$$

引入无量纲变量：$\xi = \alpha x$，$\xi^2 = \alpha^2 x^2$ 则

$$d\xi = \alpha dx, \quad d\xi^2 = d(\alpha^2 x^2) = \alpha^2 dx^2$$

则方程改写为：

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

（1）ψ 在 $\xi \to \pm\infty$ 时的渐近行为：

当 $|\xi|$ 很大时，λ 与 ξ^2 相比可以略去，即：在 $\xi \to \pm\infty$ 时，方程改写为：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2\psi$$

解为：？？？？怎么解的？？？？？？？？？

$$\psi \sim e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}$$

是方程 $\xi \to \pm\infty$ 时的渐进解。

根据波函数有限性

$$\psi \sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

3.3.3.3 能量本征值

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

3.3.3.4 波函数（本征函数）

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(ax)$$

其中

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}$$

$$\xi = \alpha x \qquad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

波函数的性质：

$$\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$$

n 为奇，则本征函数为奇；n 为偶，则本征函数为偶。
相应最低级的几个谐振子波函数为：

$$\begin{cases} \psi_0(x) = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \\ \psi_1(x) = (\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}} \alpha x e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \end{cases}$$

3.3.4 基本讨论

1、谐振子能量量子化，$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega = h\nu$，与普郎克假设一致；
2、基态能不为 0，$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$，称为零点能；
用不确定原理说明：

$$\overline{x} = 0, \overline{p} = 0(\text{怎么知道？}) \begin{cases} \overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - (\overline{x})^2 = \overline{x^2} \\ \overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - (\overline{p})^2 = \overline{p^2} \end{cases}$$

由不确定关系：$\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{1}{4}\hbar^2 \Longrightarrow \overline{x^2}\cdot\overline{p^2} \geq \frac{1}{4}\hbar^2 \Longrightarrow \overline{x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}$ 有：

$$\begin{aligned} \overline{H} &= \overline{\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2} = \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2} \\ &\geq \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}} \\ &\geq 2\sqrt{\frac{\overline{p^2}}{2m}\cdot\frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}} \qquad a^2+b^2 \geq 2ab \\ &= 2\sqrt{\frac{\omega^2\hbar^2}{16}} = \frac{1}{2}\hbar\omega \end{aligned}$$

即不确定原理要求最小能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$。
3、略！！

3.3.5 一维谐振子在基态 $\psi_0(x) = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}})^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$

见量子力学笔记 2

3.3.5.1 势能的平均值

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle x^2\rangle$$

见量子力学笔记 2

3.3.5.2 动能的平均值

$$\langle T\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m}$$

见量子力学笔记 2

3.3.5.3 动量的概率分布

见量子力学笔记 2

3.3.5.4 一维谐振子处在第一激发态时概率最大位置

见量子力学笔记 2

3.3.5.5 动量表象中角动量 l_x 的矩阵元

见量子力学笔记 2

3.3.5.6 动量表象中角动量 l_x^2 的矩阵元

见量子力学笔记 2

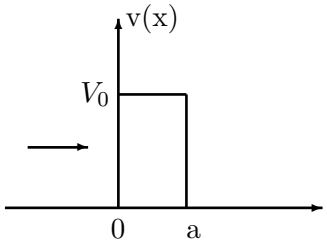
3.3.5.7 谐振子哈密顿量在动量表象中的矩阵元

见量子力学笔记 2

3.4 三维谐振子

3.5 一维散射（势垒贯穿）

设具有一定能量 E 的粒子沿 x 轴正方向射向势垒



对于这类问题, 我们最关心的是，一堆粒子打过去，有多少反射了，多少透射了。就是要求得反射系数和透射系数，反射系数就是粒子反射的个数与总入射个数的比值，也就是反射的概率，也就是反射流密度比上入射流密度。又根据粒子数守恒，透射系数就是一减去反射系数。

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

（1）在势垒外，能量本征方程为：

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

令 $k^2=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$，有：

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

它的两个线性无关的解可取为：

$$\psi\propto e^{\pm ikx}$$

由于势垒的存在，在 $x<0$ 区域中，既有入射波 $\phi_{incident}=Ae^{ikx}$，也有反射波 $\phi_{reflected}=e^{-ikx}$；在 $x>a$ 区域中则只有透射波 $\phi_{transmitted}=e^{ikx}$;

注意在本问题中，$x<0$ 的 k_1 与 $x>a$ 的 k_2 相同 $k_1=k_2=k$，有时候两边势是不相同的，即 $k_1\neq k_2$，为了更普遍的表示这类情况，这里将两边的 $\mathbf{k}$ 区别表示来，在后面取相等。

即：

$$\psi(x)=\begin{cases}e^{ik_1x}+Re^{-ik_1x} & x<0\\ Se^{ik_2x} & x>a\end{cases}$$

上式中 $\psi_{in}=Ae^{ik_1x}$ 表示入射波，入射波的波幅任意地取为 $A=1$，只是为了方便（这对于反射和透射系数无影响），入射粒子流密度为：

$$\begin{aligned}J&=\frac{i\hbar}{2m}(\psi_{in}\nabla\psi_{in}^*-\psi_{in}^*\nabla\psi_{in})\\&=\frac{i\hbar}{2m}(|A|^2e^{ik_1x}\frac{d}{dx}e^{-ik_1x}-|A|^2e^{-ik_1x}\frac{d}{dx}e^{ik_1x})\\&=\frac{i\hbar}{2m}|A|^2\cdot-2ik_1\\&=|A|^2\frac{\hbar k_1}{m}\propto|A|^2k_1\end{aligned}$$

取 A=1，有：$J=\dfrac{\hbar k_1}{m}=\dfrac{p}{m}=v$

取绝对值的平方是因为系数可能是虚数！！

式中 Re^{-ik_1x} 和 Se^{ik_2x} 分别表示入射波和透射波，相应的反射流密度 J_R 和透射流密度 J_S 分别为：

$$J_R=|R|^2\frac{\hbar k_1}{m}\qquad J_S=|S|^2\frac{\hbar k_2}{m}$$

所以：

$$\text{反射系数}=\frac{J_R}{J}=|R|^2$$

$$\text{透射系数}=\frac{J_s}{J}=|S|^2\frac{k_2}{k_1}$$ 这是要相当注意的，

对于透射系数用 1− 反射系数得了！做题务必记住这两个！

对于本问题，$k_1=k_2=k$ 所以:透射系数 $=\dfrac{J_s}{J}=|S|^2$。

要具体求得系数，则是利用边界条件及波函数的连续性。

（2）在势垒内部，暂略！！

Chapter 4

对易关系

4.1 对易式

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

对易式的性质

对易式满足的代数恒等式：

$$[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$$

$$[\hat{A},\hat{A}] = 0$$

$$[\hat{A},c] = 0 \qquad \text{(c 为常数)}$$

$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$$

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = \hat{A}[\hat{B},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$$

$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]] + [\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]] + [\hat{C}[\hat{A},\hat{B}]] = 0 \qquad \text{Jacobi 恒等式}$$

另，设 $\vec{A}$、$\vec{B}$ 为矢量算符，F 为标量算符，有：

$$[F,\vec{A}\bullet\vec{B}] = F\vec{A}\bullet\vec{B} - \vec{A}\bullet\vec{B}F$$

$$[F,\vec{A}\times\vec{B}] = [F,\vec{A}]\times\vec{B} + \vec{A}\times[F,\vec{B}]$$

最后两个恒等式的证明：[1]

(1)

$$[F,\vec{A}\bullet\vec{B}] = F\vec{A}\bullet\vec{B} - \vec{A}\bullet\vec{B}F$$

$$[F,\vec{A}]\bullet\vec{B} = F\vec{A}\bullet\vec{B} - \vec{A}F\bullet\vec{B}$$

$$\vec{A}\bullet[F,\vec{B}] = \vec{A}\bullet F\vec{B} - \vec{A}\bullet\vec{B}F$$

即：

$$[F,\vec{A}\bullet\vec{B}] = [F,\vec{A}]\bullet\vec{B} + \vec{A}\bullet[F,\vec{B}]$$

[1] 曾题 p77,4.2

(2) 同理

【得证】

【特别说明及注意】

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}$$
$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

这两个式子在碰到矢量的情况下，不能随便拆分后乱算，最好避免提出矢量。这将在位力定理的证明和自旋总角动量守恒量的证明那有明显的体会。

例如（1）：

$$[\vec{r}, p^2] = \vec{p}[\vec{r}, \vec{p}] + [\vec{r}, \vec{p}]\vec{p}$$

这个将 $[\vec{r}, \vec{p}] = 3i\hbar$ 直接代入会产生错误。

例如（2）：

$$[\vec{l}, \vec{s}\cdot\vec{l}] = \vec{s}[\vec{l}, \vec{l}] + [\vec{l}, \vec{s}]\vec{l}$$

这样的拆分不是说不对【错了，性质里没有这项】，但将 $[\vec{l}, \vec{l}] = **, [\vec{l}, \vec{s}] = **$ 代入算，则是不对的。我想出错的来源是点乘的问题，目前体会到这！应该是点乘、叉乘，不符合结合律。这两个问题具体怎么算的，到相应的章节看就知道了。

4.2 基本对易式 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$

力学量都是坐标和动量的函数，利用坐标和动量间的对易关系可以得出其他力学量之间的对易关系。所以坐标和动量的对易式被称为基本对易式吧。

坐标算符和动量算符的对易关系：

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

其中 $\hat{x}_\alpha(\alpha = 1,2,3) \equiv (x, y, z), \hat{p}_\beta(\beta = 1,2,3) \equiv (\hat{p_x}, \hat{p_y}, \hat{p_z})$

很明显的看出，x 和 p_x 是有关系的，所以它们不对易；x 和 p_y, p_z 没有关系，所以它们是对易的。其他类似。经验表明涉及 $r, x, y, z, p_x, p_y, p_z$ 的对易关系证明都要借助 ψ。没涉及的也不是没有 ψ，其实蕴含其中，用的都是 ψ 的偏导，所以可以不用 ψ。

【证明】

(1)

$$[x, p_x] = xp_x - p_x x = i\hbar$$
$$p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$$
$$[x, p_x]\psi = xp_x\psi - p_x x\psi$$
$$xp_x\psi = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$$
$$p_x x\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar(\psi + x\frac{\partial}{\partial x}\psi)$$
$$(xp_x - p_x x)\psi = i\hbar\psi$$

(2)

$$[x, p_y] = xp_y - p_y x = 0$$

$$p_y = -ih\frac{\partial}{\partial y}$$

$$[x, p_y]\psi = xp_y\psi - p_yx\psi$$

$$xp_y\psi = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial y}\psi$$

$$p_yx\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}(x\psi) = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial y}\psi$$

$$(xp_y - p_yx)\psi = 0$$

【得证】

4.3 坐标算符和动量算符的一些对易关系

“∇”作用于函数，可以当成“微分”算符一样来用！这里的证明在很多参考书上都有，但是很多都写的不清楚，我这里写清楚些。要牢记的是算符是类似于微分符号之类的东西，是要对波函数作用才有用。证明的时候，不要忘了后面有个波函数。

4.3.1 动量算符与位置函数的对易关系

4.3.1.1 一维：$[p_x, f(x)] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}$

动量分量算符 $\hat{p}_x$ 与位置函数 $f(x)$ 的对易关系[2]：

$$[\hat{p}_x, f(x)] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}$$

证：

$$[\hat{p}_x, f(x)]\psi = \hat{p}_xf(x)\psi - f(x)\hat{p}_x\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(f(x)\psi) + i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi$$
$$= -i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}\psi - i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi + i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi = -i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}\psi$$

4.3.1.2 三维：$[\vec{p}, F] = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{r}} = -i\hbar\nabla F$

动量算符 $\hat{\vec{p}}$ 与由 $\hat{\vec{r}}$、$\hat{\vec{p}}$ 构成的标量算符 $\hat{F} = F(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ 的对易关系：

$$[\vec{p}, F] = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{r}} = -i\hbar\nabla F$$

证：〔注意：矢量乘标量还是得到矢量。〕

思路一:

$$[\vec{p}, F] = \vec{p}F - F\vec{p} = (p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k})F - F(p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k})$$
$$= p_xF\vec{i} + p_yF\vec{j} + p_zF\vec{k} - Fp_x\vec{i} - Fp_y\vec{j} - Fp_z\vec{k}$$
$$= (p_xF - Fp_x)\vec{i} + (p_yF - Fp_y)\vec{j} + (p_zF - Fp_z)\vec{k}$$
$$= -i\hbar(\frac{\partial F}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial F}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial F}{\partial z}\vec{k}) = -i\hbar\nabla F = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{r}}$$

[2]这个关系很实用，要熟悉

思路二:

$$\begin{aligned}[\vec{p},F]&=[p_x\vec{i}+p_y\vec{j}+p_z\vec{k},F]\\&=[p_x\vec{i},F]+[p_y\vec{j},F]+[p_z\vec{k},F]\qquad[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]\\&=[p_x,F]\vec{i}+[p_y,F]\vec{j}+[p_z,F]\vec{k}\qquad[\hat{A},c]=0\qquad(\text{c 为常数})\\&=-i\hbar(\frac{\partial F}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial F}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial F}{\partial z}\vec{k})=-i\hbar\frac{\partial F}{\partial\vec{r}}=-i\hbar\nabla F\end{aligned}$$

4.3.1.3 实例：$[\vec{p},V(\vec{r})]=-i\hbar\nabla V(\vec{r})$

证：

$$\begin{aligned}[\vec{p},V(\vec{r})]\psi&=\vec{p}V(\vec{r})\psi-V(\vec{r})\vec{p}\psi=-i\hbar\nabla[V(\vec{r})\psi]+i\hbar V(\vec{r})\nabla\psi\\&=-i\hbar\psi\nabla V(\vec{r})\psi-i\hbar V(\vec{r})\nabla\psi++i\hbar V(\vec{r})\nabla\psi=-i\hbar\psi\nabla V(\vec{r})\psi\end{aligned}$$

即: $[\vec{p},V(\vec{r})]=-i\hbar\nabla V(\vec{r})$

4.3.1.4 实例：$[\vec{r}\cdot\vec{p},V(\vec{r})]=-i\hbar\vec{r}\cdot(\nabla V)$

证：

$$\begin{aligned}[\vec{r}\cdot\vec{p},V(\vec{r})]&=\vec{r}[\vec{p},V(\vec{r})]+[\vec{r},V(\vec{r})]\vec{p}\\&=\vec{r}[\vec{p},V(\vec{r})]?????\\[\vec{r}\cdot\vec{p},V(\vec{r})]&=-i\hbar\vec{r}\cdot(\nabla V)\end{aligned}$$

不能这样拆。用分量的形式。没有都是矢量的对易性质。

【得证】

4.3.2 $[p_x^2,f(x)]=-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x$

动量分量的平方算符 $\hat{p}_x$ 与位置函数 $f(x)$ 的对易关系：

$$[p_x^2,f(x)]=-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x$$

【证明】

思路一：

$$\begin{aligned}[p_x^2,f(x)]\psi&=p_x^2f(x)\psi-f(x)p_x^2\psi=-\hbar^2\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}(f\psi)+\hbar^2f\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\\&=-\hbar^2\frac{\partial}{\partial x}(\psi\frac{\partial f}{\partial x}+f\frac{\partial\psi}{\partial x})+\hbar^2f\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\\&=-\hbar^2(\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\psi\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}+f\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2})+\hbar^2f\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\\&=-\hbar^2\psi\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-2\hbar^2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}\\&=[-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})]\psi=(-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x)\psi\end{aligned}$$

思路二:

$$[p_x^2,f(x)]\psi=p_x^2f(x)\psi-f(x)p_x^2\psi=[p_xp_x,f(x)]\psi$$

$$
\begin{aligned}
&= p_x[p_x, f(x)]\psi + [p_x, f(x)]\psi \qquad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\
&= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(-i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}\psi) - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi \qquad \text{（利用第一个关系）} \\
&= -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + (-i\hbar)^2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}\psi - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi \\
&= -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi \\
&= (-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x)\psi
\end{aligned}
$$

【得证】

这里所谓的思路一、思路二是提供比较，显然用对易关系远比定义来的方便些。

4.3.3 $[\vec{r}, F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{p}}$

[3]位置算符 $\hat{\vec{r}}$ 与由 $\hat{\vec{r}}$、$\hat{\vec{p}}$ 构成的标量算符 $\hat{F} = F(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ 的对易关系：

$$[\vec{r}, F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{p}}$$

将 x 写成 p 表象的形式 $x = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$，同理有：

$$[\vec{r}, F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial \vec{p}}$$

4.3.4 $[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar\vec{p}$

4.3.5 $[\vec{r}\cdot\vec{p}, p^2] = 2i\hbar p^2$

特别地，在证明位力定理和恩菲斯特定理时将用到：

$$[\vec{r}, p^2] = 2i\hbar\vec{p} \qquad [\vec{r}\cdot\vec{p}, p^2] = 2i\hbar p^2$$

【证明】

$$
\begin{aligned}
[\vec{r}, p^2] &= [\vec{r}, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] \\
&= [\vec{r}, p_x^2] + [\vec{r}, p_y^2] + [\vec{r}, p_z^2] \\
&= [x, p_x^2]\vec{i} + [y, p_y^2]\vec{j} + [z, p_z^2]\vec{k} \\
&= p_x[x, p_x]\vec{i} + [x, p_x]p_x\vec{i} + p_y[y, p_y]\vec{j} + [y, p_y]p_y\vec{j} \\
&\quad + p_z[z, p_z]\vec{k} + [z, p_z]p_z\vec{k} \\
&= 2i\hbar p_x\vec{i} + 2i\hbar p_y\vec{j} + 2i\hbar p_z\vec{k} \\
&= 2i\hbar\vec{p}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\text{或者另一拆分：}[\vec{r}, p^2] &= [xi + yj + zk, p^2] \\
&= [x, p^2]\vec{i} + [y, p^2]\vec{j} + [z, p^2]\vec{k} \\
&= 2i\hbar p_x\vec{i} + 2i\hbar p_y\vec{j} + 2i\hbar p_z\vec{k} \\
&= 2i\hbar\vec{p}
\end{aligned}
$$

$$\text{又或者：}[\vec{r}, p^2] = \vec{p}[\vec{r}, \vec{p}] + [\vec{r}, \vec{p}]\vec{p}$$

[3]曾题 p77，4.3 部分

$$
\begin{aligned}
&= i\hbar\vec{p} + i\hbar\vec{p} \\
&= 2i\hbar\vec{p} \\
\vec{p}[\vec{r},\vec{p}] &= (p_x i + p_y j + p_z k)([\vec{r},p_x]i + [\vec{r},p_y]j + [\vec{r},p_z]k) \\
&= p_x[\vec{r},p_x] + p_y[\vec{r},p_y] + p_z[\vec{r},p_z] \\
&= i\hbar p_x\vec{i} + i\hbar p_y\vec{j} + i\hbar p_z\vec{k} \\
&= i\hbar\vec{p} \\
[\vec{r},p_x] &= [x,p_x]\vec{i} + [y,p_x]\vec{j} + [z,p_x]\vec{k} \\
&= i\hbar\vec{i} \\
[\vec{r}\cdot\vec{p},p^2] &= \vec{r}[\vec{p},p^2] + [\vec{r},p^2]\vec{p} \\
&= [\vec{r},p^2]\vec{p} \\
&= 2i\hbar\vec{p}\cdot\vec{p} \\
&= 2i\hbar p^2
\end{aligned}
$$

注意 $\vec{p}[\vec{r},\vec{p}]$ 不能直接代入 $[\vec{r},\vec{p}] = 3i\hbar$，这是点乘，具体我还是不是很清楚，这里就要注意了，后面的自旋的 S，S^2 也要注意！！

【得证】

4.3.6 $[\vec{p},\frac{1}{r}] = i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}$

证：

$$
\begin{aligned}
&[\vec{p},\frac{1}{r}]\psi = \vec{p}\frac{1}{r}\psi - \frac{1}{r}\vec{p}\psi \\
&\vec{p}\frac{1}{r}\psi = -i\hbar\nabla(\frac{1}{r}\psi) = -i\hbar(-\frac{1}{r^2}\psi + \frac{1}{r}\nabla\psi) = i\hbar\frac{1}{r^2}\psi - i\hbar\frac{1}{r}\nabla\psi \\
&\frac{1}{r}\vec{p}\psi = -i\hbar\frac{1}{r}\nabla\psi \\
&[\vec{p},\frac{1}{r}]\psi = i\hbar\frac{1}{r^2}\psi = i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}\psi \\
&[\vec{p},\frac{1}{r}] = i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}
\end{aligned}
$$

4.3.7 $[p^2,r^2] = -\hbar^2(6 + 4r\frac{\partial}{\partial r})$

证：

思路一：

$$
\begin{aligned}
&[p^2,r^2] = [\vec{p}\cdot\vec{p},r^2] = \vec{p}\cdot[\vec{p},r^2] + [\vec{p},r^2]\cdot\vec{p} \\
&[\vec{p},r^2] = -i\hbar\nabla r^2 = -2i\hbar\vec{r} \qquad \text{利用}[\vec{p},F] = -i\hbar\nabla F \\
&[p^2,r^2] = -2i\hbar(\vec{p}\cdot\vec{r} + \vec{r}\cdot\vec{p}) \\
&\vec{p}\cdot\vec{r}\psi = -i\hbar\nabla\cdot(\vec{r}\psi) = -i\hbar(\psi\nabla\cdot\vec{r} + \vec{r}\cdot\nabla\psi) = -i\hbar(3\psi + r\frac{\partial\psi}{\partial r}) \\
&\vec{r}\cdot\vec{p}\psi = -i\hbar\vec{r}\cdot\nabla\psi = -i\hbar r\frac{\partial\psi}{\partial r} \\
&[p^2,r^2] = -2i\hbar(-3i\hbar - 2i\hbar r\frac{\partial}{\partial r}) = -\hbar^2(6 + 4r\frac{\partial}{\partial r})
\end{aligned}
$$

其中 $\nabla r^2 = 2\vec{r}$，证：

直角坐标下：

$$\nabla r^2 = \frac{\partial u}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial u}{\partial z}\vec{k} = 2x\vec{i} + 2y\vec{j} + 2z\vec{k} = 2\vec{r}$$

其中： $u = r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

球坐标下：

$$\nabla r^2 = \vec{e}_r\frac{\partial u}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial u}{\partial \varphi} = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r}r^2 = 2r\vec{e}_r = 2\vec{r}$$

其中： $u = r^2$

思路二：

$$[p^2, r^2] = p^2r^2 - r^2p^2$$

$$\begin{aligned}
p^2r^2\psi &= -\hbar^2\nabla^2(r^2\psi) = -\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^2\psi) + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\psi) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial^2\varphi^2}\right] \\
&= -\hbar^2\left[\frac{\partial}{\partial r}(2r\psi + r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \frac{2}{r}(2r\psi + r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial^2\varphi^2}\right] \\
&= -\hbar^2\left[2\psi + 2r\frac{\partial\psi}{\partial r} + 2r\frac{\partial\psi}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + 4\psi + 2r\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial^2\varphi^2}\right] \\
&= -\hbar^2\left[6\psi + 6r\frac{\partial\psi}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial^2\varphi^2}\right] \\
r^2p^2\psi &= -\hbar^2r^2(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial\psi}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial\psi}{\partial^2\varphi^2}) \\
&= -\hbar^2(2r\frac{\partial\psi}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial(r^2\psi)}{\partial^2\varphi^2}) \\
p^2r^2\psi - r^2\psi^2\psi &= -\hbar^2(6\psi + 4r\frac{\partial\psi}{\partial r}) = -\hbar^2(6 + 4r\frac{\partial}{\partial r})\psi
\end{aligned}$$

$$[p^2, r^2] = -\hbar^2(6 + 4r\frac{\partial}{\partial r})$$

4.3.8 $[p^2, \frac{1}{r}] = 2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}$

证：

$$\begin{aligned}
&[p^2, \frac{1}{r}] = \vec{p}\cdot[\vec{p}, \frac{1}{r}] + [\vec{p}, \frac{1}{r}]\cdot\vec{p} = i\hbar\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r^3} + i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}\cdot\vec{p} \\
&\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r^3}\psi = -i\hbar\nabla\cdot(\frac{\psi}{r^3}\vec{r}) = -i\hbar(\nabla\frac{\psi}{r^3}\cdot\vec{r} + \frac{\psi}{r^3}\nabla\cdot\vec{r}) \\
&\nabla\frac{\psi}{r^3} = \frac{r^3\nabla\psi - \psi\nabla r^3}{r^6} = \frac{r^3\nabla\psi - 3\psi r^2\nabla r}{r^6} = \frac{r^3\nabla\psi - 3\psi r^2\frac{\vec{r}}{r}}{r^6} \\
&\nabla\frac{\psi}{r^3}\cdot\vec{r} = \frac{r^4\frac{\partial\psi}{\partial r} - 3\psi r^3}{r^6} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{3}{r^3}\psi \\
&\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r^3}\psi = -i\hbar(\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{3}{r^3}\psi + \frac{3}{r^3}\psi) = -i\hbar\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} \\
&i\hbar\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r^3}\psi = \hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} \\
&i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}\cdot\vec{p}\psi = \hbar^2\frac{1}{r^3}r\frac{\partial\psi}{\partial r} = \hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r} \\
&[p^2, \frac{1}{r}] = 2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}
\end{aligned}$$

其中

$$[\vec{p},\frac{1}{r}]=-i\hbar\nabla\frac{1}{r}=i\hbar\frac{1}{r^2}\nabla r=i\hbar\frac{\vec{r}}{r^3}\qquad \text{用到：}[\vec{p},F]=-i\hbar\nabla F,\quad \nabla r=\frac{\vec{r}}{r}$$

4.3.9 $[p^2,\frac{\vec{r}}{r}]=2\hbar^2(\frac{\vec{r}}{r^3}+\frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\nabla)$

证：

思路一：

$$[p^2,\frac{\vec{r}}{r}]=\frac{1}{r}[p^2,\vec{r}]+[p^2,\frac{1}{r}]\vec{r}\qquad \text{由：}[\vec{r},p^2]=2i\hbar\vec{p},\quad \frac{1}{r}[p^2,\vec{r}]=2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r},\text{有：}$$
$$\frac{1}{r}[p^2,\vec{r}]\psi=-2i\hbar\frac{1}{r}\vec{p}\psi+-2\hbar^2\frac{1}{r}\nabla\psi$$
$$[p^2,\frac{1}{r}]\vec{r}\psi=2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\vec{r}\psi=2\hbar^2\frac{1}{r^2}(\vec{e}_r+\vec{r}\frac{\partial\psi}{\partial r})=-2\hbar^2\frac{\vec{r}}{r^3}+2\hbar^2\frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r}$$
$$[p^2,\frac{\vec{r}}{r}]\psi=2\hbar^2(\frac{\vec{r}}{r^3}+\frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\nabla)\psi$$

思路二：

$$[p^2,\frac{\vec{r}}{r}]=[p^2,\vec{r}]\frac{1}{r}+\vec{r}[p^2,\frac{1}{r}]\qquad \text{由：}[\vec{r},p^2]=2i\hbar\vec{p},\quad \frac{1}{r}[p^2,\vec{r}]=2\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r},\text{有：}$$
$$[p^2,\vec{r}]\frac{1}{r}\psi=-2\hbar^2\nabla(\frac{\psi}{r})=-2\hbar^2\frac{r\nabla\psi-\psi\nabla r}{r^2}=2\hbar^2(\frac{\vec{r}}{r^3}\psi-\frac{1}{r}\nabla\psi)$$
$$\vec{r}[p^2,\frac{1}{r}]\psi=2\hbar^2\frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\psi$$
$$[p^2,\frac{\vec{r}}{r}]\psi=2\hbar^2(\frac{\vec{r}}{r^3}+\frac{\vec{r}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\nabla)\psi$$

4.4 角动量算符

4.4.1 角动量算符直接坐标下表示

粒子的角动量算符定义如下：

$$\hat{\vec{l}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}$$

即：

$$\vec{r}=x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k}\qquad \hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla=p_x\vec{i}+p_y\vec{j}+p_z\vec{z}=-i\hbar(\frac{\partial}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial}{\partial z}\vec{k})$$
$$\hat{l}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}=(x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k})\times(p_x\vec{i}+p_y\vec{j}+p_z\vec{k})=xp_y\vec{k}-xp_z\vec{j}-yp_x\vec{k}+yp_z\vec{i}+zp_x\vec{j}-zp_y\vec{i}$$
$$=(yp_z-zp_y)\vec{i}+(zp_x-xp_z)\vec{j}+(xp_y-yp_x)\vec{k}$$

$$\begin{cases}\hat{l}_x=yp_z-zp_y=-i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})\\ \hat{l}_y=zp_x-xp_z=-i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})\\ \hat{l}_z=xp_y-yp_x=-i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x})\end{cases}$$

记忆方法：位置动量顺序不变，x,y,z 轮换

4.4.2 角动量算符球坐标下的表示

角动量各分量算符 l_x, l_y, l_z 与角动量平方算符 $\hat{l^2}$ 的球坐标 (r, θ, φ) 表示如下：

$$\begin{cases} \hat{l}_x = i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{l}_y = i\hbar(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

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

哈密顿算子（矢量）：

$$\nabla = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

拉普拉斯算子 (标量)：

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

4.4.3 角动量算符对易式

表示算符的帽子ˆ太烦了，省去不写。自己留心是算符就是了。

4.4.3.1 $[\hat{l}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{x}_\gamma$

[4] 角动量的各分量算符 l_x, l_y, l_z 与位置各分量 x, y, z 的对易关系：

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

其中 (x, y, z) 记为 (x_1, x_2, x_3)，(l_x, l_y, l_z) 记为 (l_1, l_2, l_3)

【证明】

$$[l_x, x] = [yp_z - zp_y, x] = [yp_z, x] - [zp_y, x] = y[p_z, x] + [y, x]p_z - z[p_y, x] - [z, x]p_y = 0$$

$$[l_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = [yp_z, y] - [zp_y, y] = y[p_z, y] + [y, y]p_z - z[p_y, y] - [z, y]p_y = i\hbar z$$

同理有：

$$[\hat{l_x}, x] = 0 \qquad [\hat{l_x}, y] = i\hbar z \qquad [\hat{l_x}, z] = -i\hbar y$$

$$[\hat{l_y}, x] = -i\hbar z \qquad [\hat{l_y}, y] = 0 \qquad [\hat{l_y}, z] = i\hbar x$$

$$[\hat{l_z}, x] = i\hbar y \qquad [\hat{l_x}, y] = -i\hbar x \qquad [\hat{l_z}, z] = 0$$

【得证】

4.4.3.2 $[\hat{l}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{p}_\gamma$

角动量各分量算符 l_x, l_y, l_z 与动量各分量 p_x, p_y, p_z 的对易关系：

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

【证明】

$$[l_x, p_x] = [yp_z - zp_y, p_x] = [yp_z, p_x] - [zp_y, p_x] = y[p_z, p_x] + [y, p_x]p_z - z[p_y, p_x] - [z, p_x]p_y = 0$$

[4]最初是没用到对易式的性质来证的，只是全部拆开，利用对易可以交换。这样证不直观也繁杂。但体现了我的学习历程，确实走了不少弯路。舍不得删，隐藏在源代码中。

$$[l_x,p_y]=[yp_z-zp_y,p_y]=[yp_z,p_y]-[zp_y,p_y]=y[p_z,p_y]+[y,p_y]p_z-z[p_y,p_y]-[z,p_y]p_y=i\hbar p_z$$

其他同理。

【得证】

4.4.3.3 $[\hat{l}_\alpha,\hat{l}_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{l}_\gamma$

角动量各分量算符 l_x,l_y,l_z 彼此的对易关系，这是角动量基本的对易式：

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

【证明】

$$\begin{aligned}&[l_x,l_x]=0\\&[l_x,l_y]=[l_x,zp_x-xp_z]=[l_x,zp_x]-[l_x,xp_z]=z[l_x,p_x]+[l_x,z]p_x-x[l_x,p_z]-[l_x,x]p_z\\&\quad=-i\hbar yp_x+i\hbar xp_y=i\hbar l_z\end{aligned}$$

同理有：

$$[\hat{l}_x,\hat{l}_y]=i\hbar\hat{l}_z\qquad[\hat{l}_y,\hat{l}_z]=i\hbar\hat{l}_x\qquad[\hat{l}_z,\hat{l}_x]=i\hbar\hat{l}_y$$

$$[\hat{l}_x,\hat{l}_x]=[\hat{l}_y,\hat{l}_y]=[\hat{l}_z,\hat{l}_z]=0$$

【看看这里，又一次体现出轮换的性质，为什么呢？】

【得证】

又可以表示为：

$$\vec{l}\times\vec{l}=i\hbar\vec{l}$$

【证明】

$$\begin{aligned}&\vec{l}\times\vec{l}=(l_x\vec{i}+l_y\vec{j}+\vec{l}_z\vec{k})\times(l_x\vec{i}+l_y\vec{j}+l_z\vec{k})=l_xl_y\vec{k}-l_xl_y\vec{j}-l_yl_x\vec{k}+l_yl_z\vec{i}+l_zl_x\vec{j}-l_zl_y\vec{i}\\&\quad=(l_yl_z-l_zl_y)\vec{i}+(l_zl_y-l_xl_z)\vec{j}+(l_xl_y-l_yl_x)\vec{k}=i\hbar l_x\vec{i}+i\hbar l_y\vec{j}+i\hbar l_z\vec{k}=i\hbar\vec{l}\end{aligned}$$

【得证】

4.4.3.4 $[l_\alpha,r^2]=0$

角动量的各分量算符 l_x,l_y,l_z 与位置平方 $\vec{r}^2$ 的对易关系：

$$[l_\alpha,r^2]=0$$

【证明】

$$\begin{aligned}&[l_x,r^2]=[l_x,x^2+y^2+z^2]=[l_x,x^2]+[l_x,y^2]+[l_x,z^2]\\&[l_x,x^2]=x[l_x,x]+[l_x,x]x=0\\&[l_x,y^2]=y[l_x,y]+[l_x,y]y=i\hbar z+i\hbar zy=2i\hbar yz\\&[l_x,z^2]=z[l_x,z]+[l_x,z]z=-i\hbar zy-i\hbar yz=-2i\hbar yz\\&[l_x,r^2]=0\end{aligned}$$

同理：

$$[l_y,r^2]=0\qquad[l_z,r^2]=0$$

4.4.3.5 $[l_\alpha, p^2] = 0$

动量的各分量算符 l_x, l_y, l_z 与角动量平方 $\vec{p}^2$ 的对易关系：

$$[l_\alpha, p^2] = 0$$

这为后来证明在中心力场中粒子的 $\vec{l}$ 为守恒量打下基础。

【证明】

$$\begin{aligned}
&[l_x, p^2] = [l_x, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = [l_x, p_x^2] + [l_x, p_y^2] + [l_x, p_z^2] \\
&[l_x, p_x^2] = p_x[l_x, p_x] + [l_x, p_x]p_x = 0 \\
&[l_x, p_y^2] = p_y[l_x, p_y] + [l_x, p_y]p_y = i\hbar p_y p_z + i\hbar p_z p_y = 2i\hbar p_y p_z \\
&[l_x, p_z^2] = p_z[l_x, p_z] + [l_x, p_z]p_z = -i\hbar p_z p_y - i\hbar p_y p_z = -2i\hbar p_y p_z \\
&[l_x, p^2] = 0
\end{aligned}$$

同理：

$$[l_y, p^2] = 0 \qquad [l_z, p^2] = 0$$

发现没有，跟 $[l_\alpha, r^2] = 0$ 证明形式上相同。

4.4.3.6 $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2] = 0 \qquad (\alpha = x, y, z)$

角动量各分量分量算符 l_x, l_y, l_z 与角动量平方算符 $\hat{l^2}$ 的对易关系：

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2] = 0 \qquad (\alpha = x, y, z)$$

$$\begin{aligned}
&[l_x, l^2] = [l_x, l_x^2 + l_y^2 + l_z^2] = [l_x, l_x^2] + [l_x, l_y^2] + [l_x, l_z^2] \\
&[l_x, l_x^2] = 0 \\
&[l_x, l_y^2] = l_y[l_x, l_y] + [l_x, l_y]l_y = i\hbar l_y l_z + i\hbar l_z l_y \\
&[l_x, l_z^2] = l_z[l_x, l_z] + [l_x, l_z]l_z = -i\hbar l_z l_y - i\hbar l_y l_z \\
&[l_x, l^2] = 0
\end{aligned}$$

同理：

$$[l_y, l^2] = 0 \qquad [l_z, l^2] = 0$$

总结一下：

$$[l_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar x_\gamma \qquad [l_\alpha, r^2] = 0$$

$$[l_\alpha, p_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar p_\gamma \qquad [l_\alpha, p^2] = 0$$

$$[l_\alpha, l_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar l_\gamma \qquad [l_\alpha, l^2] = 0$$

4.5 对易关系合集

这些对易关系，其实都是在一些推导中产生的，这里算是单独拿出来。一些书，只是把其当成练习，却不指出出处。先入为主，让人莫名奇妙。所谓的练习，都是相关理论中的片段，提取出来而已。如果了解了出处和用处，对理解岂不很好？

4.5.1 $[F,\vec{l}]=i\hbar\vec{r}\times\frac{\partial F}{\partial\vec{r}}-i\hbar\frac{\partial F}{\partial\vec{p}}\times\vec{p}$

[5]$\vec{l}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}$ 为轨道角动量算符，$\hat{F}=F(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})$ 为由 $\hat{\vec{r}}$、$\hat{\vec{p}}$ 构成的标量算符。有：

$$[F,\vec{l}]=i\hbar\vec{r}\times\frac{\partial F}{\partial\vec{r}}-i\hbar\frac{\partial F}{\partial\vec{p}}\times\vec{p}$$

证：

$$[F,\vec{l}]=[F,\vec{r}\times\vec{p}]=[F,\vec{r}]\times\vec{p}+\vec{r}\times[F,\vec{p}]=-i\hbar\frac{\partial F}{\partial\vec{p}}\times\vec{p}+i\hbar\vec{r}\times\frac{\partial F}{\partial\vec{r}}$$

4.5.2 $[\vec{l},V(r)]=0$

[6]在证明中心力场中电子的总角动量 $\vec{J}$ 为守恒量时用到

$$[\vec{l},V(r)]=0$$

$v(r)$ 是径向坐标 r 的函数。

【证明】

由角动量平方算符球坐标形式

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

可以看出 $\vec{l}$ 中没有关于 r 的变量。$\vec{l}$ 算符只依赖于角变量 (θ,φ)，所以 $[\vec{l},v(r)]=0$。

【得证】

4.5.3 $\hat{T}=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{\vec{l}^2}{2mr^2}$

[7]为中心力场做重要铺垫，动能算符球坐标下的表示：

$$\hat{T}=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{\vec{l}^2}{2mr^2}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\vec{l}^2}{2mr^2}$$

其中

$$\hat{p_r}=-i\hbar(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})$$

证：证明也很简单，球坐标下，展开就知道了。

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

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})-\frac{\hbar^2}{2mr^2}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2})=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{\vec{l}^2}{2mr^2}$$

7、[8]设算符 A 和 B 与它们的对易式 [A,B] 都对易，证明

$$[A,B^n]=nB^{n-1}[A,B]$$

$$[A^n,B]=nA^{n-1}[A,B]$$

所以说思想境界的高低，决定了处理问题水平的高低，这种高低是层次上的高低，是真正的差距。对于对易关系的证明也正式由展开死算阶段上升到，利用对易式满足的代数恒等式处理问题。对于一些问题以前那个思路太复杂了。所以锻炼与学习，学的就是处理问题的思路。这跟对知识的理解与本质把握分不开吧。有了这两条主线，我想任何这类问题都能轻松解决吧。

[5]曾题 p77,4.3
[6]曾书 p126 练习 6
[7]曾书 p126 练习 7
[8]曾书 p149，4.4

证：（1）对易恒等式：$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$

$$\begin{aligned}[A,B^n] &= [A,BB^{n-1}]\\ &= B[A,B^{n-1}]+[A,B]B^{n-1}\\ &= B[A,BB^{n-2}]+[A,B]B^{n-1}\\ &= B^2[A,B^{n-2}]+B[A,B]B^{n-2}+[A,B]B^{n-1}\\ &= B^{n-1}[A,B]+B^{n-2}[A,B]B+\cdots+[A,B]B^{n-1} \quad （\text{n 个}）\end{aligned}$$

由 B 与 [A,B] 对易，有：

$$\begin{aligned}[A,B^n] &= B^{n-1}[A,B]+B^{n-1}[A,B]+\cdots+B^{n-1}[A,B] \quad （\text{n 个}）\\ &= nB^{n-1}[A,B]\end{aligned}$$

（2）

同理。

【得证】

Chapter 5

本征函数

5.1 动量 $\hat{p}$ 本征态

5.1.1 动量 x 分量 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征函数

5.1.1.1 位置表象下

本征函数：

$$\psi_{p'_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}}$$

本征值：

$$p'_x$$

若粒子位置不受限制，p'_x 可以取任何实数值 $(-\infty < p'_x < +\infty)$，是连续变化的。

$$\hat{\vec{p}}\psi = \vec{p}\psi$$

5.1.2 坐标表象下

$$-i\hbar\nabla\psi_p(\vec{r}) = \vec{p}\psi_p(\vec{r})$$

其中 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$，$\psi_p(\vec{r})$ 为本征值为 $\vec{p}$ 的本征函数，$\vec{p}$ 为本征值，是实数。

解得：

$$\psi_p(\vec{r}) = Ae^{\frac{i\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$

归一化：

5.2 位置 $\hat{x}$ 本征态

5.3 一维自由粒子的能量 $\hat{H}=\frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ 本征态

5.4 角动量 z 分量 $\hat{l}_z$ 的本征态

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

$\hat{l}_z$ 的本征方程

$$\hat{l}_z\psi=l_z\psi$$

为了对应起来，用 l_z 表示本征值，是个实数。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi=l_z\psi\Longrightarrow\frac{\psi'}{\psi}=\frac{il_z}{\hbar}$$
$$ln\psi=\frac{il_z}{\hbar}\psi\Longrightarrow\psi=Ce^{\frac{il_z\varphi}{\hbar}}$$

周期性边界条件：

$$\psi(\varphi)=\psi(\varphi+2\pi)$$
$$e^{\frac{il_z\varphi}{\hbar}}=e^{\frac{il_z\varphi}{\hbar}}e^{\frac{i2\pi l_z}{\hbar}}\Longrightarrow e^{\frac{i2\pi l_z}{\hbar}}=1$$
$$\frac{2\pi l_z}{\hbar}=m2\pi,m=0,\pm1,\pm2,\ldots\Longrightarrow l_z=m\hbar$$

即：$\hat{l}_z$ 的本征值为 $m\hbar$。

归一化：

$$\int_0^{2\pi}\psi^*\psi d\varphi=C^2 2\pi=1\Longrightarrow C=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$\hat{l}_z$ 的本征函数为：

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

相应的本征值为：

$$m\hbar$$

5.5 绕固定轴（取 z 轴）的转子的能量 $\hat{H}=\frac{\hat{l}_z^2}{2I}$ 的本征态

5.6 角动量 $(\hat{l}^2,\hat{l}_z)$ 的共同本征态

5.6.1 升降算符法

Chapter 6

力学量随时间的演化

6.1 Ehrenfest 关系

恩费斯托（Ehrenfest）关系反应的是力学量平均值随时间的演化

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}+\overline{\frac{\partial A}{\partial t}}$$

【证明】

设力学量 A 的平均值为（设 $\psi(t)$ 已归一化）：

$$\langle A(t)\rangle=(\psi(t),A\psi(t))$$

有

$$\frac{d\langle A(t)\rangle}{dt}=(\frac{\partial\psi}{\partial t},A\psi)+(\psi,A\frac{\partial\psi}{\partial t})+(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi)$$

利用 Schrodinger 方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=H\psi$，有：

$$\begin{aligned}\frac{d\langle A(t)\rangle}{dt}&=(\frac{H\psi}{i\hbar},A\psi)+(\psi,A\frac{H\psi}{i\hbar})+(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi)\\&=\frac{1}{-i\hbar}(\psi,HA\psi)+\frac{1}{i\hbar}(\psi,AH\psi)+(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi)\qquad\text{H 的厄米性}\\&=\frac{1}{i\hbar}(\psi,[A,H]\psi)+(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi)\\&=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}+\overline{\frac{\partial A}{\partial t}}\end{aligned}$$

$(\frac{H\psi}{i\hbar},A\psi)=\frac{1}{-i\hbar}(\psi,HA\psi)$ 括号内左边是共轭状态，所以提出到括号外要取共轭。

$$\frac{d\langle A(t)\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}+\overline{\frac{\partial A}{\partial t}}$$

如果 A 不显含 t，即：$\frac{\partial A}{\partial t}=0$，则：

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$$

【得证】

可以看出时间偏导的平均值 $\overline{\frac{\partial A}{\partial t}}$ 与平均值的时间偏导 $\frac{d\langle A\rangle}{dt}$ 是明显不同的。而且平均值是如此重要，因为我们测得的数据可以说都是平均值（这点可以在实验中明显体会到，但因为与实验接触太少，所以体会不深）。平均值随不随时间变化于是变得很重要。

6.2 守恒量

守恒量：力学量 A（不显含时间 t）与体系的 Hamilton 量对易，即：

$$[A,H]=0$$

称 A 为守恒量。守恒量，顾名思义，不改变，与时间无关（任何改变都是在时间的参与下的吧）。

6.2.1 守恒量的性质

守恒量的性质：
（1）力学量 A 的平均值 $\langle A\rangle$ 不随时间改变，即：$\frac{d\langle A\rangle}{dt}=0$。由恩费斯托关系 $\frac{d\langle A\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$ 可以得到。
（2）在任意态 $\psi(t)$ 下 A 的测值的概率分布不随时间改变。

证明：力学量 A 为守恒量，则在任意态 $\psi(t)$ 下 A 的测值的概率分布不随时间改变。
【证明】

选择包括 H 和 A 在内的一组力学量完全集（守恒量完全集），其共同本征态记为 ϕ_k（k 是一组完备的量子数的简记），即：

$$H\phi_k=E_k\phi_k \qquad A\phi_k=A_k\phi_k$$

体系的任何一态 $\psi(t)$ 均可用 ϕ_k 展开，有：

$$\psi(t)=\sum_k a_k(t)\phi_k, \qquad a_k(t)=(\phi_k,\psi(t))$$

在 $\psi(t)$ 态下，在 t 时刻测量 A 得 A_k 的概率为 $|a_k(t)|^2$，而

$$\begin{aligned}\frac{d|a_k(t)|^2}{dt}&=\left(\frac{da_k^*}{dt}\right)a_k+\text{复共轭项}=\left(\frac{\partial\psi(t)}{\partial t},\phi_k\right)(\phi_k,\psi(t))+\text{复共轭项}\\&=\left(\frac{H}{i\hbar}\psi(t),\phi_k\right)(\phi_k,\psi(t))+\text{复共轭项}\\&=-\frac{1}{i\hbar}(\psi(t),H\phi_k)(\phi_k,\psi(t))+\text{复共轭项}\\&=-\frac{E_k}{i\hbar}|(\psi(t),\phi_k)|^2+\text{复共轭项}=0\end{aligned}$$

【得证】

6.2.2 定态与守恒量的比较

定态与守恒量的比较：
定态：

（1）定态是体系的一种特殊状态，即能量本征态。

（2）在定态下，一切力学量（不显含 t，但不管是否是守恒量）的平均值和测值概率分布都不随时间改变（被称为定态的理由）。
守恒量：

（1）守恒量是体系的一种特殊的力学量，它与体系的 Hamilton 量对易。

（2）守恒量在一切状态下（不管是否是定态）的平均值和概率分布都不随时间改变（被称为守恒量的理由）。

由此断定，只当一个量子体系不处于定态，而且所讨论的力学量又不是体系的守恒量，才需要研究该力学量的平均值和概率分布如何随时间改变。

6.2.3 守恒量的举例

中心力场中的粒子：$H=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$

6.2.3.1 $[\vec{r},H]=\frac{i\hbar}{m}\vec{p}$

$$[\vec{r},H]=[\vec{r},\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\vec{r})]=\frac{1}{2m}[\vec{r},p^2]=\frac{i\hbar}{m}\vec{p}$$

$[\vec{r},p^2]=2i\hbar\vec{p}$ 见对易关系合集。

6.2.3.2 $[\vec{p},H]=-i\hbar\nabla V$

6.3 Ehrenfest 定理

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle=\frac{1}{m}\langle\vec{p}\rangle \qquad \frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle=\langle-\nabla V\rangle$$

6.3.1 证法一

6.3.2 证法二

见位置平均值。见动量平均值。

6.4 位力（virial）定理

当体系处于定态下，关于平均值随时间的变化，有一个有用的定理，即位力定理。（曾书原话）
位力定理：

$$2\overline{T}=\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}\quad 或\quad \frac{1}{m}\overline{p^2}=\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}$$

【证明】
设粒子处于势场 $V(\vec{r})$ 中，Hamilton 量表示为：

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

考虑 $\vec{r}\cdot\vec{p}$ 的平均值随时间的变化，利用 Ehrenfest 关系：$\frac{d}{dt}\overline{A}=\frac{1}{i\hbar}\overline{[A,H]}$ 有：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{d}{dt}\overline{\vec{r}\cdot\vec{p}}&=\overline{[\vec{r}\cdot\vec{p},H]}\\&=\frac{1}{2m}\overline{[\vec{r}\cdot\vec{p},p^2]}+\overline{[\vec{r}\cdot\vec{p},V(\vec{r})]}\\&=\frac{1}{2m}\overline{2i\hbar p^2}+\overline{-i\hbar\vec{r}\cdot(\nabla V)}\\&=i\hbar\left(\frac{1}{m}\overline{p^2}-\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}\right)\end{aligned}$$

对于定态，$\frac{d}{dt}\overline{\vec{r}\cdot\vec{p}}=0$，有：

$$\frac{1}{m}\overline{p^2}=\overline{\vec{r}\cdot\nabla V}$$

或

$$2\overline{T}=\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}$$

式中 $T=\frac{p^2}{2m}$ 为粒子动能。
【得证】

6.4.1 特例

设 $V(x,y,z)$ 是 x,y,z 的 n 次齐次函数，证明：

$$n\overline{V}=2\overline{T}$$

并验证：
（1）谐振子势，n=2，有 $\overline{V}=\overline{T}$；
（2）Coulomb 势，n=-1，有 $\overline{V}=-2\overline{T}$；
（3）δ 势，n=-1（与 Coulomb 势相同），有 $\overline{V}=-2\overline{T}$。

证明：

< 这又在考察数学功底了 >

$V(x,y,z)$ 是 x,y,z 的 n 次齐次函数，则有：

$$V(x,y,z)=\sum_{ijk}C_{ijk}x^iy^jz^k$$

其中 $i+j+k=n, C_{ijk}$ 是展开系数。

由位力定理 $2\overline{T}=\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}$，有：

$$\begin{aligned}\vec{r}\cdot\nabla V&=x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}\\&=x\sum iC_{ijk}x^{i-1}y^jz^k+y\sum jC_{ijk}x^iy^{j-1}z^k+z\sum kC_{ijk}x^iy^jz^{k-1}\\&=(i+j+k)\sum C_{ijk}x^iy^jz^k\\&=nV\end{aligned}$$

（这个关系在数学分析中称 Euler 的齐次定理）

即：

$$n\overline{V}=2\overline{T}$$

得证。

（1）谐振子势（注意量子力学里讲“势”是“势能”）：

$$V(x,y,z)=\frac{1}{2}m(\omega_1x^2+\omega_2y^2+\omega_3z^2)$$

即：n=2，有 $\overline{V}=\overline{T}$；

（2）库伦势：

$$F=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1q_2}{r^2}\qquad E=\frac{F}{q}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r^2}$$

$$V=\int_r^\infty Edr=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\cdot-r^{-1}\Big|_r^\infty=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

可以看出，n=-1，有 $\overline{V}=-2\overline{T}$。

实在看不出，可以代到 $\vec{r}\cdot\nabla V=x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}$ 中算。

（3）略！！

6.5 Hellmann-Feynman 定理

借助于 HF 定理可以得出关于各种力学量平均值的许多信息，而不必再利用波函数去进行繁琐的计算。

设体系的 Hamilton 量 H 中含有某参量 λ，E_n 为 H 的本征值，相应的归一化本征函数为 ψ_n（n 为一组完备量子数），则：

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=(\psi,(\frac{\partial H}{\partial\lambda})\psi_n)=\langle\frac{\partial H}{\partial\lambda}\rangle_n$$

【证明】

按假设 $H\psi_n=E_n\psi_n$

对参量 λ 取导数，有：

$$\frac{\partial H}{\partial\lambda}\psi_n+H\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}=\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\psi_n+E_n\frac{\psi_n}{\partial\lambda}$$

左乘 ψ_n^*，取积分，得：

$$(\psi_n, \frac{\partial H}{\partial \lambda}\psi_n) + (\psi_n, H\frac{\psi_n}{\partial \lambda}) = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}(\psi_n, \psi_n) + E_n(\psi_n, \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda})$$

利用 H 的厄米性，有：

$$(\psi_n, \frac{\partial H}{\partial \lambda}\psi_n) + E_n(\psi_n, \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}) = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + E_n(\psi_n, \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda})$$

即：

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = (\psi_n, \frac{\partial H}{\partial \lambda}\psi_n) = \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle_n$$

【得证】例 1、证明一维谐振子有：$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = \frac{1}{2}E_n$。

【证明】

已知一维谐振子，有：

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = T + V, E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

将 ω 视为参数，有：$\frac{\partial H}{\partial \omega} = m\omega x^2$

利用 HF 定理，有：

$$\langle \frac{\partial H}{\partial \omega} \rangle_n = \frac{\partial E_n}{\partial \omega} = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

即：

$$m\omega \langle x^2 \rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

即：

$$\langle V \rangle_n = \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle_n = \frac{1}{2}(n + \frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{1}{2}E_n$$

又 $\langle V \rangle_n + \langle T \rangle_n = E_n$，有：

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = \frac{1}{2}E_n$$

【得证】

例 2、设有两个一维势阱，$V_1(x) \leq V_2(x)$（对所有 x），在两势阱中都存在束缚能级。分别为 E_{1n} 和 $E_{2n}, (n = 1, 2, 3\cdots)$。试证明：$E_{1n} \leq E_{2n}$。

【证明】

令 $V(\lambda, x) = (1 - \lambda)V_1(x) + \lambda V_2(x)$，有：

$$V(0, x) = V_1(x) \qquad V(1, x) = V_2(x)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \lambda} = V_2(x) - V_1(x) \geq 0$$

由 HF 定理：$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle_n = \langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \rangle_n \geq 0$ 即：$E_n(\lambda)$ 是 λ 的单调上升函数，又 $E_n(0) = E_{1n} \qquad E_n(1) = E_{2n}$

即：

$$E_{1n} \leq E_{2n}$$

【得证】【评】这中凑法，真是考察数学功底了，感觉我很难想到。而且感觉有些问题似的。

例 3、【曾书 p157 特例】设 $V(x, y, z)$ 是 x, y, z 的 n 次齐次函数，证明：

$$n\overline{V} = 2\overline{T}$$

并验证：

（1）谐振子势，$n = 2$，有 $\overline{V} = \overline{T}$；

（2）Coulomb 势，$n=-1$，有 $\overline{V}=-2\overline{T}$；
（3）δ 势，$n=-1$（与 Coulomb 势相同），有 $\overline{V}=-2\overline{T}$。
【证明】$V(x,y,z)$ 是 x,y,z 的 n 次齐次函数，则有：

$$V(x,y,z)=\sum_{ijk}C_{ijk}x^iy^jz^k$$

其中 $i+j+k=n, C_{ijk}$ 是展开系数。
由位力定理 $2\overline{T}=\overline{\vec{r}\cdot(\nabla V)}$，有：

$$\begin{aligned}\vec{r}\cdot\nabla V&=x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}\\&=x\sum iC_{ijk}x^{i-1}y^jz^k+y\sum jC_{ijk}x^iy^{j-1}z^k+z\sum kC_{ijk}x^iy^jz^{k-1}\\&=(i+j+k)\sum C_{ijk}x^iy^jz^k\\&=nV\end{aligned}$$

（这个关系在数学分析中称 Euler 的齐次定理）
即：

$$n\overline{V}=2\overline{T}$$

（1）谐振子势（注意量子力学里讲“势”是“势能”）：

$$V(x,y,z)=\frac{1}{2}m(\omega_1x^2+\omega_2y^2+\omega_3z^2)$$

即：n=2，有 $\overline{V}=\overline{T}$；
（2）库伦势：

$$F=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1q_2}{r^2}\qquad E=\frac{F}{q}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r^2}$$

$$V=\int_r^\infty Edr=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\cdot-r^{-1}\Big|_r^\infty=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

可以看出，$n=-1$，有 $\overline{V}=-2\overline{T}$。
实在看不出，可以代到 $\vec{r}\cdot\nabla V=x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}$ 中算。
（3）略！！
【得证】【评】这又在考察数学功底了！

Chapter 7

中心力场

7.1 中心力场中粒子运动的一般性质

1、在中心力场中的粒子的角动量 $\vec{l}$ 及分量 $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 为守恒量。【证明见第 5 章 p155 例 3】
2、$\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 为守恒量，而 $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ 又彼此不对易，即：
①不能同时具有确定值，即，中心力场中粒子的运动不能简化为一个平面运动；
②根据 5.1.3 节定理 p157，中心力场中的粒子的能级一般简并。
3、中心力场中粒子自由度为 3，于是通常选 $(\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 为守恒量完全集。

7.1.1 径向方程的引入

径向方程：

$$\chi_l'' + [\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}]\chi_l = 0$$

其中 $R_l = \dfrac{\chi_l(r)}{r}$。
【引入】
中心力场中粒子的能量本征方程（定态 Schrodinger 方程）为：

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

考虑中心力场中球对称性，采用球坐标系，有：

$$[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r)]\psi = E\psi$$

【这种形式在第四章 p126 练习 7 有证明，$\vec{l}^2$ 与 $\vec{l}_z$ 的共同本征函数 Y_{lm} 也是为这里服务的。】
其解为：$\psi(r, \theta, \varphi) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$，分离变量：

$$[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r)]R_lY_{lm} = ER_lY_{lm}$$

$$Y_{lm}\frac{\hat{p}_r^2}{2m}R_l + \frac{R_l}{2mr^2}\hat{l}^2Y_{lm} - (E - V(r))R_lY_{lm} = 0$$

由，$\hat{l}^2$ 的本征方程，$\hat{l}^2Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2Y_{lm}$，有：

$$Y_{lm}\frac{\hat{p}_r^2}{2m}R_l + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R_lY_{lm} - (E - V(r))R_lY_{lm} = 0$$

略去，Y_{lm}，有：

$$\frac{\hat{p}_r^2}{2m}R_l+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R_l-(E-V(r))R_l=0$$

由，$\frac{\hat{p}_r^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r$，有：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-(E-V(r))+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}]R_l=0$$

左右乘，$-\frac{2m}{\hbar^2}$，有：

$$[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}]R_l=0$$

令 $R_l=\frac{\chi_l(r)}{r}$，有：

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\chi_l+[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}]\frac{\chi_l}{r}=0$$

即：

$$\chi_l''+[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}]\chi_l=0$$

7.1.2 讨论

1、不同的中心力场 $V(r)$，决定了不同的径向波函数及能量本征值，由径向方程看出。

2、径向方程中不含磁量子数 m，因此能量本征值与 m 无关。物理理解：由于中心力场的球对称性，粒子的能量显然与 z 轴的取向无关。

3、从径向方程看出：中心力场中运动的粒子能量与角量子数 l 有关。在给定 l 值的情况下，$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm(l-1),\pm l$，共 $(2l+1)$ 个取值。于是一般来说，中心力场中粒子的能级是 $2l+1$ 重简并。

4、在一定的边界条件下求解径向方程，即可得出粒子能量的本征值 E。

①对于非束缚态，E 是连续变化的。

②对于束缚态，则能量是量子化的。这在后面求解氢原子有体现。对于束缚态，很好理解。即：粒子被束缚住，如无限深势阱中的粒子，一维谐振子，在数学上表现为波函数在无限远处为 0。

5、在束缚态边界条件下，求解径向方程时，将出现径向量子数 $n_r,n_r=0,1,2,\cdots$，它代表径向波函数的节点数（$r=0,\infty$ 不包括在内）。E 依赖量子数 n_r 和 l，但与 m 无关，记为 $E_{n_r,l}$。在给定 l 的情况下，随 n_r 增加（径向波函数节点数增多），$E_{n_r,l}$ 增大，所以 n_r 也可以作为能级（给定 l）高低的编序。与此类似，给定 n_r 情况下，随 l 增大（离心势能增大），$E_{n_r,l}$ 也增大。

6、光谱上习惯，把 $l=0,1,2,3,\cdots$ 态，分别记为，$s,p,d,f,\cdots$ 态。

7.2 无限深球势阱

三维无限深球势阱势函数：

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

（1）定态薛定谔方程：

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

变换到球坐标下：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}+V(r)]\psi=E\psi$$

分离变量：$\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), l=0,1,2,\cdots \quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$

径向方程：

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

变量变换：$R_l(r)=\dfrac{\chi_l(r)}{r}$

径向方程简化为：

$$\chi_l''+[\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}]\chi_l=0$$

（2）当 $r<a$ 时，$V(r)=0$

$$\chi_l''+[\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}]\chi_l=0$$

（a）考虑最简单情形 $l=0$（S 波），有：

$$\chi_0''+k^2\chi_0=0 \qquad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}>0$$

边界条件：$\chi_0(0)=0 \qquad \chi_0(a)=0$

有：$\chi_0(r)=A\sin kr \qquad ka=(n_r+1)\pi, n_r=0,1,2,\cdots$

$$E_{n_r}=\frac{\hbar^2\pi^2(n_r+1)^2}{2ma^2} \qquad n_r=0,1,2,\cdots$$

归一化，有：$A=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$

（b）一般而言：$l\neq0$。（由第四章练习 7，p126）

由 $\dfrac{1}{r}\dfrac{d^2}{dr^2}r=\dfrac{d^2}{dr^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{d}{dr}$，有：

$$R_l''+\frac{2}{r}R_l'+[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}]R_l=0 \qquad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}>0$$

边界条件：$R_l(r)\Big|_{r=a}=0$

变量变换：$\rho=kr, dr=\dfrac{d\rho}{k}$，有：

$$\frac{d^2R_l}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR_l}{d\rho}+[1-\frac{l(l+1)}{\rho^2}]R_l=0 \qquad l=0,1,2,\cdots$$

是球贝塞尔方程。

Chapter 8

氢原子

8.1 氢原子的波函数

氢原子薛定谔方程是严格可解的，解得氢原子的能级和波函数，可以定量地说明氢光谱等现象（谱线的位置和强度）。

势函数：$V(r) = -\frac{e^2}{r}$

氢原子径向方程

$$\chi_l'' + [\frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r}) - \frac{l(l+1)}{r^2}]\chi_l = 0$$

氢原子能级公式：

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$$

其中 a_0 为波尔半径，$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53$；主量子数，$n$；基态氢原子结合能：$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13.6eV$；$E_n$ 能级简并度，$f_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2$

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

nlm	n	$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$
100	1	$R_{10}(r) = (\frac{1}{a_0})^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
200	2	$R_{20}(r) = (\frac{1}{2a_0})^{\frac{3}{2}}(2 - \frac{r}{a_0})e^{-\frac{r}{2a_0}}$	Y_{00}
210	2	$R_{21}(r) = (\frac{1}{2a_0})^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
$21,-1$	2	$R_{21}(r)$	$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}$
211	2	$R_{21}(r)$	$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$

8.2 氢原子在基态 $\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$

8.2.1 动量表象下的基态波函数

也就是动量的概率分布函数。

见笔记 1，见笔记 2

8.2.2 r 的平均值

见笔记 2

8.2.3 势能的 $V(r)=-\frac{e^2}{r}$ 的平均值

见笔记 2

8.2.4 动能的平均值

见笔记 2

8.2.5 最可几半径 –径向电子最容易出现的位置

见笔记 2

8.2.6 基态的 $\Delta x, \Delta p_x$ 并验证不确定关系

见笔记 1

8.2.7 基态下电子处于经典力学禁区 $T<0$ 的概率

$$E-V=T<0$$

见笔记 1

8.3 氢原子的一级斯塔克效应

见简并微扰

Chapter 9

矩阵力学

9.1 基本思想

主要讨论的是离散谱的情况，因为这是非常直观的。书上是将三维直角坐标系为类比引入矩阵力学的，这很形象，非常有助于理解。要讲矩阵力学先要说说 Hilbert 空间（希耳伯特空间）。直角坐标系 x，y，z 轴描述的是三维空间的话，Hilbert 空间可以看成广义的直接坐标系，有 n 个轴，描述的是 n 维空间。对于 n 维空间是数学拓展，还是实际存在，那就不知道了。矩阵力学中将一组力学量完全集 F 的共同本征态，看成 F 空间（数学上是 Hilbert 空间）的正交归一的完备的单位矢量，称为基矢，表示为 ϕ_k，即本征函数为基矢。这相当于直接坐标系各轴的单位矢量 $\vec{i},\vec{j},\vec{k}$。体系任何一个量子态 ψ 可以展开为

$$\psi = \sum_k a_k \phi_k$$

由此可以看出波函数 ψ 相当于 Hilbert 空间的一个矢量，称为态矢。

态，波函数，本征函数的关系
波函数是态在具体表象中的形式，本征函数则为波函数在 Hilbert 空间的一个基矢。

9.2 同一量子态 ψ 在 **F** 表象和 F' 表象中的不同表示的关系：

$$S_{\alpha k} = (\phi'_\alpha, \phi_k)$$

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

简写为

$$a' = Sa$$

注意 ϕ'_α 是 F' 表象的基矢（本征函数），ϕ_k 是 F 表象的基矢（本征函数）。同一量子态 ψ 在 F' 表象下为 a'，在 F 表象下为 a。

可以证明

$$S^\dagger S = S S^\dagger = 1$$

即变换矩阵 S 是一个幺正矩阵，这种变换称为幺正（unitary）变换。

9.3 算符的矩阵表示

算符 $\hat{L}$ 在 **F** 表象中的矩阵表示为：

$$L_{jk} = (\phi_j, \hat{L}\phi_k)$$

注意在量子力学中力学量用算符表示，我为什么说这句话，因为，在自己的表象中，表示力学量的算符就是力学量（即本征值）本身（矩阵力学中，即基矢等于本征矢），没有变化。与量子态在不表象间的关系相区别，这里的基矢 ϕ_j, ϕ_k 来自同一表象 F。写成矩阵形式，即：

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

量子态 ψ 经过算符 $\hat{L}$ 运算后变成另一个态 ψ'

$$\psi' = \hat{L}\psi$$

写成矩阵形式为：

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

注意 ψ'，ψ 是两个不同的态。

任何一个算符 $\hat{L}$ 在以本征矢为基矢的自身表象中是对角矩阵
证明：

$$L_{jk} = (\phi_j, \hat{L}\phi_k) = (\phi_j, \lambda_k\phi_k) = \lambda_k\delta_{jk}$$

利用本征方程 $\hat{L}\phi_k = \lambda_k\phi_k$ 和本征态正交归一关系 $(\phi_j, \phi_k) = \delta_{jk}$。

9.4 算符所处表象的变换

在 F 表象中（基矢 ϕ_k），力学量 L（算符 $\hat{L}$）矩阵形式为（L_{jk}），即：

$$L_{jk} = (\phi_j, \hat{L}\phi_k)$$

则在 F' 表象中（基矢 ϕ'_α），力学量 L 算符 $(\hat{L})$ 矩阵形式为：

$$L' = SLS^\dagger$$

9.5 本征方程的矩阵形式

$$\sum_k (L_{jk} - \lambda\delta_{jk})a_k = 0$$

即：

$$\begin{pmatrix} L_{11}-\lambda & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-\lambda & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

这线性代数里，一个典型的方程，具体理论看书。要求本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots$ 以及本征对应的本征态 $\{a_1^1, a_2^1, \cdots, a_k^1, \cdots\}(k = 1, 2, 3, \cdots)$（$\lambda_1$ 对应的本征态），$\{a_1^2, a_2^2, \cdots, a_k^2, \cdots\}(k = 1, 2, 3, \cdots)$（$\lambda_2$ 对应的本征态）等等（每一个本征值都对应着一组本征态）。

（1）首先保证方程有非零解，$det|\sum_k (L_{jk} - \lambda\delta_{jk})| = 0$，即：

$$\begin{vmatrix} L_{11}-\lambda & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-\lambda & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0$$

如果算符的矩阵形式 L_{jk} 是 N 维的，则可以解出 N 个 λ（可能有重根，如为 k 重，也算为 k 个根）。这样就求到了本征值。

（2）接着求本征态。讲每个 λ 分别代入本征方程，例如
将 λ_1 代入，则有：

$$\begin{pmatrix} L_{11}-\lambda_1 & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-\lambda_1 & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33}-\lambda_1 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

即：

$$\begin{cases} (L_{11}-\lambda_1)a_1 + L_{12}a_2 + L_{13}a_3 + \cdots = 0 \\ L_{21}a_1 + (L_{22}-\lambda_1)a_2 + L_{23}a_3 + \cdots = 0 \\ L_{31}a_1 + L_{32}a_2 + (L_{33}-\lambda_1)a_3 + \cdots = 0 \\ \vdots \end{cases}$$

就可以求出相应的解 $a_k^j(k = 1, 2, 3, \cdots)$，表示成列矢为：

$$\begin{pmatrix} a_1^1 \\ a_2^1 \\ \vdots \end{pmatrix}, j = 1, 2, \cdots, N$$

同理可以解出：

$$\begin{pmatrix} a_1^2 \\ a_2^2 \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^3 \\ a_2^3 \\ \vdots \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} a_1^j \\ a_2^j \\ \vdots \end{pmatrix} \cdots, j = 1, 2, \cdots, N$$

这就是本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots$ 对应的在 $\mathbf{F}$ 表象的本征态。

Chapter 10

表象变换与 Dirac 符号

Dirac 符号果真很方便，体现出量子力学的意义。开始很不会用 Dirac 符号，过了很长时间体会到几点。觉得能体会到这几点，这一章要讲的都可以扔掉。举一维谐振子基态来说明（具体例子见代数法求一维谐振子基态波函数）：

- $|0\rangle$：表示“态”，没有具体的波函数，“中间的”0 表示该态的特征，一般用能级的序号表示。只要能惟一区别该态，管你用什么东西，当然越简单越好。所以数字是不错的选择。
- $\langle p|0\rangle$：左边 $\langle p|$ 表示是在动量表象下，于是 $\langle p|0\rangle$ 就表示动量表象下的 $|0\rangle$ 态，在具体表象下就有具体的函数形式了，即动量表象下的（本征）波函数。
- $\langle p|\hat{a}_-$：表示动量表象下的湮灭算符，实际要用时，将动量表象下 $\hat{a}_-$ 写出来，即：$\langle p|\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega i\hbar\frac{d}{dp_x} + ip)\langle p|$
- $\langle x|0\rangle$：同理，表示坐标表象下的 $|0\rangle$。需要注意的是通常情况下，我们都在坐标表象下处理，这样就容易造成先入为主。
- 表象变换

  将 $\langle x|0\rangle$ 变换到 $\langle p|0\rangle$ 只需在 $\langle p|0\rangle$ 中间加入 $|x\rangle\langle x|$ 然后积分，积掉原变量 x，即：

  $$\langle p|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\langle p|x\rangle\langle x|0\rangle dx$$

  其中 $\langle p|x\rangle$ 为动量表象下 x 的本征态，$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ipx}{\hbar}}$；$\langle x|0\rangle$ 为坐标表象下 $|0\rangle$ 的波函数；分别将它们代入，积分即可。

10.1 波动力学中的表象变换

一、所谓的本征方程，本征函数，隐藏了一个前提，即，在 A 表象下（本征值在不同表象下不变）。一般讨论的都是位置 x 的表象下的。在 A 表象下，本征方程的算符 B 也要用该表象下的形式。在 A 表象下，A 是变量。

例：

(1) 在 **x** 表象下

算符 **x**（在 **x** 表象下不变化）的本征方程为：

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

其中 x' 为本征值（即一实数），$\delta(x-x')$ 为本征函数。

算符 $\hat{p_x}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$（在 **x** 表象下的形式）的本征方程为：

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi_{p'_x}(x)=p'_x\phi_{p'_x}(x)$$

其中 p' 为本征值，$\phi_{p'_x}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}}$ 为本征函数。

（2）在 **p** 表象下

算符 $x=i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$（用在 **p** 表象下的形式）的本征方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}\phi_{x'}(p_x)=x'\phi_{x'}(p_x)$$

其中 x' 为本征值，$\phi_{x'}(p_x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ip_x x'}$ 为本征函数。

算符 p_x 的本征方程为：

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

其中 p'_x 为本征值，$\delta(p_x-p'_x)$ 为本征函数。

二、态（空洞的）$\Longrightarrow$ 波函数描述（具体的 $\rightarrow$ 在具体表象下）$\times\times$ 表象下的任意波函数可以由一组完备的本征函数展开，本征函数应用 $\times\times$ 表象下的形式。

例：

态在 x 表象下的波函数为 f(x) 由动量 p_x 的本征函数展开：

$$f(x)=\int f(p_x)\phi_{p_x}(x)dp_x$$

注意这个积分，积的是谁的分。为什么是积分？因为动量 p_x 可以取任意值，组成连续谱，所以用积分。积分后不就是 x 的函数，因为这本身就是 x 的函数。看看通常用的分立形式

$$\psi(x)=\sum_n c_n\phi_n(x)=c_1\phi_1(x)+c_2\phi_2(x)+c_3\phi_3(x)+\cdots$$

用的是求和。其中动量 p_x 的本征函数 $\phi_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}}$ 为 x 表象下的形式。$f(p_x)$ 虽说是本征函数前的系数，其实质是态在 P_x 表象下波函数。表象变换如下：（左右两边乘以任意动量 P_x 本征函数的共轭 $\phi^*_{p'_x}$ 为了表示区别用 p'_x，并对 x 积分，这是利用正交完备归一性。）

$$\int\phi^*_{p'_x}f(x)dx=\int\phi^*_{p'_x}\int f(p_x)\phi_{p_x}(x)dp_xdx$$

你会说这么积，请想象分立的情况，进行无数个正交归一。于是：

$$\int\phi^*_{p'_x}f(x)dx=f(p_x)\delta(p-p')$$

即：

$$f(p'_x)=\int\phi^*_{p'_x}f(x)dx$$

即：

$$f(p_x)=\int\phi^*_{p_x}f(x)dx$$

< 积谁的分记忆方法：把原表象正交归一掉。>

10.2 Dirac 符号下的表象变换

10.2.1 态的表示

前面所述的形式复杂，用的多的就是 Dirac 符号。本文的目的实际也是为了搞懂 Dirac 符号，前面是铺垫。我觉得 Dirac 符号标记更适合矩阵力学（这意味着将讨论矩阵力学与 Dirac 符号的对应）。再啰嗦一句，微观粒子的运动状态（即：态）用波函数表示，而波函数是处于一定表象下的。Dirac 符号描述这个态用 $|\rangle$ 表示；对于波函数 ψ 描述的态，则在 $|\rangle$ 填充一定标志物，如 $|\psi\rangle$。对于本征函数描述的态，即本征态，常用本征值填充（在这可以看出态和描述其的函数是有区别的，无论是波函数还是本征函数，都是处于一定表象下的。而态是空洞的，就像标一个号以示区别一样，只不过标的是与这个态相关的东。Dirac 符号就是有这个优点，可以抛开表象，直接将态进行运算。而其他波动力学，矩阵力学都要在一定的表象下。本征函数与波函数的关系在矩阵力学中有很好的讨论）。对于分立本征值，可更简单的用分立本征值对应的量子数填充，反正惟一的表示出来就行，对于连续本征值就简化不了了。例如：

1、$|x'\rangle$ 表示坐标 x 的本征函数（本征态），本征值为 x'

2、$|p'\rangle$ 表示动量 p 的本征函数（本征态），本征值为 p'

3、$|E_n\rangle$ 或 $|n\rangle$ 表示能量的本征函数（本征态），本征值为 E_n

4、$|lm\rangle$ 表示 (l^2, l_z) 的共同本征函数（本征态），本征值分别为 $l(l+1)$ 和 $m\hbar$

10.2.2 波函数或本征函数的表示

任一量子态 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中表示，即波函数，为 $\langle F|\psi\rangle$，通常记为：

$$\psi(F) = \langle F|\psi\rangle$$

看看多直观，在 F 表象下，只需在态前加个表征表象的 $\langle F|$ 左矢。

（**1**）与波动力学对应

往往产生困惑的是当这个态是本征值态的时候吧，举例，$\langle x|p'\rangle$，是啥？是，坐标表象下的动量本征态的本征函数，即 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}$（注意这里加撇 $'$ 的都是本征值，是实数，为了与变量区别，更是为了相应本征态的 Dirac 表示形式）。你会说这跟 Dirac 符号标积形式一样，是个标积啊。那对应到波动力学下是个怎样的积分可以积到 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}$。其实这是 Dirac 符号的表示形式，完全不用波动力学那套。你硬要对应起来，也可。这在波动力学下相当于表象变换了，即：动量表象变换到坐标表象，参考前面，$|p'\rangle$ 为动量本征态，用原来所处的动量表象下的形式（动量表象下的动量本征函数）$\delta(p-p')$；$\langle x|$ 为坐标的本征函数用动量表象下的形式的共轭 $(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ipx}{\hbar}})^*$，即：

$$\langle x|p'\rangle = \int (\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ipx}{\hbar}})^*\delta(p-p')dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

清楚了吗？

（**2**）既然用的是 **Dirac** 符号，就遵循 **Dirac** 符号的运算方式，基本抛开波动力学的那套吧！！（有时候或许还是要化为波动力学的那套吧，反正很多教科书里思维就离不开！）

在 **x** 表象中：

坐标本征态（本征值 x'），即本征函数表示为：$\langle x|x'\rangle$

（在波动力学下为：$\delta(x-x')$）

动量本征态（本征值 p'），即本征函数表示为：$\langle x|p'\rangle$
（在波动力学下为：$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}$）
在 **p** 表象中：
坐标本征态（本征值 x'），即本征函数表示为：$\langle p|x'\rangle$
（在波动力学下为：$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ip'x}{\hbar}}$）
动量本征态（本征值 p'），即本征函数表示为：$\langle p|p'\rangle$
（在波动力学下为：$\delta(p-p')$）
如表：

	x 表象下		**p** 表象下	
	Dirac 符号表示	波动力学表示	Dirac 符号表示	波动力学表示
坐标本征函数	$\langle x\|x'\rangle$	$\delta(x-x')$	$\langle p\|x'\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ip'x}{\hbar}}$
动量本征函数	$\langle x\|p'\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}$	$\langle p\|p'\rangle$	$\delta(p-p')$

10.3 Dirac 符号的应用

关键利用的是：
1、本征态正交归一关系

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k-k')$$

例如：

$$\langle x'|x''\rangle = \delta(x'-x'')$$

$$\langle p'|p''\rangle = \delta(p'-p'')$$

2、完备性

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = I \quad \text{（单位算符）}$$

这是分立的情况，对于连续谱情况，求和换为积分，例如：

$$\int dx'|x'\rangle\langle x'| = I$$

$$\int dp'|p'\rangle\langle p'| = I$$

3、自身表象下本征方程

$$\hat{k}|k'\rangle = k'|k'\rangle$$

例：

$$\hat{x}|x'\rangle = x'|x'\rangle$$

$$\hat{p}|p'\rangle = p'|p'\rangle$$

4、非自身表象下的本征方程
这几条应该是 **Dirac** 符号应用的精髓吧！

10.3.1 Dirac 符号下的表象变换

用 **Dirac** 符号来进行表象变换是极方便的。

例：

（a）坐标表象变到动量表象：

$$\begin{aligned}\psi(p) &= \langle p|\psi\rangle \\ &= \int dx'\langle p|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle \\ &= \int dx'\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ix'p}{\hbar}}\psi(x') \\ &= \int dx\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ixp}{\hbar}}\psi(x)\end{aligned}$$

与前面的波动力学处理方式来比较看看 Dirac 符号变换的简便，坐标表象下的坐标本征函数变换到动量表象下的坐标本征函数为：

$$\begin{aligned}\phi(p) &= \langle p|x'\rangle \\ &= \int dx''\langle p|x''\rangle\langle x''|x'\rangle \\ &= \int dx''\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ix''p}{\hbar}}\delta(x''-x') \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ix'p}{\hbar}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ixp}{\hbar}}\end{aligned}$$

其中区别，很明显吧！！

(b) 动量表象变换到坐标表象：

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \langle x|\psi\rangle \\ &= \int dp'\langle x|p'\rangle\langle p'|\psi\rangle \\ &= \int dp'\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x}{\hbar}}\psi(p') \\ &= \int dp\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}}\psi(p)\end{aligned}$$

10.3.2 Dirac 符号下算符的矩阵表示

（**a**）坐标表象中

对于只依赖于坐标的算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 的矩阵表示：

$$\langle x|\hat{Q}(\hat{x})|x'\rangle = Q(x)\delta(x-x')$$

其中 $Q(x) = Q(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 是算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 在 x 表象下的本征值。推导见例子。

算符 $\hat{Q}(\hat{x})$ 是只依赖于坐标的算符，在坐标表象下，本征值就是自身。对于只依赖于动量的算符 $\hat{P}(\hat{p})$ 怎么办呢？怎么弄出本征值？记得坐标表象下的本征方程吗？将只依赖于动量的算符 $\hat{P}(\hat{p})$ 写成坐标表象下的形式就行。[1]

[1] 详见王正行 p43

值得注意的是 $\delta(x-x')$ 不就是坐标 x 在坐标表象下的本征态的正交归一关系即 $\langle x|x'\rangle=\delta(x-x')$ 吗？

例：

（1）坐标算符 x 的矩阵表示

$$\langle x'|\hat{x}|x''\rangle=x'\delta(x'-x'')$$

左边是 Dirac 符号的表示，右边是波动力学下的表示。这就是在自身表象下，算符的矩阵形式，很重要。这个结合前面的，Dirac 符号的关键

$\int dx'|x'\rangle\langle x'|=I$，完成了算符的矩阵表示。

推导：

很简单，利用自己表象中的本征方程，$\hat{x}|x''\rangle=x''|x''\rangle$，有：

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{x}|x''\rangle&=\langle x'|x''|x''\rangle\\&=x''\langle x'|x''\rangle \qquad \text{本征值 } x'' \text{ 是实数，可以提出积分外}\\&=x''\delta(x'-x'') \qquad \text{本征态（本征函数）正交归一关系}\\&=x'\delta(x'-x'') \qquad \text{数学上是 } \delta \text{ 函数的性质 } x'=x''\\&\quad \text{物理上正交归一关系，本征态要相同，本征值也就相同。}\end{aligned}$$

（2）只依赖于 x 的势能算符 $V(x)$（将其看成算符的话）的矩阵表示

$$\langle x'|V(x)|x''\rangle=V(x')\delta(x'-x'')$$

很好理解，$V(x)$ 在 x 表象下就是自身一系列的值，这样写，无非是想将其展开，表现得更像一个一个值。实际操作还不是将值一个一个代进去，或者直接用这个关于 x 的函数。

（3）动量算符 p 的矩阵表示

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')$$

推导方法一：

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{p}|x''\rangle&=\int\int dp'dp''\langle x'(|p'\rangle\langle p'|)\hat{p}(|p''\rangle\langle p''|)x''\rangle\\&=\int\int dp'dp''(\langle x'|p'\rangle)(\langle p'|\hat{p}|p''\rangle)(\langle p''|x''\rangle)\\&=\int\int dp'dp''\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip'x'}{\hbar}}\bullet p'\delta(p'-p'')\bullet\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ip''x''}{\hbar}}\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'p'e^{\frac{ip'x'}{\hbar}}\int dp''\delta(p'-p'')e^{\frac{-ip''x''}{\hbar}}\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'p'e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}} \qquad \text{注意 } p' \text{ 为动量的本征值}\\&=(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'})\int dp'\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}}\\&=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')\end{aligned}$$

这里有五项要注意的：

1、$\hat{p}|p'\rangle=p'|p'\rangle \qquad -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{ip'(x'-x')}{\hbar}}=-i\hbar\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{ip'(x'-x'')}{\hbar}}\bullet\frac{ip'}{\hbar}$ 算符作用本征态提取本征函数，表象要一致。以此说明推导的倒数第二项；

2、积分，积谁的分；

3、谁是变量；

4、$\langle p''|x''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{-ip''x''}{\hbar}}$ 上标是一致的；
5、积分得到 δ 函数需要的系数。
特别说明

这种方法实质上利用的是 Dirac 符号下的幺正变换和正交归一关系。
幺正变换，具体看书上。这里以此为例说明下 Dirac 符号下幺正变换矩阵的形式是怎样的。

由 F 表象变换到 F' 表象幺正变换矩阵的定义：

$$S_{\alpha k} = (\phi'_\alpha, \phi_k)$$

其中 ϕ'_α 为 F' 表象的基矢，ϕ_k 为 F 表象的基矢。

取具体两个矩阵元来看：

$$S_{12} = \int \phi_1'^* \phi_2 d\tau = \langle F_1'|F_2\rangle$$

$$S_{12}^\dagger = S_{21}^* = (\int \phi_2'^* \phi_1 d\tau)^* = \int \phi_1^* \phi_2' d\tau = \langle F_1|F_2'\rangle$$

即：

$$S_{\alpha k} = \langle F'_\alpha|F_k\rangle$$

$$S_{\alpha k}^\dagger = \langle F_\alpha|F'_k\rangle$$

注意 F'_α 与 F'_k 是同组基矢（同表象）中不同的基矢，F'_α 与 F_α 是不同表象下的基矢，这四者都是不同的。

在该推导中

$$S = \langle x'|p'\rangle$$

$$S^\dagger = \langle p''|x''\rangle$$

由算符幺正表换的定义：$L' = SLS^\dagger$，有：

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle = \int\int dp'dp''\langle x'|p'\rangle\langle p'|\hat{p}|p''\rangle\langle p''|x''\rangle$$

说这么多，只是要你知道这回事就够了。实际操作哪要绕这么大弯！！
推导方法二：

由量子力学基本对易关系 $[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar$

$$\begin{aligned}
\langle x'|[\hat{x},\hat{p}]|x''\rangle &= i\hbar\langle x'|x''\rangle \\
&= i\hbar\delta(x'-x'') \\
\langle x'|[\hat{x},\hat{p}]|x''\rangle &= \langle x'|\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}|x''\rangle \\
&= \langle x'|\hat{x}\hat{p}|x''\rangle - \langle x'|\hat{p}\hat{x}|x''\rangle \\
&= (\hat{x}|x'\rangle)^*\hat{p}|x''\rangle - \langle x'|\hat{p}x''|x''\rangle \\
&= (x'|x'\rangle)^*\hat{p}|x''\rangle - x''\langle x'|\hat{p}|x''\rangle \\
&= x'\langle x'|\hat{p}|x''\rangle - x''\langle x'|\hat{p}|x''\rangle \\
&= (x'-x'')\langle x'|\hat{p}|x''\rangle
\end{aligned}$$

即：

$$(x'-x'')\langle x'|\hat{p}|x''\rangle = i\hbar\delta(x'-x'')$$

利用 $\delta(x)$ 的性质：$\delta(-x)=\delta(x)$　　$x\frac{d}{dx}\delta x=-\delta(x)$

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{p}|x''\rangle &= i\hbar\frac{1}{(x'-x'')}\delta(x'-x'')\\ &= i\hbar\frac{1}{(x'-x'')}\bullet-(x'-x'')\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')\\ &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')\\ \text{或者}\ &= i\hbar\frac{1}{(x'-x'')}\delta(x''-x') \qquad \text{利用}\delta(-x)=\delta(x)\\ &= i\hbar\frac{1}{(x'-x'')}\bullet-(x''-x')\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')\\ &= i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')\end{aligned}$$

即：

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')$$

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')$$

这两个式子，第一个式子是常见的，也是好记的；第二个式子也不差，也有重要应用。两式的不同来源于变量的选取吧。

对于 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')=i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')$ 也有独立的证明，即反复利用利用 $\delta(x)$ 的性质：$\delta(-x)=\delta(x)$　　$x\frac{d}{dx}\delta x=-\delta(x)$ 证明如下：

$$\begin{aligned}-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'') &= -i\hbar\frac{1}{x'-x''}(x'-x'')\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')\\ &= i\hbar\frac{1}{x'-x''}\delta(x'-x'')\\ &= i\hbar\frac{1}{x'-x''}\delta(x''-x')\\ &= i\hbar\frac{1}{(x'-x'')}\bullet-(x''-x')\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')\\ &= i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x')\end{aligned}$$

（**4**）推导

$$\hat{p}|x\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial x}|x\rangle$$

其共轭式为

$$\langle x|\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x| \qquad \text{记忆，理解为 } \mathbf{x} \text{ 表象下的 } \mathbf{p} \text{ 算符}$$

这个推导式值得注意的，也是常用的！！

法一：

$$\begin{aligned}\hat{p}|x\rangle &= \hat{p}\int_{-\infty}^{+\infty}dp|p\rangle\langle p|x\rangle\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}dp\hat{p}|p\rangle\langle p|x\rangle \qquad \text{动量本征方程 } \hat{p}|p\rangle=p|p\rangle\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dpp|p\rangle\langle x|p\rangle^* \qquad \text{注意中间的 p 为动量的本征值了} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp|p\rangle p\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \qquad \langle x|p\rangle^* = (\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ipx}{\hbar}})^* \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp|p\rangle i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \qquad i\hbar\frac{\partial}{\partial x}e^{\frac{-ipx}{\hbar}} = i\hbar \bullet e^{\frac{-ipx}{\hbar}} \bullet \frac{-ip}{\hbar} \\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\int_{-\infty}^{+\infty} dp|p\rangle\langle p|x\rangle \qquad \text{这就是表象变换处理的过程吧！} \\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}|x\rangle
\end{aligned}
$$

注意不同，不要老想着将 $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 直接代入

法二：

利用

$$
\begin{aligned}
\langle x'|\hat{p}|x\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x) \\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x'|x\rangle \\
&= i\hbar\langle x'|\frac{\partial}{\partial x}|x\rangle \qquad \text{积分与求导可交换}
\end{aligned}
$$

两边乘以 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx'|x'\rangle$，利用 $\int_{-\infty}+\infty dx|x\rangle\langle x| = 1$，得

$$\hat{p}|x\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}|x\rangle$$

（**b**）动量表象中

不用多说，同理。例：

1、动量算符 p 的矩阵表示

$$\langle p'|\hat{p}|p''\rangle = p'\delta(p'-p'')$$

2、只依赖于 x 的势能算符 $V(x)$ 的矩阵表示

$$\langle p'|V(x)|p''\rangle = V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p'})\delta(p'-p'')$$

3、坐标算符 x 的矩阵表示

$$\langle p'|\hat{x}|p''\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p'')$$

10.3.3 Dirac 符号下算符 F 表示的力学量的平均值表示

在量子态 $|\psi\rangle$ 下，设 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$，已归一化，力学量的平均值可以如下求之。例如：

（1）势能 $V(x)$ 和动能 $T = \frac{p^2}{2m}$，在 x 表象中

（注意 $\overline{V(x)} = \langle\psi|V|\psi\rangle$ 不要跟在 x 表象中 $V(x)$ 的矩阵表示 $\langle x'|V|x''\rangle$ 搞混）

$$
\begin{aligned}
\overline{V(x)} &= \langle\psi|V|\psi\rangle \\
&= \int\int dxdx'\langle\psi|x\rangle\langle x|V|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle
\end{aligned}
$$

其他看书！！

10.3.4 利用 Dirac 符号求 Schrodinger 方程不同表象下的表示

设粒子在势场 $V(x)$ 中运动，$H=\frac{p^2}{2m}+V(x)$，则含时 schrodinger 方程的 Dirac 符号表示为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=H|\psi(t)\rangle$$

这是没有具体表象的形式。还记得波函数在具体表象下的形式 $\langle F|\psi\rangle$ 吗？

（**a**）在坐标 **x** 表象中，即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi(t)\rangle=\langle x|H|\psi(t)\rangle$$

两边都不用多说，Dirac 符号的标准形式，现在就是如何将它们写成波动力学下的形式。

左边

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi(t)\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)$$

右边

$$\begin{aligned}\langle x|H|\psi(t)\rangle&=\int dx'\langle x|H|x'\rangle\langle x'|\psi(t)\rangle\\&=\int dx'\langle x|(\frac{p^2}{2m}+V(x))|x'\rangle\langle x'|\psi(t)\rangle\\&=\int dx'[\frac{1}{2m}\langle x|p^2|x'\rangle+\langle x|V(x)|x'\rangle]\psi(x',t)\\&=\frac{1}{2m}\int\langle x|p^2|x'\rangle\psi(x',t)dx'+\int\langle x|V(x)|x'\rangle\psi(x',t)dx'\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int\delta(x-x')\psi(x',t)dx'+V(x)\int\delta(x-x')\psi(x',t)dx'\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t)+V(x)\psi(x,t)\end{aligned}$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t)+V(x)\psi(x,t)$$

这就是我们常见的一维 schrodinger 方程。

（**b**）在坐标 **p** 表象中，即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p|\psi(t)\rangle=\langle p|H|\psi(t)\rangle$$

左边

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p|\psi(t)\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(p,t)$$

右边

$$\begin{aligned}\langle p|H|\psi(t)\rangle&=\int dp'\langle p|H|p'\rangle\langle|p'|\psi(t)\\&=\int dp'\langle p|(\frac{p^2}{2m}+V(x))|p'\rangle\psi(p',t)\\&=\int dp'\langle p|\frac{p^2}{2m}|p'\rangle\psi(p',t)+\int dp'\langle p|V(x)|p'\rangle\psi(p',t)\\&=\frac{p^2}{2m}\int dp'\delta(p-p')\psi(p',t)+V(i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\int dp'\delta(p-p')\psi(p',t)\\&=\frac{p^2}{2m}\psi(p,t)+V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p})\psi(p,t)\end{aligned}$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(p,t)=\frac{p^2}{2m}\psi(p,t)+V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p})\psi(p,t)$$

Chapter 11

自旋

11.1 电子自旋的提出

uhlenbeck 与 goudsmit 提出电子自旋假设的实验事实：
（1）碱金属光谱的双线结构
（2）反常 zeemar 效应

stern-gerlach 实验，直接证实：电子的自旋内禀磁矩

uhlenbeck 与 goudsmit 提出假设：
（1）每个电子具有自旋角动量 $\vec{S}$，它在任何方向上的投影只能取两个数值

$$S = \pm\frac{\hbar}{2}$$

注意：是电子的。
（2）每个电子具有自旋磁矩 $\vec{M}_s$，它和自旋角动量 S 的关系是：

$$\vec{M}_s = -\frac{e}{m_e}\vec{S} \quad (SI) \qquad \vec{M}_s = -\frac{e}{m_e c}\vec{S} \quad (CGS)$$

$\vec{M}_s$ 在空间任意方向上得投影只能取两个数值：

$$M_s = \pm\frac{\hbar e}{2m_e} = \pm M_B \quad (SI) \qquad M_s = \pm\frac{\hbar e}{2m_e} = \pm M_B \quad (CGS)$$

11.2 自旋算符

自旋算符 $\vec{S}$ 类似于角动量算符：

$$\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar\hat{\vec{S}}$$

分量形式：

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} &= (S_x\vec{i} + S_y\vec{j} + S_z\vec{k}) \times (S_x\vec{i} + S_y\vec{j} + S_z\vec{k}) \\
&= S_xS_y\vec{k} - S_xS_z\vec{j} - S_yS_x\vec{k} + S_yS_z\vec{i} + S_zS_x\vec{j} - S_zS_y\vec{i} \\
&= (S_yS_z - S_zS_y)\vec{i} + (S_zS_x - S_xS_z)\vec{j} + (S_xS_y - S_yS_x)\vec{k} \\
\vec{S} &= S_x\vec{i} + S_y\vec{j} + S_z\vec{k}
\end{aligned}$$

有：

$$\begin{cases} S_xS_y - S_yS_x = i\hbar S_z \\ S_yS_z - S_zS_y = i\hbar S_x \\ S_zS_x - S_xS_z = i\hbar S_y \end{cases}$$

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \qquad [l_x, l_y] = i\hbar l_z$$
$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x \qquad [l_y, l_z] = i\hbar l_x$$
$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y \qquad [l_z, l_x] = i\hbar l_z$$

11.3 自旋算符的本征值

（1）由于自旋 $\hat{S}$ 在空间任意方向的投影只能取两个数值 $pm\frac{\hbar}{2}$，所以 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 的本征值都为：

$$\pm\frac{\hbar}{2}$$

（2）自旋算符平方 $\hat{S}^2$ 的本征值：

$$\frac{3}{4}\hbar^2$$

由

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

这样写不是很准确，要在本征方程下才体现的出。

11.4 泡利算符

为简便起见，引进泡利算符 $\hat{\vec{\sigma}}$，它和 $\hat{\vec{S}}$ 的关系为：

$$S = \frac{\hbar}{2}\sigma$$

即：

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \qquad S_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \qquad S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

由

$$\frac{\hbar}{2}\sigma_x\frac{\hbar}{2}\sigma - \frac{\hbar}{2}\sigma_y\frac{\hbar}{2}\sigma_x = i\hbar\frac{\hbar}{2}\sigma \to \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z$$

同理其他。

有：

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2i\vec{\sigma}$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z$$
$$[\sigma_y, \sigma_z] = \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x$$
$$[\sigma_z, \sigma_x] = \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y$$

$\vec{\sigma}$ 的分量之间满足反对易关系：

$$\begin{aligned}\sigma_x\sigma_y+\sigma_y\sigma_x&=\frac{1}{2i}(\sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y)\sigma_y+\frac{1}{2i}\sigma_y(\sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y)\\&=\frac{1}{2i}(\sigma_y\sigma_z\sigma_y-\sigma_z\sigma_y^2+\sigma_y^2\sigma_z-\sigma_y\sigma_z\sigma_y)=0\end{aligned}$$

其他同理，有：

$$\begin{aligned}\sigma_x\sigma_y&=-\sigma_y\sigma_x=i\sigma_z\\\sigma_y\sigma_z&=-\sigma_z\sigma_y=i\sigma_x\\\sigma_z\sigma_x&=-\sigma_x\sigma_z=i\sigma_y\end{aligned}$$

11.5 泡利算符的本征值

由于 $\vec{S}$ 沿任何指定方向的投影（本征值）只能取 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 值，所以 $\vec{\sigma}$ 沿任何指定方向的投影只能取 ±1，有：

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

11.6 含有自旋波函数的表示

在 S_z 表象下电子的波函数写为：

$$\psi=\psi(\vec{r},S_z,t)$$

由于 S_Z 只能取两个数值 $\pm\frac{\hbar}{2}$，所以上式实际可以写为两个分量：

$$\begin{aligned}\psi_1&=\psi(\vec{r},+\frac{\hbar}{2},t)\\\psi_2&=\psi(\vec{r},-\frac{\hbar}{2},t)\end{aligned}$$

把这两个分量排成一个二行一列的矩阵

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_1(\vec{r},t)\\\psi_2(\vec{r},t)\end{pmatrix}$$

并规定第一行对应于 $S_z=\frac{\hbar}{2}$，第二行对应于 $S_z=-\frac{\hbar}{2}$。或

$$\psi=\psi_1(\vec{r},t)\chi_{\frac{1}{2}}+\psi_2(\vec{r},t)\chi_{-\frac{1}{2}}$$

其中 $\chi_{\frac{1}{2}},\chi_{-\frac{1}{2}}$ 为 S_z 的本征函数：

$$\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\qquad\chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

如果已知电子处于 $S_z=\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态，则它的波函数写为

$$\psi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}\psi_1(\vec{r},t)\\0\end{pmatrix}$$

同样，如果已知电子处于 $S_z=-\frac{\hbar}{2}$ 的自旋态，则它的波函数写为

$$\psi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\\psi_2(\vec{r},t)\end{pmatrix}$$

11.7 自旋算符的矩阵形式

电子的自旋算符是作用在电子波函数上的。既然电子波函数写成二行一列的矩阵，因而自旋算符应该是二行二列的矩阵。这样，自旋算符作用在二行一列的矩阵上，仍得到二行一列的矩阵。

选取 z 表象，设

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

由 $S_z\psi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\psi_{\frac{1}{2}}$，有

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a\psi_{\frac{1}{2}} \\ c\psi_{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix}$$

得：$a = 1, c = 0$

同理，由 $S_z\psi_{-\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\psi_{-\frac{\hbar}{2}}$

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} b\psi_{-\frac{1}{2}} \\ d\psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

得：$b = 0, d = -1$

于是 S_z 的矩阵形式为：

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

11.8 Pauli 矩阵

在 S_z 表象中 $\hat{S}_z$ 的矩阵形式为：

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

则 pauli 算符 $\hat{\sigma}_z$ 的矩阵形式为：

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

设 σ_x 矩阵表示为：

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

由 σ_z 与 σ_x 间的关系：$\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z$，有：

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a & b \\ -c & d \end{pmatrix}$$

$$a=-a \quad -d=d \Longrightarrow a=d=0$$

于是 σ_x 简化为：

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & b\\ c & 0\end{pmatrix}$$

再根据算符厄米性 $\sigma_x^\dagger=\sigma_x$，有 $c=b^*$，即：

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix}$$

再由 $\sigma_x^2=1$，有：

$$\sigma_x^2=\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|b|^2 & 0\\ 0 & |b|^2\end{pmatrix}=1$$

$$|b|^2=1$$

令

$$b=e^{i\alpha} \qquad \alpha \text{ 实数}$$

于是

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix}$$

利用 $\sigma_y=-i\sigma_z\sigma_x$，有:

$$\sigma_y=-i\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix}=-i\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ -e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix}$$

量子力学中力学量在任何表象中的矩阵表示，都有一个相位不定性，习惯上取 $\alpha=1$。

在 σ_z 表象中，pauli 算符 $\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y$ 的矩阵形式为：

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$$

这就是著名的 pauli 矩阵，应用极为广泛，应记牢。

11.9 在 σ_z 表象中

（**1**）在 σ_z 表象中，算符 $\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y$ 的本征值和本征矢（本征态，本征函数）：

本征值	本征矢（态）	本征值	本征矢（态）
$\sigma_z=1$	$\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\alpha$	$\sigma_z=-1$	$\chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\beta$
$\sigma_x=1$	$\chi_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$	$\sigma_x=-1$	$\chi_{-\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$
$\sigma_y=1$	$\chi_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix}$	$\sigma_y=-1$	$\chi_{-\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}$

< 推导不用多说，用本征方程算就是了 >

（**2**）在 σ_z 表象中，σ_n 的本征值和本征矢（态，函数）：

给定 (θ,ϕ) 方向单位矢量

$$\vec{n}=(n_x,n_y,n_z)=(\sin\theta\cos\phi,\sin\theta\sin\phi,\cos\theta)$$

$\sigma_n = \vec{\theta} \bullet \vec{n}$ 为 $\vec{\sigma}$ 在 $\vec{n}$ 方向的投影。根据自旋的性质，σ_n 的本征值也只有 ± 1。由 $\vec{n}$ 表示也可以看出，有直角坐标和球坐标两种表示方式。

本征值	本征矢（态）	本征值	本征矢（态）
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{-i\varphi}{2}} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{-i\varphi}{2}} \\ -\cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}} \begin{pmatrix} 1+n_z \\ n_x + i n_y \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_z)}}$
$\sigma_n = 1$	$\phi_1(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} n_x - i n_y \\ 1-n_z \end{pmatrix}$	$\sigma_n = -1$	$\phi_{-1}(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-n_z)}} \begin{pmatrix} -(1-n_z) \\ n_x + i n_y \end{pmatrix}$

对于直角坐标分量表示如 $n_z \neq \pm 1$，二者等阶（仅有相因子的差别）。

如 $\vec{n} = (0,0,1)$ 即 $n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1 \Rightarrow \sigma_n = \sigma_z$，取

$$\phi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \phi_{-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

如 $\vec{n} = (0,0,-1)$ 即 $n_x = 0, n_y = 0, n_z = -1 \Rightarrow \sigma_n = -\sigma_z$，取

$$\phi_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \phi_{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

< 推导过程详见曾题集 6.12 >

11.10 总角动量

（曾书原话）电子自旋是一种相对论效应。可以证明，中心力场 $V\vec{r}$ 中运动的电子的相对论波动方程，在过渡到非相对论极限时，Hamilton 量中将出现一项自旋—耦合项（称为 Thomas 项）

$$\xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

其中 $\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$。此时 Hamilton 量为：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L}$$

考虑自旋轨道耦合作用后，轨道角动量 L 及自旋角动量 S 都不再是守恒量：(参考季燕江)

证明：

$$\begin{aligned}
[\vec{L}, H] &\propto [\vec{L}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \\
&= [L_x, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{i} + [L_y, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{j} + [L_z, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{k} \\
&\text{只要一个分量不为零则就不是守恒量} \\
[L_z, \vec{S}\cdot\vec{L}] &= [L_z, S_xL_x] + [L_z, S_yL_y] + [L_z, S_zL_z] \\
&= S_x[L_z, L_x] + S_y[L_z, L_y] + S_z[L_z, L_z] \qquad [L_z, S_x] = 0\text{，S 与 L 对易} \\
&= i\hbar S_xL_y - i\hbar S_yL_x \neq 0 \\
\text{同理：}[\vec{S}, H] &\propto [\vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \\
&= [S_x, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{i} + [S_y, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{j} + [S_z, \vec{S}\cdot\vec{L}]\vec{k} \\
[S_z, \vec{S}\cdot\vec{L}] &= [S_z, S_xL_x] + [S_z, S_yL_y] + [S_z, S_zL_z] \\
&= [S_z, S_x]L_x + [S_z, S_y]L_y + [S_z, S_z]L_z \qquad [S_z, L_x] = 0\text{,S 与 L 对易} \\
&= i\hbar S_yL_x - i\hbar S_xL_y \neq 0
\end{aligned}$$

同时可以看出：$[L_z, \vec{S}\cdot\vec{L}] + [S_z, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$

即：$[L_z + S_z, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$

同理有：$[L_x + S_x, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0 \qquad [L_y + S_y, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$

即：$[(L_x + S_x)\vec{i} + (L_y + S_y)\vec{j} + (L_z + S_z)\vec{k}, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$

即：$[\vec{L} + \vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$

得证。

定义总角动量算符

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

可以证明总角动量 $\vec{J}$ 为守恒量：

证明：

$$\begin{aligned}[\vec{J}, H] &= \frac{1}{2m}[\vec{L} + \vec{S}, p^2] + [\vec{L} + \vec{S}, V(r)] + \xi(r)[\vec{L} + \vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \\ &= \frac{1}{2m}[\vec{L}, p^2] + [\vec{L}, V(r)] + \xi(r)[\vec{L} + \vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \\ &= 0\end{aligned}$$

S 除了与自身有关系的，其他都对易！

$[\vec{L} + \vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] = 0$ 见上面

$[\vec{L}, p^2] = 0 \qquad [\vec{L}, V(r)] = 0$ 见角动量算符对易式的那个章节

得证。

Chapter 12

双粒子系统

12.1 无相互作用的双粒子系统（双粒子系统空间部分）

可分辨的双粒子：

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)$$

全同粒子（顾名思义，完全相同，不可分辨）：

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=A[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\pm\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

归一化：

$$\int\int\left|\psi_{\pm}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right|^2 d\vec{r}_1\vec{r}_2=1$$

$$A^2\int\int(\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2)\pm\phi_b^*(\vec{r}_1)\phi_a^*(\vec{r}_2))(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\pm\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2))d\vec{r}_1\vec{r}_2$$

$$=A^2\left[\int\int\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2\right]$$

费米子，奇数个 $\frac{1}{2}$ 自旋，两粒子不能处于同一状态，有：电子等。

$$\psi_-(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r_1})\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

ϕ_a, ϕ_b 正交，归一。$\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化系数。这样写是，当 $\phi_a = \phi_b$ 时，$\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ 符合费米子不能处于同一状态的特性。

玻色子，整数个 $\frac{1}{2}$ 自旋，两粒子可以处于同一状态，有：光子等。

$$\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

12.1.1 例

设两个无相互作用的粒子处于半壁无限深势阱，讨论系统的基态与第一激发态：

一个粒子时的波函数为：

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \qquad E_n = n^2 k, \quad k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

1、两粒子是可分辨的粒子

（1）基态：两粒子都处于基态。系统基态就是将各自基态相乘。

$$\psi_1 = \psi_{11}(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x_2 = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}$$

$$E_1 = E_{11} = k + k = 2k$$

（2）第一激发态：出现了简并，粒子 A 处于基态，B 处于第一激发态；或粒子 A 处于第一激发态，B 处于基态。

$$\psi_2 = \psi_{12} = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_2}{a} = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a}$$

$$E_2 = E_{12} = k + 4k = 5k$$

$$\psi_2 = \psi_{21} = \phi_2(x_1)\phi_1(x_2) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_2}{a} = \frac{2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}$$

$$E_2 = E_{21} = 4k + k = 5k$$

2、两粒子是全同玻色子

（1）基态：与上面的可辨（非全同）粒子相同，两粒子都处于基态。

$$\psi_1 = \psi_{11} = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a} \qquad E_1 = k + k = 2k$$

（2）第一激发态：与上面的可辨粒子不同，发生变化，即：仍有一个粒子处于基态，另一个处于第一激发态，但不知道哪个处于基态，哪个处于第一激发态。无简并。

$$\psi_2 = \psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) + \phi_2(x_1)\phi_1(x_2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a}]$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{a}[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}]$$

$$E_2 = k + 4k = 5k$$

3、两粒子是全同费米子

（1）基态：与前两者基态不同，粒子无法处于同一态，它的系统基态就是一个粒子处于基态，另一个粒子处于第一激发态。系统不存在前面的 $2k$ 能量。

$$\psi_1 = \psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_2(x_1)\phi_1(x_2)] = \frac{\sqrt{2}}{a}[\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}]$$

$$E_1 = k + 4k = 5k$$

（2）第一激发态：考察不同能级，发现分别处于 1、3 态能量为 $10k$ 即第一激发态；处于 2、3 态能量为 $13k$ 为第二激发态；处于 1、4 态能量为 $17k$ 为第三激发态。

$$\psi_2=\psi_{13}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x_1)\phi_3(x_2)-\phi_3(x_1)\phi_1(x_2)]=\frac{\sqrt{2}}{a}[\sin\frac{\pi x_1}{a}\sin\frac{3\pi x_2}{a}-\sin\frac{3\pi x_1}{a}\sin\frac{\pi x_2}{a}]$$

$$E_1=k+9k=10k$$

12.2 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋态（自旋部分）

12.2.1 二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子体系的自旋算符

设两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子各自的自旋算符分别为 $\vec{s}_1$ 和 $\vec{s}_2$，令：

$$\vec{S}=\vec{s}_1+\vec{s}_2$$

是两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋算符之和，表示二自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋体系的自旋算符。因为 $\vec{s}_1,\vec{s}_2$ 分别属于两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子，是不同的自由度，分别作用在各自的自旋波函数上，所以 $[\vec{s}_1,\vec{s}_2]=0$。

$\vec{S}$ 与各分量 $S_\alpha(\alpha=x,y,z)$ 间的对易关系：

$$[S_x,S_y]=[s_{1x}+s_{2x},s_{1y}+s_{2y}]=[s_{1x},s_{1y}]+[s_{1x},s_{2y}]+[s_{2x},s_{1y}]+[s_{2x},s_{2y}]=i\hbar s_{1z}+i\hbar_{2z}=i\hbar S_z$$

同理有：$[S_y,S_z]=i\hbar S_x,[S_z,S_x]=i\hbar S_y$，跟单个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋对易关系一样。

S^2 与各分量 $S_\alpha(\alpha=x,y,z)$ 间的对易关系：

$$\begin{aligned}[S^2,S_x]&=[S_x^2+S_y^2+S_z^2,S_x]=[S_x^2,S_x]+S_y[S_y,S_x]+[S_y,S_x]S_y+S_z[S_z,S_x]+[S_z,S_x]S_z\\&=-i\hbar S_yS_z-i\hbar S_zS_y+i\hbar S_zS_y+i\hbar S_yS_z=0\end{aligned}$$

同理：$[S^2,S_y]=0,[S^2,S_z]=0$，也和单个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子自旋对易关系相同。

两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 粒子组成的体系，自旋自由度为 2 ，既可以选 (s_{1z},s_{2z}) 为自旋力学量的完全集，也可以选 (S^2,S_z) 为自旋力学量的完全集。

12.2.2 角动量非耦合表象

选 (s_{1z},s_{2z}) 为自旋力学量的完全集。设 s_{1z} 的本征态记为 α_1,β_1，s_{1z} 的本征态记为 α_2,β_2，则 (s_{1z},s_{2z}) 共同本征态有 4 个，即：

$$\alpha_1\alpha_2\qquad\beta_1\beta_2\qquad\alpha_1\beta_2\qquad\beta_1\alpha_2$$

其中 $\alpha=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},\beta=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$。以这四个本征态为基失的表象，称为角动量非耦合表象。就是说这个双粒子系统的粒子自旋虽然都是 $\frac{1}{2}$，但是之间没有相互作用，是非全同粒子。

12.2.3 角动量耦合表象

S_z 的本征态及本征值：

$$S_z\alpha_1\alpha_2=(s_{1z}+s_{2z})\alpha_1\alpha_2=s_{1z}\alpha_1\alpha_2+\alpha_1s_{2z}\alpha_2=\frac{\hbar}{2}\alpha_1\alpha_2+\frac{\hbar}{2}\alpha_1\alpha_2=\hbar\alpha_1\alpha_2$$

同理：$S_z\beta_1\beta_2=-\hbar\beta_1\beta_2,S_z\alpha_1\alpha_2=0,S_z\alpha_2\beta_1=0$ 即：S_z 的对应的本征值分别为：$\hbar,-\hbar,0,0$。

S^2 的本征态及本征值：

$$S^2=(\vec{s}_1+\vec{s}_2)^2=s_1^2+s_2^2+2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2=\frac{3}{2}\hbar^2+\frac{\hbar^2}{2}(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$$

其中：$\vec{s}_1=\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}_1, s_1^2=\frac{\hbar^2}{4}\sigma_1^2=\frac{\hbar^2}{4}(\sigma_{1x}^2+\sigma_{1y}^2+\sigma_{1z}^2)=\frac{3\hbar^2}{4}$，同理，$s_2^2=\frac{3\hbar^2}{4}$。

利用 $\sigma_x\alpha=\beta,\sigma_x\beta=\alpha,\sigma_y\alpha=i\beta,\sigma_y\beta=-i\alpha$：

$$S^2\alpha_1\alpha_2=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha_1\alpha_2+\frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z})\alpha_1\alpha_2=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha_1\alpha_2+\frac{\hbar^2}{2}\alpha_1\alpha_2=2\hbar^2\alpha_1\alpha_2$$

其中：$\sigma_{1x}\sigma_{2x}\alpha_1\alpha_2=\beta_1\beta_2,\sigma_{1y}\sigma_{1y}\alpha_1\alpha_2=-\beta_1\beta_2\sigma_{1z}\sigma_{2z}\alpha_1\alpha_2=\alpha_1\alpha_2$，同理，$S^2\beta_1\beta_2=2\hbar^2\beta_1\beta_2$，即：$\alpha_1\alpha_2,\beta_1\beta_2$ 是 S^2 的本征态。

$$S^2\alpha_1\beta_2=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha_1\beta_2+\frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z})\alpha_1\beta_2=\hbar^2\alpha_1\beta_2+\hbar^2\beta_1\alpha_2$$

其中：$\sigma_{1x}\sigma_{2x}\alpha_1\beta_2=\beta_1\beta_2,\sigma_{1y}\sigma_{2y}\alpha_1\beta_2=i\beta_1(-i)\beta_2=\beta_1\beta_2,\sigma_{1z}\sigma_{2z}\alpha_1\beta_2=-\alpha_1\beta_2$，同理，$S^2\beta_1\alpha_2=\hbar^2\alpha_1\beta_2+\hbar^2\beta_1\alpha_2$。$\alpha_1\beta_2,\beta_1\alpha_2$ 不是 S^2 的本征态，但可以用这个两个来构成。

令 $\chi=C_1\alpha_1\beta_2+C_2\beta_1\alpha_2$，代入本征方程：

$$S^2\chi=\lambda\hbar^2\chi$$

本征值就是一实数值。这里写成 $\lambda\hbar^2$ 无非是方便计算，而且观察 χ 的构成，可以预见到本征值中有 $\hbar^2$。

由以上讨论等式左边，有：

$$S^2\chi=(C_1+C_2)\hbar^2\alpha_1\beta_2+(C_1+C_2)\hbar^2\beta_1\alpha_2$$

等式右边：

$$\lambda\hbar^2\chi=\lambda\chi^2\alpha_1\beta_2+\lambda\hbar^2\beta_1\alpha_2$$

左右两边相等：

$$\begin{cases}C_1+C_2=\lambda C_1\\C_1+C_2=\lambda C_2\end{cases}\Longrightarrow\begin{cases}(1-\lambda)C_1+C_2=0\\C_1+(1-\lambda)C_2=0\end{cases}$$

这是一个线性方程组，利用线性代数的知识，此方程有非平庸解的充要条件为：

$$\begin{vmatrix}1-\lambda & 1\\1 & 1-\lambda\end{vmatrix}=0\qquad(1-\lambda)^2-1=0\qquad1+\lambda=\pm1\qquad\lambda=0,2$$

将 $\lambda=0$ 代入原方程组，有：$C_1=-C_2$；将 $\lambda=2$ 代入原方程组，有：$C_1=C_2$。于是这两个 S^2 的本征态和本征值分别为：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2],\quad 0;\qquad\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2],\quad 2\hbar^2$$

将 S^2 的本征值表示为：$s(s+1)\hbar^2$，则其本征值 $2\hbar^2,0$ 对应于 $s=1,0$，这样写可以突出 S^2,S_z 之间的关系。把 (S^2,S_z) 的共同本征函数记为 χ_{sM_s}，则：$s=1,M_s=0,\pm1;s=0,M_s=0$。这种造型是不是很像角量子数和磁量子数？

$s=1,(M_s=0,\pm)$ 的态称为“自旋三重态 (triplet)”，它们对于两个电子（自旋为 $\frac{1}{2}$ 的全同粒子）交换是对称的。$s=0,(M_s=0)$ 的态称为“自旋单态 (singlet)”，它们对于两个电子交换是反对称的。(S^2,S_z) 共同本征函数及本征值见下表：

	(S^2,S_z) 共同本征函数 χ_{sM_s}	S	M_s	S^2	S_z
χ_{11}	$\alpha_1\alpha_2$	1	1	$2\hbar^2$	$\hbar^2$
χ_{10}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2]$	1	0	$2\hbar^2$	0
$\chi_{1,-1}$	$\beta_1\beta_2$	1	-1	$2\hbar^2$	$-\hbar^2$
χ_{00}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2]$	0	0	0	0

Chapter 13

微扰论

多多融入自己的想法、疑惑、问题，而不是僵硬的照搬、照抄，这样才能深刻的把握它。

参考：
1、苏汝铿，《量子力学》（比起曾书觉得他讲的清楚些）
2、曾谨言，《量子力学》第四版卷一

近似法的精神：
1、从已知的较简单问题的准确解出发，近似地求较复杂一些的问题的解；
2、了解这些求解方法的近似程度，估算出近似解和准确解之间的最大偏离。

13.1 非简并定态微扰论

非简并定态微扰论，顾名思义，没有简并、与时间无关、微小扰动，即：讨论体系在受到外界与时间无关的微小扰动时，它的能级和波函数所发生的变化。

13.1.1 非简并定态微扰论运用的条件

设体系的哈密顿量 (Hamilton)H 不显含时间 t，定态薛定谔方程（能量本征方程）为：

$$H\psi = E\psi$$

满足下述条件：
（1）H 可分解为 H_0 和 H' 两部分，H_0 厄米，而且 H' 远小于 H_0：

$$H = H_0 + H'$$

$$H' \ll H_0$$

即：
1、H 与 H_0 的差别很小，H' 视为加于 H_0 的微扰。
2、H' 远远小于 H_0 的严格意义将在以后详细说明。
3、H 不显含 t，所以无论 H_0 或是 H' 均不显含 t。
（2）H_0 的本征值和本征函数已经求出，即在 H_0 的本征方程 $H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ 中，能级 $E_n^{(0)}$ 及波函数 $\psi_n^{(0)}$ 都已知。

微扰论的任务：从 H_0 的本征值和本征函数出发，近似求出经过微扰 H' 后，H 的本征值和本征函数。
（3）H_0 的能级无简并。严格点说，是要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级无简并。例如，要通过微扰论计算 H' 对 H_0 的第 4 个能级 $E_4^{(0)}$ 的修正，就要求 $E_4^{(0)}$ 无简并，它相应的波函数 $\psi_4^{(0)}$ 只有一个。其他能级既可以是简并的，也可以是非简并的。
（4）H_0 的能级组成分立谱。严格点说，至少必须要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级 $E_n^{(0)}$ 处于分立谱内，$E_n^{(0)}$ 是束缚态。

13.1.2 能量的各级修正

为表征微扰的近似程度，通常引进一个小参数 λ，将 H' 写成 $\lambda H'$，将 H' 的微小程度通过 λ 反映出来。即：

$$\begin{aligned} H\psi_n &= E\psi_n \\ (H_0+H')\psi_n &= E\psi_n \\ (H_0+\lambda H')\psi_n &= E\psi_n \end{aligned} \tag{1}$$

将能级 E_n 和波函数 ψ_n 按 λ 展开：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{2}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots \tag{3}$$

$E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \cdots, \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \cdots$ 分别表示能级 E_n 和波函数 ψ_n 的一级、二级……修正。
并约定：波函数的各高级近似解与零级近似解都正交，即：

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle = 0 \qquad s = 1, 2, 3, \cdots$$

注意：这是曾书中的约定，有了这个约定，计算将很轻松。但怎么看这个约定都有些牵强，很主观。目前没看到证明。但在苏汝铿的书并没有用到这个约定，更严密些。详看苏书，这里姑且用这个约定。

将 (2)(3) 代入 (1) 有：

$$\begin{aligned} &(H_0+\lambda H')(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda^3\psi_n^{(3)} + \cdots) = \\ &(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda^3\psi_n^{(3)} + \cdots) \end{aligned} \tag{4}$$

比较（4）式两端 λ 的同次幂，得出各级方程为：

$$\begin{aligned} &\text{零级项}\lambda^0: && H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \\ &\text{一级项}\lambda^1: && \lambda H_0\psi_n^{(1)} + \lambda H'\psi_n^{(0)} = \lambda E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + \lambda E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \\ &\text{二级项}\lambda^2: && \lambda^2 H_0\psi_n^{(2)} + \lambda^2 H'\psi_n^{(1)} = \lambda^2 E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + \lambda^2 E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \\ &\text{三级项}\lambda^3: && \lambda^3 H_0\psi_n^{(3)} + \lambda^3 H'\psi_n^{(2)} = \lambda^3 E_n^{(0)}\psi_n^{(3)} + \lambda^3 E_n^{(1)}\psi_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(2)}\psi_n^{(1)} \\ &&& \quad + \lambda^3 E_n^{(3)}\psi_n^0 \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

【发现没有，将 H' 的上标看成 1，头顶系数和为相应 λ 次数，这样写起来就有规律，很快。】
移项有：

$$\text{零级项}\lambda^0: \quad (H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 \tag{5}$$

$$\text{一级项}\lambda^1: \quad (H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(0)} \tag{6}$$

$$\text{二级项}\lambda^2: \quad (H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \tag{7}$$

$$\text{三级项}\lambda^3: \quad (H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(3)} = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(2)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(3)}\psi_n^{(0)} \tag{8}$$

……

【这几个式子最好记住，注意其中的规律，$E_n^{()}$ 由低走高，$\psi_n^{()}$ 由高走低；如果实在记不住那就只能推了。这几个式子是求修正项的关键（核心），有了这才能求能量修正，波函数修正。】

将上面的（5）——（8）式写成 Dirac 符号的形式为：

$$
\begin{aligned}
(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(0)}\rangle &= 0\\
(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle &= (E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(0)}\rangle\\
(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle &= (E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\\
(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(3)}\rangle &= (E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(2)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(1)}+E_n^{(3)}|\psi_n^{(0)}\rangle
\end{aligned}
$$

（6）——（8）式两边左乘 $\langle\psi_n^{(0)}|$，并利用约定：$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(s)}\rangle=0 \qquad s=1,2,3,\cdots$，以（6）式为例：

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_n^{(0)}|(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle &= \langle\psi_n^{(0)}|(E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(0)}\rangle\\
\langle\psi_n^{(0)}|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle-\langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle &= \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle-\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_n^{(0)}|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle &= (H_0|\psi_n^{(0)}\rangle)^*|\psi_n^{(1)}\rangle && \\
&= (E_0|\psi_n^{(0)}\rangle)^*|\psi_n^{(1)}\rangle && \text{本征方程}H_0\psi_n^{(0)}=E_0\psi_n^{(0)}\\
&= E_0\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle && \text{角标太多看起来有点晕！}\\
&= 0 && \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(s)}\rangle=0\\
\langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle=0 && E_n^{(0)}\text{ 为本征值是常数}\\
\langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n^{(1)} &&
\end{aligned}
$$

有：

$$E_n^{(1)}=\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle$$

同理可以得出：

$$E_n^{(1)}=\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$E_n^{(2)}=\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$E_n^{(3)}=\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(2)}\rangle$$

$$E_n^{(3)}=\langle\psi_n^{(1)}|H'-E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle$$

对于 $E_n^{(3)}$ 简化的形式，可以直接用微扰一级近似波函数（而不需用二级近似波函数）来计算。

证明：

式（7）两边左乘 $\langle\psi_n^{(1)}|$，得：

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_n^{(1)}|(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle &= \langle\psi_n^{(1)}|(E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(1)}\rangle-\langle\psi_n^{(1)}|E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\\
&= \langle\psi_n^{(1)}|(E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(1)}\rangle
\end{aligned}
$$

式（6）两边左乘 $\langle\psi_n^{(2)}|$，并利用 $E_n^{(3)}=\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(2)}\rangle$，得：

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_n^{(2)}|(H_0-E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle &= \langle\psi_n^{(2)}|(E_n^{(1)}-H')|\psi_n^{(0)}\rangle\\
&= 0-E_n^{(3)}=-E_n^{(3)}
\end{aligned}
$$

利用 H_0 的厄米性，以上两式的左边相等，有：

$$E_n^{(3)}=\langle\psi_n^{(1)}|H'-E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle$$

得证。

13.1.3 能量、波函数的一级近似项

由于 H_0 厄米，H_0 的本征函数系 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 是正交、归一、完备、封闭系，可将一级波函数修正 ψ_n^1 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 系展开：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle \tag{9}$$

【角标太多够晕的，记着，上标数字表示修正的级数。注意这个求和，包含了 H_0 所有的本征函数】
将上式代入（6）式 $(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(0)}\rangle$ 有：

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(0)}\rangle$$

两边左乘 $\langle\psi_k^{(0)}|$（求标积），利用 H_0 本征态的正交归一性，有：【这是至关重要的一步！】

$$\langle\psi_k^{(0)}|(H_0 - E_n^{(0)}) \sum_l a_l^{(1)} |\psi_l^{(0)}\rangle = \langle\psi_k^{(0)}|(E_n^{(1)} - H')|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$E_k^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \langle\psi_k^{(0)}|\psi_l^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \langle\psi_k^{(0)}|\psi_l^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} \langle\psi_k^{(0)}|\psi_n^{(0)}> - \langle\psi_k^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$E_k^0 a_k^{(1)} - E_n^{(0)} a_k^{(1)} = E_n^{(1)} \delta_{kn} - H'_{kn} \tag{10}$$

其中，记 $H'_{kn} = \langle\psi_k^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle$ [1]
能量一级修正 $E_n^{(1)}$:
即 k=n 时，

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle$$

波函数一级修正 $\psi_n^{(1)}$: 用 H_0 的本征函数系表示
当 $k \neq n$ 时，由（10）式有【这是个求 H_0 本征函数系的系数的过程】:

$$a_k^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

由（9）式有：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}$$

【（1）注意这个求和，包含了 H_0 所有的本征函数，除了 k=n 项，即除了第 n 个 H_0 本征函数 $\psi_n^{(0)}$，这有点奇怪，不是要完全系吗？（2）注意下标的顺序！！】

13.1.4 能量二级近似项

$$\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(1)}\rangle \\
&= \langle\psi_n^{(0)}|H'| \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_k^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} H'_{kn}
\end{aligned}$$

[1] 这不就是算符 H' 在 H^0 表象下的矩阵元吗？

$$= \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

注意这个求和，包含了 H_0 所有的本征函数

13.1.5 非简并定态微扰论的应用示例

例：一电荷为 e 的线性谐振子受到恒定弱电场 ε 作用，电场沿正 x 方向。用微扰法求体系的定态能量和波函数。

【解】

体系的哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - e\varepsilon x$$

在弱电场情况下，最后一项很小，因此令：

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

$$\hat{H}' = -e\varepsilon x$$

$\hat{H}^0$ 是线性谐振子的哈密顿算符，它的本征值和本征函数已在前面求出。

本征值：

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), n = 0, 1, 2, \cdots$$

本征函数：

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2} H_n(\alpha x)$$

（1）计算微扰对第 n 能级的修正：

①能量的一级修正：

$$E_n^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{0*}(x)\hat{H}'\psi_n^0(x)dx = -N_n^2 e\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} xH_n^2(\alpha x)e^{-\alpha^2 x^2}dx = 0$$

$H_n^2(\alpha x)$ 一定是 x 的偶函数，因此上式中被积函数是 x 奇函数，积分等于零。

②能量的二级修正：

计算微扰矩阵元：

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= \int -\infty^{+\infty} \psi_m^{0*}(x)\hat{H}'\psi(x)dx \\ &= -N_m N_n e\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} xH_m(\alpha x)H_n(\alpha x)e^{-\alpha^2 x^2}dx \\ &= -\frac{N_m N_n e\varepsilon}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}d\xi \end{aligned}$$

由厄米多项式的递推公式：$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0$，有：

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

代入 H'_{mn}，有：

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= -\frac{N_m N_n e\varepsilon}{\alpha^2}[\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} H_{n+1}(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2}d\xi + n\int_{-\infty}^{+\infty} H_{n-1}(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2}d\xi] \\ &= -\frac{e\varepsilon}{\alpha}[(\frac{n+1}{2}^{\frac{1}{2}})\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n+1}^0(x)\psi_m^0(x)dx + (\frac{n}{2})^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n-1}^0\psi_m(x)^0dx] \\ &= -e\varepsilon(\frac{\hbar}{2\mu\omega})^{\frac{1}{2}}[(n+1)^{\frac{1}{2}}\delta_{m,n+1} + n^{\frac{1}{2}}\delta_{m,n-1}] \end{aligned}$$

最后一步是因为 $\psi_n^0(x)$ 是 $\hat{H}^0$ 的本征函数，它具有正交归一性。
代入能量的二级修正公式，有：

$$\begin{aligned}E_n^2 &= \sum_{m,m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0-E_m^0}\\ &= \frac{\hbar e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega}\left[\frac{n+1}{E_n^0-E_{n+1}^0}+\frac{n}{E_n^0-E_{n-1}^0}\right]\\ &= \frac{\hbar e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega}\left[-\frac{n+1}{\hbar\omega}+\frac{n}{\hbar\omega}\right]\\ &= -\frac{e^2\varepsilon^2}{2\mu\omega}\end{aligned}$$

上式表明，能级移动与 n 无关，即与振子的状态无关。【其实前面通过变量替换证明过了。】
（2）波函数的一级修正：

$$\begin{aligned}\psi_n^1 &= \sum_{m,m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^0-E_m^0}\psi_m^0\\ &= -e\varepsilon(\frac{\hbar}{2\mu\omega})^{\frac{1}{2}}\left[\frac{(n+1)^{\frac{1}{2}}\psi_{n+1}^0}{E_n^0-E_{n+1}^0}+\frac{n^{\frac{1}{2}}\psi_{n-1}^0}{E_n^0-E_{n-1}^0}\right]\\ &= e\varepsilon(\frac{1}{2\hbar\mu\omega^3})^{\frac{1}{2}}[(n+1)^{\frac{1}{2}}\psi_{n+1}^0-n^{\frac{1}{2}}\psi_{n-1}^0]\end{aligned}$$

上式对 $n\geq 1$ 成立，如果讨论基态，$n=0$，则上式括号中只有第一项，而无第二项。

13.2 简并定态微扰论

【注意这里与前面的讨论有所不同，这里讨论的是有简并的第 k 能级及求该能级的一级近似项；前面零级波函数是已知的，而这里的有简并的零级波函数是未知的，还要求。】

假设 H_0 有 n 个本征值其第 k 个本征值 $E_k^{(0)}$ 有 f_k 重简并，即：属于 H_0 的本征值 $E_k^{(0)}$ 有 f_k 个本征函数：$\psi_{k1}^{(0)},\psi_{k2}^{(0)},\cdots,\psi_{k\mu}^{(0)},\cdots,(\mu=1,2,\cdots,f_k)$，$H_0$ 的本征函数构成的完全系为：$\psi_1^{(0)};\psi_2^{(0)};\cdots;(\psi_{k1}^{(0)},\psi_{k2}^{(0)},\cdots,\psi_{kf_k}^{(0)})$
【注意分清各角标的意思，这里讨论的是零级近似（对 H 而言）的有简并的第 K 级（对 H_0 而言）。】
这时，与非简并态不同，零级波函数 $\psi_k^{(0)}$ 还不能完全确定，但其一般形式为该级 (k 级) 的 f_k 个的本征函数的线性叠加：

$$\begin{aligned}|\psi_k^{(0)}> &= \sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle\\ &= a_1\psi_{k1}^{(0)}+a_2\psi_{k2}^{(0)}+\cdots+a_\mu\psi_{k\mu}^{(0)}+\cdots+a_{f_k}\psi_{kf_k}^{(0)}\end{aligned}$$

这时 $|\psi_k^{(1)}\rangle$ 则表示为：

$$\begin{aligned}|\psi_k^{(1)}\rangle &= \sum_{n=1}^{n,n\neq k}b_n|\psi_n^{(0)}\rangle+\sum_{\mu=1}^{f_k}c_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle\\ &= b_1\psi_1^{(0)}+b_2\psi_2^{(0)}+\cdots+c_1\psi_{k1}^{(0)}+c_2\psi_{k2}^{(0)}+\cdots+c_{f_k}\psi_{kf_k}^{(0)}+\cdots+b_n\psi_n^{(0)}\end{aligned}$$

【非简并比较比较！！】
代入（6）式 $(H_0-E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle=(E_k^{(1)}-H')|\psi_k^{(0)}\rangle$【针对有简并的那个能级，注意能级的一致】，有：

$$(H_0-E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}>=(E_k^{(1)}-H')\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$$

左乘 $\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|$（左乘这个的过程就是取标积），有：

$$\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|(H_0-E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}>=\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|(E_k^{(1)}-H')\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$$

参考前面，利用 H_0 的本征函数的正交性 $\langle\psi_\alpha^{(0)}|\psi_\beta^{(0)}>=\delta_{\alpha\beta}$，有：

$$\begin{aligned}\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|H_0|\psi_k^{(1)}\rangle&=\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|H_0|\sum_{n=1}^{n,n\neq k}b_n|\psi_n^{(0)}\rangle+\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|H_0|\sum_{\mu=1}^{f_k}c_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}>\\&=0+c_\nu E_k^{(0)}\\\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|E_k^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle&=c_\nu E_k^{(0)}\\\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|(H_0-E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle&=0\end{aligned}$$

【注意与前面比较，看出其中不同！！】

$$\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|(E_k^{(1)}-H')\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle=0$$

$$\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|E_k^{(1)}\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle-\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|H'|\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle=0$$

调换顺序，简化，有：

$$\sum_{\nu=1}^{f_k}a_\nu H'_{\nu\mu}-\sum_{\nu=1}^{f_k}a_\nu E_k^{(1)}\delta_{\nu\mu}=0$$

即：

$$\sum_{\nu=1}^{f_k}(H'_{\nu\mu}-E_k^{(1)}\delta_{\nu\mu})a_\nu=0$$

其中 $H'_{\nu\mu}=\langle\psi_{k\nu}^{(0)}|H'|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$，省略了表明第 k 能级，但要清楚。
到此都可以想象出一个矩阵了，写成矩阵的形式，有：

$$\begin{bmatrix}H'_{11}-E_k^{(1)}&H'_{12}&\cdots&H'_{1f_k}\\H'_{21}&H'_{22}-E_k^{(1)}&\cdots&H'_{2f_k}\\\vdots&\vdots&\vdots&\vdots\\H'_{f_k1}&H'_{F_k2}&\cdots&H'_{f_kf_k}-E_k^{(1)}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_{f_k}\end{bmatrix}=0\tag{11}$$

其中 f_k 为简并度。这是以 $|\psi_k^{(0)}\rangle=\sum_{\mu=1}^{f_k}a_\mu|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$ 前的系数 a_μ 为未知数的一次齐次方程组。

13.2.1 简并能级一级修正

要想 a_μ 有不全为零的解的条件是：$\det|H'_{\nu\mu}-E_k^{(1)}\delta_{\nu\mu}|=0$，即：

$$\begin{vmatrix}H'_{11}-E_k^{(1)}&H'_{12}&\cdots&H'_{1f_k}\\H'_{21}&H'_{22}-E_k^{(1)}&\cdots&H'_{2f_k}\\\vdots&\vdots&\vdots&\vdots\\H'_{f_k1}&H'_{f_k2}&\cdots&H'_{f_kf_k}-E_k^{(1)}\end{vmatrix}=0$$

这个行列式方程称为久期方程。
解这个方程必然得到能量一级修正 $E_k^{(1)}$ 的简并度 f_k 个根（如有重根，重根也算一个）$E_{k\alpha}^{(1)}(\alpha=1,2,\cdots,f_k)$。

由 $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)}$
若 $E_k^{(1)}$ 的 f_k 个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 无重根，则一级微扰可以将 f_k 度简并完全消除；
若 $E_k^{(1)}$ 有几重根，则说不简并只是部分的被消除，必须进一步考虑能量的二级修正，才有可能使能级完全分裂开来。
有：

$$E_k = E_k^{(0)} + \begin{cases} E_{k1}^{(1)} \\ E_{k2}^{(1)} \\ \vdots \\ E_{kf_k}^{(1)} \end{cases}$$

13.2.2 简并零级波函数

将求解出来的 f_k 个根 $E_{k\alpha}^{(1)}$ 代入方程（11）（注意不是一起代入，而是一次代一个，一次解出一组 a_ν），可以得出相应的 f_k 组 $a_{\alpha\nu}(\alpha = 1, 2, \cdots, f_k)$。
于是得出的各简并项对应的零级波函数为：

$$|\psi_{k\alpha}^{(0)}\rangle = \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{\alpha\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle$$

有：

$$E_k = E_k^{(0)} + \begin{cases} E_{k1}^{(1)} \\ E_{k2}^{(1)} \\ \vdots \\ E_{kf_k}^{(1)} \end{cases} \qquad |\psi_{k\alpha}^{(0)}\rangle = \begin{cases} \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{1\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \\ \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{2\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \\ \vdots \\ \sum_{\nu=1}^{f_k} a_{f_k\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \end{cases}$$

13.2.3 简并定态微扰法的应用 –氢原子的一级斯塔克效应

【周世勋《量子力学教程》5.3】

斯塔克效应：氢原子光谱线在外电场作用下产生分裂的现象。

由于电子在氢原子中受到球对称的库仑场的作用，第 n 个能级有 n^2 度简并。当加入外电场后，势场的对称性受到破坏，能级发生分裂，使简并部分地被消除。

设外电场 ε 是均匀的，方向沿 z 轴，则电子在外电场中的势能为 $e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r}$，即氢原子在外电场中的哈密顿量为：$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{r^2} \qquad \hat{H}' = e\vec{\varepsilon}\cdot\vec{r} = e\varepsilon z = e\varepsilon r\cos\theta$$

原子内部的电场约为 $10^{11}V/m$，一般外电场达到 $10^9V/m$ 已经是很强的了，因此，相对于原子内部的电场，可将外电场看成微扰。

由于氢原子第一能级（基态）无简并，这里求氢原子在外电场中第二能级（第一激发态）的分裂情况。当 $n = 2$ 时，$\hat{H}^0$ 的本征值为：

$$E_2^0 = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{8a}$$

其中 $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ 是第一波尔半径。

当 $n=2$ 时，简并度为 $n^2=4$，相应的波函数为：

$$\phi_1=\psi_{200}=R_{20}Y_{00}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{1}{a})^{\frac{3}{2}}(2-\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{2a}}$$
$$\phi_2=\psi_{210}=R_{21}Y_{10}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{1}{a})^{\frac{3}{2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta$$
$$\phi_3=\psi_{211}=R_{21}Y_{11}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}(\frac{1}{a})^{\frac{3}{2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi}$$
$$\phi_4=\psi_{21,-1}=R_{21}Y_{1,-1}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}(\frac{1}{a})^{\frac{3}{2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

（1）求第二能级的一级修正值。【前面的二是能级，后面的一是修正级数】

先求 $\hat{H}'$ 的矩阵元，由球谐函数的奇偶性，可以看出，除矩阵元 $\hat{H}'_{12}$ 不等于零，其他矩阵元都是零。

$$\begin{aligned}H'_{12}=H'_{21}&=\int\phi_1^*\hat{H}'\phi_2d\tau\\&=\frac{1}{32\pi}(\frac{1}{a})^3\int_o^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}(2-\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{2a}}e\varepsilon r\cos\theta\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta r^2\sin\theta drd\theta d\varphi\\&=\frac{1}{32\pi}(\frac{1}{a})^4e\varepsilon\int_o^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}(2-\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{a}}r^4\cos^2\theta\sin\theta drd\theta d\varphi\\&=\frac{1}{16}(\frac{1}{a})^4e\varepsilon\int_o^\infty\int_0^\pi(2-\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{a}}r^4\cos^2\theta\sin\theta drd\theta\\&=\frac{1}{24}\frac{e\varepsilon}{a^4}\int_0^\infty(2-\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{a}}r^4dr\\&=-3e\varepsilon a\end{aligned}$$

代入久期方程有：

$$\begin{vmatrix}-E_2^1&-3e\varepsilon a&0&0\\-3e\varepsilon a&-E_2^1&0&0\\0&0&-E_2^1&0\\0&0&0&-E_2^1\end{vmatrix}=0$$

即：$(E_2^1)^2[(E_2^1)^2-(3e\varepsilon a)^2]=0$

解得：

$$E_{21}^1=3e\varepsilon a$$
$$E_{22}^1=-3e\varepsilon a$$
$$E_{23}^1=E_{24}^1=0$$

讨论：

最后两根是重根。由此可见，在外电场的作用下，原来是四度简并的能级，在一级修正中分裂为三个能级，简并部分的被消除。三个能级为：$E_2^0+3e\varepsilon a, E_2^0, E_2^0-3e\varepsilon$。

相应地，原来从 E_2^0 跃迁到 E_1^0 的一根谱线也变成了三根线。一根仍然保持原有的频率，另两根，一根频率大些，一根频率小些。【缺图】

（2）求第二能级的零级近似波函数。

$$\begin{pmatrix}-E_2^1&-3e\varepsilon a&0&0\\-3e\varepsilon a&-E_2^1&0&0\\0&0&-E_2^1&0\\0&0&0&-E_2^1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1^0\\C_2^0\\C_3^0\\C_4^0\end{pmatrix}=0$$

得一组线性方程：

$$\begin{aligned} -3e\varepsilon a C_2^0 - E_2^1 C_1^0 &= 0 \\ -3e\varepsilon a C_1^0 - E_2^1 C_2^0 &= 0 \\ E_2^1 C_3^0 &= 0 \\ E_2^1 C_4^0 &= 0 \end{aligned}$$

①当 $E_2^1 = E_{21} = 3e\varepsilon a$ 时，解得：

$$C_1^0 = -C_2^0 \qquad C_3^0 = C_4^0 = 0$$

对应于能级 $E_2^0 + 3e\varepsilon a$ 的零级近似波函数为：

$$\psi_{21}^0 = C_1^0\phi_1 - C_1^0\phi_2$$

归一化为：

$$\psi_{21}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

②当 $E_2^1 = E_{22} = -3e\varepsilon a$ 时，解得：

$$C_1^0 = C_2^0 \qquad C_3^0 = C_4^0 = 0$$

对应于能级 $E_2^0 - 3e\varepsilon a$ 的零级近似波函数为：

$$\psi_{22}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

③当 $E_2^1 = E_{23} = E_{24} = 0$ 时，解得：

$$C_1^0 = C_2^0 = 0 \qquad C_3^0和C_4^0为不同时等于零的常数$$

对应于能级 E_2 的零级近似波函数为：

$$\psi_{23}^0, \psi_{24}^0 = C_3^0\phi_3 + C_4^0\phi_4$$

13.3 含时微扰理论

设体系的哈密尔顿量可分成 H_0 和 H' 两部分，H_0 为无微扰部分，H_0 为无微扰部分，其本征值和本征函数已经得出，H' 为微扰部分，它是时间 t 的函数，它们满足的薛定谔方程分别是：

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

$$H = H^0 + H'(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_n}{\partial t} = H^0\Phi_n$$

H^0 的定态波函数是：

$$\Phi_n = \phi_n e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}$$

$$H^0\phi_n = E_n^0\phi_n^0$$

将 H 的本征态 ψ 按 Φ_n 展开：

$$\psi = \sum_n a_n(t)\Phi_n$$

代入薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$，得：

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\Phi_n + i\hbar\sum_n a_n(t)\frac{\partial\Phi_n}{\partial t} = \sum_n a_n(t)H^0\Phi_n + \sum_n a_n(t)H'\Phi_n$$

以 Φ_m^* 左乘上式，两端并对空间积分，有：

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\int \Phi_m^*\Phi_n d\tau + i\hbar\sum_n a_n(t)\int \Phi_m^*\frac{\partial\Phi_n}{\partial t}d\tau$$
$$=\sum_n a_n(t)\int \Phi_m^* H^0\Phi_n d\tau + \sum_n a_n(t)\int \Phi_m^* H'\Phi_n d\tau$$

注：求和符号蕴含括号，展开就知道，所以里面的东西不要随便提出。$d\tau$ 表示全空间积分。

利用公式，$i\hbar\frac{\partial\Phi_n}{\partial t}=H^0\Phi_n$ 及本征函数系 $\{\Phi_n\}$ 正交归一性，有：

$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt}=\sum_n a_n(t)\int \Phi_m^* H'\Phi_n d\tau=\sum_n a_n(t)\int \phi_m^* e^{\frac{iE_m t}{\hbar}}H'\phi_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}d\tau$$
$$=\sum_n a_n(t)\int \phi_m^* H'\phi_n d\tau\cdot e^{i\frac{E_m-E_n}{\hbar}t}$$
$$=\sum_n a_n(t)H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$$
$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt}=\sum_n a_n(t)H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$$

其中

$$H'_{mn}=\int \phi_m^* H'\phi_n d\tau \qquad \omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}$$

ω_{mn} 是从能级 E_n 跃迁到 E_m 的玻尔频率。这其实是 H^0 表象中的薛定谔方程。左乘 Φ_m^* 积分就是这个过程。$a_m(t)$ 是体系在 t 时刻的波函数。

若体系在 $t=0$ 时初态势 H^0 的第 k 个本征态，由 $\psi=\sum_n a_n(t)\Phi_n$，有：

$$\psi=\Phi_k=\sum_n \delta_{nk}\Phi_n$$
$$a_n(0)=\delta_{nk}$$

加入微扰 H' 后，则：

$$i\hbar\frac{da_n(t)}{dt}=\sum_n a_n(0)H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}=\sum_n \delta_{nk}H'_{mn}e^{i\omega_{mn}t}=H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t}$$
$$i\hbar\frac{da_n(t)}{dt}=H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t}$$

在一级近似下，它的解是：

$$a_m(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t'}dt'$$

$a_m(t)$ 表示体系在 t 时刻的波函数。

由于在 $t=0$ 时，体系处在 Φ_k 态，因此 $|a_m(t)|^2$ 表示体系从 $t=0$ 时 H_0 的 Φ_k 态到 $t=t_0$ 时跃迁到 H 的第 m 本征态的几率。通常，$a_m(t)$ 称为跃迁几率振幅，$|a_m(t)|^2$ 称为跃迁几率，记作：$W_{k\to m}$

$$W_{k\to m}=|a_m(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{mk}e^{i\omega_{mk}t'}dt'\right|^2$$

13.4 变分法求基态能量 E_0

详见苏汝铿 p246k269

设体系 hamilton 算符 $\hat{H}$ 的本征值由小到大依次排列为 $E_0,E_1,E_2,\ldots$，相应的本征函数为 $\psi_0,\psi_1,\psi_2,\ldots$，薛定谔方程

$$H\psi_n=E_n\psi_n$$

的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 是正交归一完备系。

任一归一化波函数 ϕ 都可按 $\{\psi_n\}$ 展开

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n$$

H 在 ϕ 态中的平均能量是：

$$\langle H \rangle = \langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{mn} C_m^* C_n \int \psi_m^* H \psi_n d\tau = \sum_{mn} C_m^* C_n E_n \delta_{mn} = \sum_m |C_m|^2 E_m$$

E_0 是体系的基态能量，$E_m > E_0 (m = 1, 2, \ldots)$，用 E_0 代替上式中 E_m，有：

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_m |C_m|^2 E_0$$

设 ϕ 已归一化，则：

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

13.4.1 变分法处理步骤

变分法处理步骤：

（1）选择一个含变分参量 λ 的尝试波函数 $\psi(\lambda)$；

（2）归一化 $\psi(\lambda)$，即求出：$\int \psi^*(\lambda)\psi(\lambda)d\tau = ??$ （$d\tau$ 表示全空间积分）；

（3）计算 H 的平均值

$$\langle H(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | H | \psi(\lambda) \rangle = \frac{\int \psi(\lambda) \hat{H} \psi(\lambda) d\tau}{\int \psi^*(\lambda)\psi(\lambda)d\tau}$$

（4）将 $\langle H(\lambda) \rangle$ 对 λ 变分取极小值（就是对 λ 求偏导取等于零吧）

$$\frac{\delta \langle H(\lambda) \rangle}{\delta \lambda}\Big|_{\lambda=\lambda_0} = 0$$

（5）将 λ_0 代入 $\langle H(\lambda) \rangle$ 中，则 $E_0 \approx \langle H(\lambda_0) \rangle$

13.5 选择定则

详见：Daivd.j.griffiths.p235

1. 除非 $\Delta l = \pm 1$，否则没有跃迁发生。
   即：两态间角量子数之差要为 ± 1。

2. 除非 $\Delta m = \pm 1 or 0$，否则没有跃迁发生。
   即：两态间磁量子数之差要为 $\pm 1 or 0$

Chapter 14

散射理论

参考：
1、周世勋《量子力学教程》

14.1 说在前面

在量子力学中，散射现在也称为碰撞现象。
1、弹性碰撞（弹性散射）：一粒子与另一粒子碰撞的过程中，只有动能的交换，粒子内部状态并无改变。
2、非弹性碰撞（非弹性散射）：碰撞中粒子内部状态有所改变。

14.1.1 束缚态理论与散射理论的比较

束缚态理论兴趣在于如何求出体系的离散的能量本征值和本征态，以及在外界作用下它们之间的量子跃迁概率；在实验上是主要通过光谱线的波长（频率）及谱线强度的观测，选择定则的分析等来获取有关的信息。

散射理论散射态是一种非束缚态，涉及体系能谱的连续区部分，人们可以自由地控制入射粒子的能量，这与处理束缚态的着眼点有所不同。在散射问题中，人们感兴趣的是散射粒子的角分布以及散射过程中粒子各种性质（例如，极化，角关联等）的变化。由于角分布等的实验观测都是在离开靶子“很远”的地方（相对而言，$r \gg \lambda, \lambda$ 是入射粒子的德布罗意波长）进行，因此角分布依赖于波函数在 $r \to \infty$ 的渐近行为。所以散射理论的兴趣不在于求能量本征值，而在于研究波函数在 $r \to \infty$ 处的渐近行为，它与入射粒子能量，入射粒子与靶粒子的相互作用等有关。

14.2 粒子被另一粒子或力场散射的描述

考虑一束粒子流（例如电子流）沿着 Z 轴向粒子 A（例如原子）射来，A 称为散射中心。设 A 的质量比入射粒子的质量大得多，由碰撞而引起的 A 的运动可以略去。
散射角 θ：粒子被散射后的运动方向与入射方向之间的夹角。
入射粒子流强度 **N:**垂直于入射粒子流前进的方向取一单位面积 s_0，单位时间内穿过 s_0 的粒子数。

1、单位时间内散射到面积元 ds 上的粒子数 dn

（1）与 ds 成正比，与 ds 到 A 点距离平方成反比，即与 ds 对 A 所张得立体角 $d\Omega$ 成正比：

$$dn \sim d\Omega = \frac{ds}{r^2}$$

（2）还与入射粒子流强度 N 成正比：

$$dn \sim N d\Omega$$

2、以 q 表示比例关系中的比例系数，在一般情况下，它与观察的方向 (θ, φ)（将粒子流沿 z 轴入射，能体会 θ, φ 吧，想球坐标）有关，即 $q(\theta, \varphi)$，有：

$$dn = q(\theta, \varphi) N d\Omega$$

3、当强度 N 固定时，单位时间内散射到 θ, φ 方向的粒子数 dn 由 $q(\theta, \varphi)$ 决定。$q(\theta, \varphi)$ 与入射粒子、散射中心的性质以及它们之间的相互作用和相对动能有关。对 $q(\theta, \varphi)$ 进行量纲分析（不懂，详看书），$q(\theta, \varphi)$ 具有面积的量纲，称 $q(\theta, \varphi)$ 为微分散射截面。其物理意义为：一个入射粒子经散射后，散射到 θ, φ 方向单位立体角的概率。4、将 $q(\theta, \varphi)d\Omega$ 对立体角，即所有可能方向积分，得：

$$Q = \int q(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} q(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

（这个积分，注意看看球坐标下体积元：$dv = r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta$）Q 称为总散射截面，表示一个入射粒子被散射后，散射到任何方向的概率。

14.3 量子力学中由解薛定谔方程来定散射截面

1、取散射中心为坐标原点。用 $U(\vec{r})$ 表示入射粒子与散射中心之间的相互作用势能，则体系的薛定谔方程写为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi$$

2、令

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}$$

$$V(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r})$$

则：

$$\nabla^2\psi + [k^2 - V(\vec{r})]\psi = 0$$

我们观察被散射粒子都是在离开散射中心很远的地方，所以只需讨论 $r \to \infty$ 时 ψ 的行为就够了。

3、假设 $r \to \infty$ 时，$U(\vec{r}) \to 0$，即在粒子远离散射中心时，两者之间的相互作用趋于零。这样，在 $\to \infty$ 的地方，波函数应由两部分组成：

（1）描写入射粒子的平面波：$\psi_1 = Ae^{ikz}$；

（2）描写散射粒子的球面散射波：$\psi_2 = f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$。

这个波是由散射中心向外传播的，有：

$$\psi_{r\to\infty} \to \psi_1 + \psi_2 = Ae^{ikz} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$$

这里考虑的是弹性散射，所以散射波的能量没有改变，即波矢 k 的数值不变。上式中 $f(\theta, \varphi)$ 仅是 θ 和 φ 的函数，而与 r 无关。

4、取 A=1，则 $|\psi_1|^2 = 1$，这表明每个单位体积只有一个入射粒子。

（**1**）入射波的几率流密度是：

$$J_z = \frac{i\hbar}{2m}[\psi_1 \frac{\partial\psi_1^*}{\partial z} - \psi_1^* \frac{\partial\psi_1}{\partial z}]$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{i\hbar}{2m}[-ik\psi_1\psi_1^* - ik\psi_1^*\psi_1] \\
&= \frac{\hbar k}{m} = v
\end{aligned}
$$

v 是粒子的速率。它在数值上等于单位时间内穿过垂直粒子前进方向即 z 轴上单位面积的粒子数，即入射粒子流的强度 N。

（**2**）散射波的概率流密度是：

$$
\begin{aligned}
J_r &= \frac{i\hbar}{2m}[\psi_2\frac{\partial\psi_2^*}{\partial r} - \psi_2^*\frac{\partial\psi_2}{\partial r}] \\
&= \frac{i\hbar}{2m}|f(\theta,\varphi)|^2[\frac{e^{ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{e^{ikr}}{r}] \\
&= \frac{i\hbar}{2m}|f(\theta,\varphi)|^2(-\frac{2ik}{r^2}) \\
&= \frac{\hbar k}{mr^2}|f(\theta,\varphi)|^2 \\
&= \frac{v}{r^2}|f(\theta,\varphi)|^2
\end{aligned}
$$

J_r 表示单位时间内穿过球面上单位面积的粒子数。

5、单位时间穿过面积 ds 的粒子数是：

$$dn = J_r ds = \frac{v}{r^2}|f(\theta,\varphi)|^2 ds = v|f(\theta,\varphi)|^2 d\Omega$$

由 $dn = q(\theta,\varphi)Nd\Omega, v = N$，有：

$$q(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2$$

$f(\theta,\varphi)$ 称为散射振幅。$f(\theta,\varphi)$ 的具体形式通过求 schrodinger 方程的解并要求在 $r \to \infty$ 时解具有（2）的形式得出。

14.4 散射截面

dn: 单位时间内散射到面积 ds 上的粒子数。

N：入射粒子流强度，垂直于入射粒子流前进的方向取一单位面积 s_0，单位时间内穿过 s_0 的粒子数。

$$dn \sim N\frac{ds}{r^2} \qquad d\Omega = \frac{ds}{r^2}$$
$$dn = q(\theta,\varphi)Nd\Omega$$

$q(\theta,\varphi)$ 为微分散射截面，与 θ,φ 有关。

总散射截面：

$$Q = \int q(\theta,\varphi)d\Omega = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} q(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$$

14.5 中心力场中的弹性散射

14.5.1 分波法（低能）

微分散射截面

$$q(\theta,\varphi) = |f(\theta,\varphi)|^2 = \left|\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{i\delta_l}\sin\delta_l\right|^2$$

总散射截面

$$Q=\sum_{l=0}^{\infty}Q_l$$

$$Q_l=\frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l\ （第\ l\ 分波的散射截面）$$

对于 s 分波

$$\frac{d^2U_0}{dr^2}+[k^2-V(r)]U_0=0$$

其中 U_0 不用管它，一个形式；$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2};V(r)=\frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r})$ 这几个注意下。

$$f(\theta)=\frac{1}{k}e^{i\delta_0}\sin\delta_0$$

$$Q_0=\frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0$$

14.5.2 Born 近似法（高能）

粒子质量为 m，势场是 $V(\vec{r})$，入射粒子波数 $\vec{k}_i$，散射粒子波数 $\vec{k}_f$。
对于弹性散射，散射前后波数大小不变，$k_i=k_f=k,k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$。
散射粒子与入射粒子波数矢量差：

$$\vec{k}_f-\vec{k}_i=\vec{q}\qquad q=q(\theta)=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

（$q(\theta)$ 画个图就知道）
散射振幅为：

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{q}\vec{r}}V(\vec{r})d\tau$$

微分散射截面：

$$\sigma(\theta,\varphi)=|f(\theta,\varphi)|^2$$

对于中心势 $V(r)$，散射振幅与 φ 无关，有：

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2q}\int_0^{\infty}V(r)r\sin qrdr$$

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2\qquad q=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

对于玻恩近似用到的一些积分

$$u_0e^{-ar}\Longrightarrow\int_0^{\infty}re^{-ar}\sin krdr=\frac{2ak}{(a^2+k^2)^2}$$

$$u_0e^{-a^2r^2}\Longrightarrow\int_0^{\infty}e^{-a^2r^2}\cos krdr=\frac{\sqrt{\pi}e^{-\frac{k^2}{4a^2}}}{2a}$$

$$u_0\frac{e^{-ar}}{r}\Longrightarrow\int_0^{\infty}e^{-ar}\sin krdr=\frac{k^2}{a^2+k^2}$$

$$u_0\frac{1}{r^2}\Longrightarrow\int_0^{\infty}\frac{\sin kr}{r}dr=\frac{\pi}{2}$$

14.5.3 Born 近似法计算各种散射的微分截面

【这是最常见的几种计算了，到处都有，所以要掌握！而且更多的是考察数学积分的功底了！】

$(1)V(r)=\begin{cases}-V_0, & r<a\\ 0, & r>a\end{cases}$

解：

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2 q}\int_0^a(-V_0)r\sin qrdr=\frac{2mV_0}{\hbar^2 q}\int_0^a r\sin qrdr$$

$$\begin{aligned}\int r\sin qrdr&=-\frac{1}{q}\int rd\cos qr=-\frac{1}{q}(r\cos qr-\int\cos qrdr)\\&=-\frac{1}{q}(r\cos qr-\frac{1}{q}\sin qr)=\frac{1}{q^2}\sin qr-\frac{r}{q}\cos qr\end{aligned}$$

$$\int_0^a r\sin qrdr=\frac{1}{q^2}\sin qa-\frac{a}{q}\cos qa$$

$$\sigma(\theta)=\left[\frac{2mV_0}{\hbar^2q^3}(\sin qa-qa\cos qa)\right]^2=\frac{4m^2V_0^2}{\hbar^4q^6}(\sin qa-qa\cos qa)^2$$

$(2)V(r)=V_0e^{-\alpha r^2}\quad(\alpha>0)$

解：

$$f(\theta)=-\frac{2mV_0}{\hbar^2q}\int_0^\infty e^{-\alpha r^2}r\sin qrdr$$

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-\alpha r^2}r\sin qrdr&=\int_0^\infty\frac{1}{(-\alpha 2r)}r\sin qrde^{-\alpha r^2}=-\frac{1}{2\alpha}\int_0^\infty\sin qrde^{-\alpha r^2}\\&=-\frac{1}{2\alpha}(\sin qre^{-\alpha r^2}|_0^\infty-\int_0^\infty e^{-\alpha r^2}d\sin qr)\\&=\frac{q}{2\alpha}\int_0^\infty e^{-\alpha r^2}\cos qrdr\qquad(\sin qre^{-\alpha r^2}|_0^\infty=0)\text{算算就是了}\\&=\frac{q}{4\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha r^2}\cos qrdr\qquad(e^{-\alpha r^2}\cos qr)\text{ 为偶函数懂得吧}\\&=\frac{q}{4\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}e^{-\alpha r^2}(e^{iqr}+e^{-iqr})dr\\&=\frac{q}{8\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty}(e^{-\alpha r^2+iqr}+e^{-\alpha r^2-iqr})dr\\&=\frac{q}{8\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}(e^{-\frac{q^2}{4\alpha}}+e^{-\frac{q^2}{4\alpha}})\qquad(\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha x^2+\beta x}dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}})\\&=\frac{q}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{q^2}{4\alpha}}\end{aligned}$$

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{4m^2V_0^2}{\hbar^4q^2}\cdot\frac{q^2}{16\alpha^2}\frac{\pi}{\alpha}e^{-\frac{q^2}{2\alpha}}=\frac{\pi m^2V_0^2}{4\alpha^3\hbar^4}e^{-\frac{q^2}{2\alpha}}$$

$(3)V(r)=\chi\dfrac{e^{-\alpha r}}{r}\quad\alpha>0$

解：

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2q}\int_0^\infty V(r)r\sin qrdr\qquad q=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2 1}\int_0^\infty \chi\frac{e^{-\alpha r}}{r}r\sin qrdr=-\frac{2m\chi}{\hbar^2 q}\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin qrdr$$

【考察积分功底来了！】

$$\begin{aligned}I&=\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin qrdr=-\frac{1}{a}\int_0^\infty \sin qrde^{-\alpha r}\\&=-\frac{1}{\alpha}(\sin qre^{-\alpha r}\Big|_0^\infty-q\int_0^\infty e^{-\alpha r}\cos qrdr)=-\frac{q}{\alpha^2}\int_0^\infty \cos qrde^{-\alpha r}\\&=-\frac{q}{\alpha^2}(\cos qre^{-\alpha r}\Big|_0^\infty+q\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin qrdr)=-\frac{q}{\alpha^2}(-1+qI)\end{aligned}$$

即：

$$I=\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin qrdr=\frac{q}{\alpha^2+q^2}$$

$$f(\theta)=-\frac{2m\chi}{\hbar^2 q}\frac{q}{\alpha^2+q^2}$$

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{4m^2\chi^2}{\hbar^4}\frac{1}{(\alpha^2+q^2)^2}$$

（4）点电荷的 Coulomb 势是一个长程势（力程为 ∞）。严格说来，点电荷的 Coulomb 散射不能用 Born 近似来处理。但我们不妨把点电荷的 Coulomb 势

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

看成 Yukawa 势

$$V(r)=\frac{be^{-\alpha r}}{r}$$

的长程极限。

【析】这个问题在曾谨言《量子力学》卷 I 第四版中 13.2.3 节有讲。这可以直接利用上题结果。

解：

$$\begin{aligned}f(\theta)&=-\frac{2m}{\hbar^2 q}\int_0^\infty V(r)r\sin qrdr=-\frac{2mb}{\hbar^2 q}\int_0^\infty e^{-\alpha r}\sin qrdr\\&=-\frac{2mb}{\hbar^2 q}\frac{q}{\alpha^2+q^2}\end{aligned}$$

取极限 $\alpha\to 0$，有：

$$f(\theta)=-\lim_{\alpha\to 0}\frac{2mb}{\hbar^2 q}\frac{q}{\alpha^2+q^2}=-\frac{2mb}{\hbar^2 w^2}=-\frac{mb}{2\hbar^2k^2\sin^2\frac{\theta}{2}}$$

(5)$V(r)=V_0e^{-\alpha r}\quad \alpha>0$

解：

$$\begin{aligned}f(\theta)&=-\frac{2m}{\hbar^2 q}\int_0^\infty V(r)r\sin qrdr\qquad q=2k\sin\frac{\theta}{2}\\&=-\frac{2mV_0}{\hbar^2 q}\int_0^\infty e^{-\alpha r}r\sin qrdr\end{aligned}$$

$$\int_0^\infty e^{-\alpha r}r\sin qrdr=\frac{2\alpha q}{(\alpha^2+q^2)^2}\qquad \text{见数学补充}$$

$$f(\theta)=-\frac{4mV_0\alpha}{\hbar^2(\alpha^2+q^2)^2}$$
$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{16m^2V_0^2}{\hbar^4}\frac{\alpha^2}{(\alpha^2+q^2)^4}$$

(6)$V(r)=\frac{\alpha}{r^2}$

解：

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2q}\int_0^\infty V(r)r\sin qrdr \qquad q=2k\sin\frac{\theta}{2}$$
$$=-\frac{2m\alpha}{\hbar^2q}\int_0^\infty\frac{\sin qr}{r}dr$$
$$\int_0^\infty\frac{\sin qr}{r}dr=\frac{\pi}{2} \qquad \text{见数学补充}$$
$$f(\theta)=-\frac{\pi\alpha}{\hbar^2q}$$
$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{\pi^2m^2\alpha^2}{\hbar^4q^2}$$

(7)$V(r)=b\delta(r-a)$

解：

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2q}\int_0^\infty V(r)r\sin qrdr \qquad q=2k\sin\frac{\theta}{2}$$
$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2q}\int_0^\infty b\sin qr\delta(r-a)dr=-\frac{2mb}{\hbar^2q}a\sin qa$$
$$=-\frac{2mba^2}{\hbar^2}\frac{\sin(2ak\sin\frac{\theta}{2})}{2ak\sin\frac{\theta}{2}}$$
$$\sigma(\theta)=\frac{4m^2a^2b^2}{\hbar^4q^2}\sin^2qa$$

Appendix A

曾谨言《量子力学》卷 I 练习详解

使用的书

- 量子力学 卷 I/曾谨言 著.–4 版 –北京：科学出版社，2007 【以下简称《曾书》】
- 量子力学学习指导/张鹏飞，阮图南，朱栋培，吴强编著.–合肥：中国科学技术大学出版设，2008.4（2009.8 重印）【以下简称《指导》】
- 量子力学习题精选与剖析（第三版）/钱伯初，曾谨言 著.–3 版. 北京：科学出版设，2008【以下简称《曾题集》】

说明

- 为了方便查询，这里的目录与书上目录对应。
- 写得很仔细，甚至有点繁杂，主要是做到一看就明了。

A.1 量子力学的诞生

A.1.1 de Broglie 的物质波

p19

练习 1、对于非相对论粒子，动能 $E=\frac{1}{2}mv^2$，动量 $p=mv=\sqrt{2mE}$，
de Broglie 波长 $\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}=\frac{h}{\sqrt{2mE}}$。对于 $m=1g$ 的宏观粒子，设 $v=1cm/s$，可以计算出 $\lambda\approx 10^{-26}cm$，波长非常小（$\ll$ 原子大小$\sim 10^{-8}cm$），所以在宏观世界中很难观测到粒子的波动性。
【答】

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}=\frac{6.63\times 10^{-34}}{10^{-3}\times 10^{-2}}m=6.63\times 10^{-29}m$$

即：$\lambda \approx 10^{-26} cm$

练习 2、一个自由电子具有能量 $10eV$，求其波长。在非相对论情况下，质量为 m，能量为 E 的自由粒子，de Broglie 波长 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$。若 E 用 eV 为单位，对于电子 $(m = 9.11 \times 10^{-28} g)$，有：$\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}}$
【答】

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-18}}} m = 3.88 \times 10^{-9} m$$

【评】没什么，直接代公式，注意统一单位就行了！

练习 3、一个具有 5MeV 能量的 α 粒子穿过原子时，可否用经典力学来处理？设枪弹质量为 20g，飞行速度为 $1000 m/s$，求其 de Broglie 波长，并讨论有无必要用波动力学来处理。

练习 4、对于高速运动粒子 $(E \gg mc^2)$，$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} \approx pc$ ，de Broglie 波长为

$$\lambda = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{\hbar c}{E} \approx \frac{200}{E}$$

式中 E 用 MeV 为单位，λ 用 fm 为单位。设想用高能电子散射去探测原子核或核子的电荷分布的细节，对电子能量 E 有何要求？(核子大小 $\approx fm$，中等原子核的半径 ≈5fm)。

练习 5、有人提出，如果让宏观粒子的速度不断变慢（$\nu \to 0$），则 de Broglie 波长将不断变长，因而可以观测到粒子的波动性。你对此有何看法？
【都不动了，还观测个毛？】

A.2 波函数与 Schrödinger 方程

A.2.1 波函数的统计诠释

A.2.1.1 概率波，多粒子系的波函数

P33【这几题在张永德《量子题典》上 1.16 有解】

练习 1、粒子在一维无限深势阱中运动，
(1) 设 $\psi(x) = A \sin \frac{\pi x}{a}$ 求归一化常数 A。
(2) 设 $\psi(x) = A(x - a), A =?$ 粒子在何处概率最大？
【解】
(1)

$$\int_0^a \psi^2(x) dx = \int_0^a A^2 \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx \qquad \cos 2x = 1 - 2\sin^2 x$$

$$= A^2 \int_0^a (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\frac{2\pi x}{a})dx \qquad \text{经典的处理方法}$$

$$= A^2[\frac{x}{2}\Big|_0^a - \frac{a}{4\pi}\int_0^a \cos\frac{2\pi x}{a} d\frac{2\pi x}{a}] \qquad \text{降次}$$

$$= A^2[\frac{a}{2} - \frac{a}{4\pi}\sin\frac{2\pi x}{a}\Big|_0^a]$$

$$= \frac{a}{2}A^2 = 1$$

即：$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

（2）

$$\psi^2(x) = A^2x^2(a-x)^2 = A^2(a^2x^2 - 2ax^2 + x^4)$$

$$\int_0^a \psi^2(x)dx = 1$$

$$A^2(\frac{a^2}{3}x^3 - \frac{a}{2}x^4 + \frac{1}{5}x^5)\Big|_0^a = 1$$

$$A^2\frac{a^5}{30} = 1 \qquad A = a\sqrt{30a}$$

$\psi^2(x)$ 的最大处 x 为粒子出现概率最大地方，有：

$$[\psi^2(x)]' = A^2(2a^2x - 6ax^2 + 4x^3) = 0$$

$$A^2x(2x-a)(x-a) = 0$$

即：粒子在 $0, \frac{a}{2}, a$ 处概率最大。

练习 2、设 $\psi(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$，$\alpha$ 为实常数，求归一化常数 A。

【解】

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2(x)dx = A^2\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2x^2}dx = A^2\cdot 2\int_0^{\infty} e^{-ax^2}dx$$

$$= A^2\cdot 2\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = A^2\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = 1$$

即：$A = (\frac{\alpha^2}{\pi})^4$

练习 3、设 $\psi(x) = e^{ikx}$，粒子的位置概率分布如何？这个波函数能否归一化？

【解】

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)\psi^*(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}e^{-ikx}dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx = \infty$$

即：波函数不能归一化。

其相对位置概率分布函数为：$\omega = |\psi|^2 = 1$，表示粒子在空间各处出现的概率相同。

练习 4、设 $\psi(x) = \delta(x)$，粒子的位置分布概率如何？这个波函数能否归一化？

【解】

在 $x=0$ 处，100%。不能归一化。

练习 5、设粒子波函数为 $\psi(x,y,z)$，求在 $(x,x+dx)$ 范围中找到粒子的概率。

【析】

这句话翻译成自己的理解是什么呢？波函数是什么？$|\psi(x)|^2$ 描述的是粒子在空间中的概率分布。$|\psi(x)|^2dxdydz$ 表示的是在体积元 $dxdydz$（立方体，长宽高）中找到粒子的概率。于是这题就成了 $[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,y,z)|^2dydz]\cdot dx$ 就是要求对 y,z 全空间积分的值。

【解】

$$[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,y,z)|^2dydz]\cdot dx$$

练习 6、设在球坐标系中，粒子波函数表示为 $\psi(r,\theta,\varphi)$. 试求：

（a）在球壳 $(r,r+dr)$ 中找到粒子的概率。

（b）在 (θ,φ) 方向的立体角 $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$ 中找到粒子的概率。

【析】

球坐标下体积元为：$dV=r^2drd\cos\theta d\varphi$

【解】

（a）

$$[\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1}|\psi(r,\theta,\varphi)|^2d\varphi d\cos\theta]r^2dr$$

（b）

$$[\int_0^{\infty}|\psi(r,\theta,\varphi)|^2r^2dr]\cdot\sin\theta d\theta d\varphi$$

练习 7、N 粒子系的波函数为 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$，求在 $(\vec{r}_1,\vec{r}_1+d\vec{r}_1)$ 范围中找到粒子 1 的概率（其他粒子位置不限制）。

A.2.1.2 力学量的平均值与算符的引进

p41

练习 1、对于 2.1.2 节的练习 1 ～ 4 中的粒子，求它的位置和动量的平均值。【解】

（1）波函数 $\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}$

【注：表示平均值有两种形式吧。一种，$\langle x\rangle$；另一种，$\bar{x}$。】

$$\begin{aligned}
\langle x\rangle &= \int_0^a\psi(x)x\psi^8(x)dx=\frac{2}{a}\int_0^a x\sin^2\frac{\pi x}{a}dx && \text{换元}\\
&=\frac{2}{a}(\frac{a}{\pi})^2\int_0^{\pi}x'\sin^2x'dx' && \text{降次 } \cos 2x'=\cos^2x'-\sin^2x'\\
&=\frac{2}{a}(\frac{a}{\pi})^2\int_0^{\pi}\frac{1}{2}x'(1-\cos 2x')dx' && \sin^2x'=\frac{1}{2}(1-\cos 2x')\\
&=\frac{2}{a}(\frac{a}{\pi})^2(\frac{1}{2}\int_0^{\pi}x'dx'-\frac{1}{2}\int_0^{\pi}x'\cos 2x'dx')
\end{aligned}$$

$$= \frac{2}{a}(\frac{a}{\pi})^2 \cdot \frac{\pi^2}{4} = \frac{1}{2}a$$

$$\langle p\rangle = \int_0^a \psi(x)\hat{p}\psi^*(x)dx = \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{\pi x}{a}(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\sin\frac{\pi x}{a}dx$$
$$= -i\hbar\frac{2}{a}\cdot\frac{\pi}{a}\int_0^a \sin\frac{\pi x}{a}\cos\frac{\pi x}{a}dx$$
$$= -2i\hbar\frac{\pi}{a^2}\cdot\frac{a}{4\pi}\int_0^{2\pi}\sin\frac{2\pi x}{a}d\frac{2\pi}{a}x = 0$$

【评】这就是在锻炼数学水平。用到了换元，三角函数关系。对于 $\int_0^\pi x'\cos 2x'dx'$ 从函数图像上就可以看出，积分为零；具体积下，也没关系：$\int_0^\pi x'\cos 2x'dx' = \frac{1}{2}\int_0^\pi x'd\sin 2x' = \frac{1}{2}(x'\cdot\sin 2x'|_0^\pi - \int_0^\pi \sin 2x'dx') = 0$

A.2.2 Schrödinger 方程

A.2.2.1 方程的引进

p45

练习 1、设 ψ_1 与 ψ_2 是 Schrodinger 方程的两个解，证明

$$\int \psi_1^*(\vec{r},t)\psi_2(\vec{r},t)d^3x$$

与时间无关。

【证明】

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

$$\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)]\psi_1^* \qquad \psi_2\frac{\partial\psi_1^*}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2\nabla^2\psi_1^* - \frac{1}{i\hbar}V(r)\psi_2\psi_1^*$$

$$\frac{\partial\psi_2}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)]\psi_2^* \qquad \psi_1^*\frac{\partial\psi_2}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1^*\nabla^2\psi_2 + \frac{1}{i\hbar}V(r)\psi_1^*\psi_2$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^*\psi_2) = \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2\nabla^2\psi_1^* - \psi_1^*\nabla^2\psi_2) = \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2)$$

全空间积分：

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\psi_1^*\psi_2 d^3x = \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\int\nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2)d^3x$$
$$= \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\oint d\vec{S}\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2)$$
$$= 0$$

【评】d^3x 一种体积元的表示方法吧。最后那个积分【不懂】诶！

A.2.2.2 不含时 Schrödinger 方程，能量本征值与定态

p50【注】以下几题的前提条件是：不含时 Schrodinger 方程，即定态！

练习 2、当势能 $V(\vec{r})$ 改变一个常量 C 时，即 $V(\vec{r}) \to V(\vec{r}) + C$，粒子的能力本征波函数改变否？能量本征函数改变否？

【答】

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

令 $V'(\vec{r}) = \vec{r} + C, E' = E + C$，有：

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

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

仍为：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi = E\psi$，即：

势能 $V(\vec{r})$ 改变一个常量 C 本征波函数不变，能量本征值相应的改变一个常量 C。

练习 3、设粒子势能 $V(\vec{r})$ 的极小值表示为 V_{min}，证明粒子的能量本征值

$$E > V_{min}$$

【提示】在能量本征态下，$E = \bar{T} + \bar{V}, \bar{T} \geq 0, \bar{V} \geq V_{min}$

【分析】①$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]|\psi\rangle = \langle\psi|E|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle \Rightarrow E = \bar{T} + \bar{V}$ 严格点应是：$E_n = \bar{T}_n + \bar{V}_n$；②$\bar{T} \geq 0$，动能是永远大于等于零的；③$\bar{V} \geq V_{min}$，平均值大于最小值，这也好理解。

【证明】

$$E = \bar{T} + \bar{V}$$

因为，$\bar{T} \geq 0, \bar{V} \geq V_{min}$，所以

$$\bar{E} \geq V_{min}$$

【评】这为后来的，近似方法，变分法，提供了思路。

练习 4、设 $\psi(\vec{r}, 0) = c_1\psi_{E_1}(\vec{r}) + c_2\psi_{E_2}(\vec{r})$，求 $\psi(\vec{r}, t)$。讨论 $\rho(\vec{r}, t), j(\vec{r}, t)$ 以及它们随时间变化的周期 τ。

【析】定态的时间项：$e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$，其中的能量 E 一般是具体的数值，只不过表示的时候多用字母符号表示吧。

【答】

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1\psi_{E_1}(\vec{r})e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}} + c_2\psi_{E_2}(\vec{r})e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}$$

【还没完！】

A.2.3 态叠加原理

A.2.3.1 量子态及其表象

p53

练习 1、平面单色波 $\psi_{p_0}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{ip_0x}{\hbar}}$ 所描述的态下，粒子具有确定的动量 $p=p_0$，量子力学中称之为动量本征态，动量本征值为 p_0。试在动量表现中写出此量子态。
【析】熟悉了 Dirac 符号，这个表象问题就很好解决。
【答】此量子态在动量表象中为：

$$\begin{aligned}\varphi_{p_0}(p)=\langle p|\psi_{p_0}(x)\rangle&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int e^{-\frac{ipx}{\hbar}}\psi_{p_0}(x)dx\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-\frac{ipx}{\hbar}}e^{\frac{ip_0x}{\hbar}}dx=\frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{i(p_0-p)\frac{x}{\hbar}}dx\\&=\frac{1}{2\pi}\int e^{i(p_0-p)\frac{x}{\hbar}}d\frac{x}{\hbar}=\delta(p_0-p)=\delta(p-p_0)\end{aligned}$$

【评】【数学】主要是要熟悉 δ 函数的一些性质。

练习 2、δ 函数 $\psi_{x_0}(x)=\delta(x-x_0)$ 描述的是粒子具有确定位置 $x=x_0$ 的量子态，称为粒子位置（坐标）本征态，位置本征值为 x_0。试在动量表象中写出此量子态。
【析】思路同上。
【答】此量子态在动量表象中为：

$$\begin{aligned}\varphi_{x_0}(p)=\langle p|\psi_{x_0}(x)\rangle&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int e^{-\frac{ipx}{\hbar}}\psi_{p_0}(x)dx\\&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int e^{-\frac{ipx}{\hbar}}\delta(x-x_0)dx\\&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{ix_0p}{\hbar}}\end{aligned}$$

练习 3、量子态在坐标表现中用 $\psi(\vec{r})$ 描述，粒子位置的平均值表示成 $\bar{\vec{r}}=\int\psi^*(\vec{r})\vec{r}\psi(\vec{r})d^3x$。试在动量表象中计算 $\bar{\vec{r}}$。

A.3 一维定态问题

A.3.1 一维定态的一般性质

p62
练习 对于三维情况，试证明定理 1 ～ 4。

A.3.2 方势阱

p66

练习 1、【指导 3.1】设粒子限制在二维无限深方势阱中运动，

$$V(x,y)=\begin{cases}0 & 0<x<a,0<y<b\\ \infty & \text{其他地方}\end{cases}$$

求粒子能量允许值和相应的波函数。

【解】

（1）在势外，由于无限高位势，粒子限制在势阱中运动，$\psi(x,y)=0$。

（2）在势里 $0<x<a,0<y<b$ 的定态薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x,y)=E\psi(x,y)$$

使用分离变量法，令 $\psi(x,y)=\psi(x)\psi(y)$，有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x)\psi(y)=E\psi(x)\psi(y)$$

即：

$$-\psi(y)\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x)-\psi(x)\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(y)=E\psi(x)\psi(y)$$

两边除以 $\psi(x)\psi(y)$，有：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}=E$$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}$ 与 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}$ 无关，只有常数差，令 $E=E_1+E_2$，有：

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}=E_1\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''(y)}{\psi(y)}=E_2\end{cases}$$

即：

$$\begin{cases}\psi''(x)+\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi(x)=0\\ \psi''(y)+\frac{2mE_2}{\hbar^2}\psi(y)=0\end{cases}$$

令 $k_1^2=\frac{2mE_1}{\hbar^2},k_2^2\frac{2mE_2}{\hbar^2}\psi(y)$，有：

$$\begin{cases}\psi''(x)+k_1^2\psi(x)=0 & 0<x<a\\ \psi''(y)+k_2^2\psi(y)=0 & 0<y<b\end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases}k_1a=n_1\pi, & k_1=\frac{n_1\pi}{a}\Longrightarrow E_1=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} & n_1=1,2,3\cdots\\ k_2b=n_2\pi, & k_2=\frac{n_2\pi}{b}\Longrightarrow E_2=\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2} & n_2=1,2,3\cdots\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi x}{a} & n_1=1,2,3\cdots\\ \psi(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi y}{b} & n_2=1,2,3\cdots\end{cases}$$

即：

$$E_{n_1,n_2}=E_1+E_2=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}(\frac{n_1^2}{a}+\frac{n_2^2}{b})$$

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y)=\frac{2}{\sqrt{ab}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}$$

$$0<x<a,0<y<b\quad n_1=1,2,3,\cdots\quad n_2=1,2,3,\cdots\text{（它们彼此无关）}$$

练习 2、设粒子限制在长方体匣子中运动，即：

$$V(x,y,z)\begin{cases}0, & 0<x<a,0<y<b,0<z<c\\ \infty & \text{其余区域}\end{cases}$$

求粒子的能量本征值和本征波函数。设 $a=b=c$，讨论能级的简并度。

【见《指导》p52（3.2）】

【解】

（1）在长方体外 $\psi(x,y,z)=0$

（2）在长方体内定态薛定谔方程为：

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

同上分离变量，有：

$$E=\frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}+\frac{n_3^2\pi^2\hbar^2}{2mc^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\Big(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\Big)$$

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_3\pi z}{c}$$

$$=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sin\frac{n_3\pi z}{c}$$

$$n_1,n_2,n_3=1,2,3\cdots\qquad\text{（它们彼此无关）}$$

当 **a=b=c** 时，能量本征值为：

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

简并度取决于 $n_1^2+n_2^2+n_3^2=\frac{2ma^2}{\pi^2\hbar^2}E$ 的整数解 (n_1,n_2,n_3) 的个数。

例如：

基态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=3, E=\frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(111)$ 无简并；

第一激发态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=6, E=\frac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(211),(121),(112)$ 为三重简并；

第二激发态：$n_1^2+n_2^2+n_3^2=9, E=\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，$(n_1n_2n_3)=(221),(122),(212)$ 为三重简并；

练习 3、对于一维（宽度 L），二维（$a=b=L$），三维（$a=b=c=L$）无限深方势阱中的粒子，在大量子数情况下，分别讨论它们的态密度 $\rho(E)=\frac{dN}{dE}$，即单位能量范围中的态数，并讨论 $\rho(E)$ 对能量 E，参数 L，质量 m 的依赖关系。

【解】

（1）一维：$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2}\qquad n^2=\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}$

量子态数与 n 的关系：$N=n$，有：

$$N^2=\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E\qquad 2NdN=\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}dE$$

$$\frac{dN}{dE}=\frac{mL^2}{\hbar^2\pi^2}\frac{1}{N}\qquad\text{（想办法消去 N，用 E 表示）}$$

将 $N=\frac{L}{\hbar\pi}\sqrt{2mE}$，代入则：

$$\rho(E)=\frac{L}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}$$

（2）二维：$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_1^2+n_2^2)\qquad n_1^2+n_2^2=\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E$

量子态数与 n_1,n_2 的关系：$N=\frac{1}{4}\pi r^2=\frac{1}{4}\pi(n_1^2+n_2^2)$，有：

$$\frac{4}{\pi}N=\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E\qquad dN=\frac{L^2}{2\pi\hbar^2}mdE$$

$$\rho(E)=\frac{L^2}{2\pi\hbar^2}m(\text{不依赖于 E})$$

（3）三维：$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)\qquad n_1^2+n_2^2+n_3^2=\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E$

量子态数与 n_1,n_2,n_3 的关系，$N=\frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{1}{6}\pi(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{\frac{3}{2}}$，有：

$$\rho(E)=\frac{L^3}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}$$

【评】【不知道实际中这个问题有什么用？】本问题的关键就是找准个量子态 n 与量子态总数 N 之间的关系。以三维为例，将 n_1,n_2,n_3 视为 x,y,z 轴，就可以发现 n_1,n_2,n_3 表示的各态就是这个八分之一的正空间中的一个个整数点；于是求量子态总数变成了几何问题，变成求八分之一球中点数；一个整数点占的体积为 1，于是又变成，求这个八分之一球的体积了。

练习 4、试取一维无限深势阱的中心为坐标原点，即

$$V(x)=\begin{cases}0, & |x|<\frac{a}{2}\\ \infty, & |x|\rangle\frac{a}{2}\end{cases}$$

显然，粒子的能级不会改变，但能量本征函数表示式相应有所改变。试求之。

【略】周世勋的《量子力学教程》里讲的就是这个势。

练习 5、一维无限深势阱中的粒子，处于基态（$n=1$），

$$\psi_1(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{\pi x}{a}, & |x|<\frac{a}{2}\\ 0, & |x|\rangle\frac{a}{2}\end{cases}$$

试讨论其动量和能量的概率分布。

【见《指导》p55（3.4）】

A.3.3 一维谐振子

p85

练习 1、利用 Hermite 多项式的递推关系『附录三，试（A3.12）』，求证

$$x\psi_n(x)=\frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(x)+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(x)\right]$$

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

并由此证明在 ψ_n 态下，谐振子的 $\bar{x}=0,\bar{V}=\dfrac{E_n}{2}$。
【评】这里的两个证明，用 Hellmann-Feynman 定理很好证明。

练习 2、利用 Hermite 多项式的求导递推公式『附录三，式（A3.13）』，证明

$$\frac{d}{dx}\psi_n(x)=\alpha\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}-\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right)$$

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

并证明在 ψ_n 态下，

$$\bar{p}=0,\qquad \bar{T}=\overline{\frac{p^2}{2m}}=\frac{E_n}{2}$$

练习 3、在 ψ_n 态下，计算 $\delta x=\sqrt{(x-\bar{x})^2},\delta p_x=\sqrt{(p_x-\bar{p}_x)^2},\delta x\cdot\delta p_x=?$ 与不确定关系比较。

练习 4、带电 q 的谐振子，若再受到均匀外电场 ε 的作用，

$$V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x^2-q\varepsilon x$$

求能量本征值和本征函数。
【提示】谐振子平衡点由 $x=0$ 点移到 $x=x_0$ 点，$x_0=\frac{q\varepsilon}{\mu\omega_0^2}$
【解】

$$\begin{aligned}V(x)&=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x^2-q\varepsilon x=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2[x^2-\frac{2}{\mu\omega_0^2}q\varepsilon x+(\frac{q\varepsilon}{\mu\omega_0^2})^2-(\frac{q\varepsilon}{\mu\omega_0^2})^2]\\&=\frac{1}{2}\mu\omega_0^2(x-\frac{q\varepsilon}{\mu\omega_0^2})^2-\frac{1}{2}\frac{q^2\varepsilon^2}{\mu\omega_0^2}\end{aligned}$$

对于一维谐振子的定态 Schrodinger 方程：$\psi''+\dfrac{(V(x)-E)\hbar^2}{2m}\psi=0$，
令 $V(x)=V'(x')+C,E=E'+C$，C 为常数，有：$V(x)-E=V'(x')-E'$，即解的形式没有变，有：

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega_0^2}\qquad\psi_n=\psi_n(x-x_0)\quad x_0=\frac{q\varepsilon}{\mu\omega_0^2}$$

【评】2.2.3 节练习 2

练习 5、设谐振子初态为 $\psi(x,0)=A\sum_{n=0}^{\infty}(\frac{1}{\sqrt{2}})^2\psi_n(x)$，（a）求归一化常数 A。（b）求 $\psi(x,t)=?$
【解】
（a）

$$\begin{aligned}|\psi(x,0)|^2&=A^2(\frac{1}{\sqrt{2}})^1+A^2(\frac{1}{\sqrt{2}})^4+A^2(\frac{1}{\sqrt{2}})^6+\cdots+A^2(\frac{1}{\sqrt{2}})^{2n}\\&=A^2\frac{1}{1-(\frac{1}{\sqrt{2}})^2}=A^2\cdot2=1\end{aligned}$$

即：$A=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$

时间项：

$$\phi(t)=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}=e^{-\frac{i(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{\hbar}}=e^{-i(n+\frac{1}{2}\omega t)}$$

即：

$$\psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{n=0}^{\infty}(\frac{1}{\sqrt{2}})^n\psi_n(x)e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t}$$

A.4 力学量用算符表达

A.4.1 算符的一般运算规则

p123

练习 1、证明：$[\hat{p}_x,f(x)]=-ih\dfrac{\partial f}{\partial x}$

【证明】

$$\begin{aligned}[\hat{p_x},f(x)]\psi&=\hat{p_x}f(x)\psi-f(x)\hat{p_x}\psi\\&=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(f(x)\psi)+i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi\\&=-i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}\psi-i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi+i\hbar f(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi\\&=-i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}\psi\end{aligned}$$

【得证】

练习 2、令 $\hat{l}_\pm=\hat{l}_x\pm i\hat{l}_x$，证明：$\hat{l}_z\hat{l}_\pm=\hat{l}_\pm(\hat{l}_z\pm h)$ 即 $[\hat{l}_z,\hat{l}_\pm]=\pm\hbar\hat{l}_\pm$

【证明】

$$\begin{aligned}\hat{l}_z\hat{l}_\pm&=\hat{l}_z(\hat{l}_x\pm i\hat{l}_y)=\hat{l}_z\hat{l}_x\pm i\hat{l}_z\hat{l}_y\\[\hat{l}_z,\hat{l}_x]&=\hat{l}_z\hat{l}_x-\hat{l}_x\hat{l}_z=i\hbar\hat{l}_y\qquad[\hat{l}_y,\hat{l}_z]=\hat{l}_y\hat{l}_z-\hat{l}_z\hat{l}_y=i\hbar\hat{l}_x\\\hat{l}_z\hat{l}_\pm&=i\hbar\hat{l}_y+\hat{l}_x\hat{l}_z\pm i(\hat{l}_y\hat{l}_z-i\hbar\hat{l}_x)=\hat{l}_x\hat{l}_z\pm i\hat{l}_y\hat{l}_z\pm\hat{l}_x\hbar+i\hat{l}_y\hbar\\&=(\hat{l}_x\pm i\hat{l}_y)\hat{l}_z\pm(\hat{l}_x\pm i\hat{l}_y)\hbar=\hat{l}_\pm\hat{l}_z\pm\hat{l}_\pm\hbar\\&=\hat{l}_\pm(\hat{l_z}\pm\hbar)\end{aligned}$$

【得证】【评】用对易式的性质，更简单，更明了！

练习 3、证明：$(1)[\hat{l}_\alpha,r^2]=0\qquad(2)[\hat{l}_\alpha,\hat{p^2}]=0\qquad(3)[\hat{l}_\alpha,\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}]=0$

其中 $\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}=x\hat{p}_x+y\hat{p}_y+z\hat{p}_z$

【证明】

（1）

$$\begin{aligned}[l_x,r^2]&=l_xr^2-r^2l_x\\&=l_x(x^2+y^2+z^2)-(x^2+y^2+z^2)l_x\\&=[l_x,x^2]+[l_x,y^2]+[l_x,z^2]\end{aligned}$$

①

$$[l_x, x^2] = l_x x^2 - x^2 l_x = l_x x x - x x l_x$$

$$[l_x, x] = l_x x - x l_x = 0$$

$$[l_x, x^2] = x l_x x - x x l_x = x(l_x x - x l_x) = 0$$

同理：

$$[l_y, y^2] = [l_z, z^2] = 0$$

②

$$[l_x, y^2] = l_x y^2 - y^2 l_x = l_x y y - y y l_x$$

$$[l_x, y] = l_x y - y l_x = i\hbar z \quad l_x y y = y l_x y + i\hbar z y$$

$$[l_x, y^2] = y l_x y + i\hbar z y - y y l_x = y(l_x y - y l_x) + i\hbar z y = 2i\hbar z y$$

同理：

$$[l_x, z^2] = -2i\hbar z y$$

有：

$$[l_x, r^2] = 0$$

同理：

$$[l_y, r^2] = 0 \qquad [l_z, r^2] = 0$$

即：

$$[l_\alpha, r^2] = 0$$

（2）证明略 证明了你会发现，这个证明与位置平方的证明非常类似，基本上就是将 r 换成 p。

（3）

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x, \vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}] &= [\hat{l}_x, x\hat{p}_x + y\hat{p}_y + z\hat{p}_z] \\ &= [\hat{l}_x, x\hat{p}_x] + [\hat{l}_x, y\hat{p}_y] + [\hat{l}_x, z\hat{p}_z] \\ &= x[\hat{l}_x, \hat{p}_x] + [\hat{l}_x, x]\hat{p}_x + y[\hat{l}_x, \hat{p}_y] + [\hat{l}_x, y]\hat{p}_y + z[\hat{l}_x, \hat{p}_z] + [\hat{l}_x, z]\hat{p}_z\end{aligned}$$

由 $[\hat{l}_x, \hat{p}_x] = 0; [\hat{l}_x, x] = 0; [\hat{l}_x, \hat{p}_y] = i\hbar p_z; [\hat{l}_x, y] = i\hbar z; [\hat{l}_x, \hat{p}_z] = -i\hbar p_y; [\hat{l}_x, z] = -i\hbar y$，有：

$$[\hat{l}_x, \vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}] = 0 + 0 + i\hbar y p_z + i\hbar z p_y - i\hbar z p_y - i\hbar y p_z = 0$$

【得证】

练习 4、证明：（1）$\hat{l}_\pm \hat{l}_\mp = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \pm \hbar \hat{l}_z$；（2）$[\hat{l}_+, \hat{l}_-] = 2\hbar \hat{l}_z$。

【证明】

（1）

$$\begin{aligned}\hat{l}_\pm \hat{l}_\mp &= (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)(\hat{l}_x \mp i\hat{l}_y) = \hat{l}_x^2 \mp i\hat{l}_x\hat{l}_y \pm i\hat{l}_y\hat{l}_x + \hat{l}_y^2 \\ &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \pm (i\hat{l}_y\hat{l}_x - i\hat{l}_x\hat{l}_y) = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \pm [-i(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x)] \\ &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \pm [-ii\hbar\hat{l}_z] = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \pm \hbar\hat{l}_z\end{aligned}$$

（2）

$$\begin{aligned}[\hat{l}_+,\hat{l}_-] &= \hat{l}_+\hat{l}_- - \hat{l}_-\hat{l}_+ = (\hat{l}_x+i\hat{l}_y)(\hat{l}_x-i\hat{l}_y)-(\hat{l}_x-i\hat{l}_y)(\hat{l}_x+i\hat{l}_y)\\ &= \hat{l}_x^2 - i\hat{l}_x\hat{l}_y + i\hat{l}_y\hat{l}_x + \hat{l}_y^2 - \hat{l}_x^2 - i\hat{l}_x\hat{l}_y + i\hat{l}_y\hat{l}_x - \hat{l}_y^2\\ &= -i(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x) - i(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x)\\ &= -ii\hbar\hat{l}_z - ii\hbar\hat{l}_z\\ &= 2\hbar\hat{l}_z\end{aligned}$$

【得证】

练习 5、证明：$[p_x^2, f(x)] = -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x$

【证明】

$$\begin{aligned}[p_x^2,f(x)]\psi &= p_x^2 f(x)\psi - f(x)p_x^2\psi\\ &= [p_xp_x, f(x)]\psi\\ &= p_x[p_x,f(x)]\psi + [p_x,f(x)]\psi \qquad [\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = \hat{A}[\hat{B},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{C}]\hat{B}\\ &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(-i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}\psi) - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi \qquad \text{（利用练习 1）}\\ &= -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + (-i\hbar)^2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}\psi - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi\\ &= -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi - i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x\psi\\ &= (-\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x)\psi\end{aligned}$$

即：

$$[p_x^2, f(x)] = -\hbar^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2i\hbar\frac{\partial f}{\partial x}p_x$$

【得证】

练习 6、证明：

$$[\vec{l}, v(r)] = 0$$

$v(r)$ 是径向坐标 r 的函数。

【证明】由角动量平方算符球坐标形式 $\hat{l^2} = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$ 可以看出 $\vec{l}$ 中没有关于 r 的变量。$\vec{l}$ 算符只依赖于角变量 (θ,φ)，所以 $[\vec{l}, v(r)] = 0$。

【得证】【这样的证明貌似有问题！】【评】这将在证明中心力场中电子的总角动量 $\vec{J}$ 为守恒量时用到。

练习 7、证明

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2}$$

其中

$$\hat{p_r} = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r})$$

【证明】

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

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}) \\ &= \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2}\end{aligned}$$

其中用到 $(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r = \frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$，其证明见笔记。【得证】【评】1、之前犯了个错误，将动能算符 $\hat{T}=\frac{\vec{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 误认为是哈密顿算符 $\hat{H}=\frac{\vec{p}^2}{2m}+v(r)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+v(r)$2、证明也很简单，球坐标下，展开就知道了。【这是为中心力场做重要铺垫】

练习 8、设 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 之逆算符都存在，证明：$(\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$
【暂略】【评】这是纯粹数学上的东西，还是存在什么物理意义？？

练习 9、证明

$$e^{a\frac{d}{dx}}f(x) = f(x+a)$$

【暂略】【评】同上，这是纯粹数学上的东西，还是存在什么物理意义？？

练习 10、证明在 x 表象中 $\widetilde{\hat{p}}_x=-\hat{p}_x$
【分析】关键是要抓住转置的定义。算符 $\hat{O}$ 的转置算符 $\widetilde{\hat{O}}$ 定义为：$(\psi,\widetilde{\hat{O}}\varphi)=(\varphi^*,\hat{O}\psi^*)$。这就是证明 $\hat{p}_x$ 的转置算符为 $-\hat{p}_x$。在 x 表象中，$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，利用书中上面的例子很好证明。
【证明】

$$\begin{aligned}(\varphi^*,\hat{p}_x\psi^*) &= \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\hat{p}_x\psi^*dx = -i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\frac{\partial}{\partial x}\psi^*dx && \text{分部积分} \\ &= -i\hbar(\varphi\psi^*\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\varphi dx) && \text{波函数在无限远处为 0} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(-\hat{p}_x)\varphi dx \\ &= (\psi,-\hat{p}_x\varphi)\end{aligned}$$

即：

$$\widetilde{\hat{p}}_x = -\hat{p}_x$$

【得证】

练习 11、证明：$\widetilde{\hat{A}\hat{B}}=\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}$　　（$\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 是任意两个算符）
【析】这类证明都是按定义来！$(\psi,\widetilde{\hat{O}}\varphi)=(\varphi^*,\hat{O}\psi^*)$
【证明】

$$(\psi,\widetilde{\hat{A}\hat{B}}\varphi) = (\varphi^*,\hat{A}\hat{B}\psi^*)$$
$$(\psi,\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}\varphi) = ((\widetilde{\hat{A}}\varphi)^*,\hat{B}\psi^*) = (\hat{B}^*\psi,\widetilde{\hat{A}}\varphi) = (\varphi^*,\hat{A}\hat{B}\psi^*)$$

即：$(\psi,\widetilde{\hat{A}\hat{B}}\varphi)=(\psi,\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}\varphi)$

即：

$$\widetilde{\hat{A}\hat{B}}=\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}$$

【得证】

练习 12、证明：$\hat{p}_x^{\dagger}=\hat{p}_x$

【析】题意就是要证明算符 $\hat{p}_x$ 的厄米共轭算符为 $\hat{p}_x$，即它自身。如何证？还是按定义来。算符 $\hat{O}$ 的厄米共轭算符 $\hat{O}^{\dagger}$ 定义为：$(\psi,\hat{O}^{\dagger}\varphi)=(\hat{O}\psi,\varphi)$。又有，$(\psi,\hat{O}^{\dagger}\varphi)=(\hat{O}\psi,\varphi)=(\varphi,\hat{O}\psi)^*=(\varphi^*,\hat{O}^*\psi^*)=(\psi,\widetilde{\hat{O}^*}\varphi)$，即，$\hat{O}^{\dagger}=\widetilde{\hat{O}^*}$，即，算符 $\hat{O}_x$ 的厄米共轭算符 $\hat{O}_x$ 表示对算符 $\hat{O}$ 先取转置再取共轭或先取共轭再取转置。后来知道，量子力学基本假定之一：表示力学量的算符均为厄米算符。

【证明】

$$\hat{p}_x^{\dagger}=\widetilde{\hat{p}_x^*}=(-\hat{p}_x)^*=\hat{p}_x \qquad \text{练习 } 10,\widetilde{\hat{p}_x}=-\hat{p}_x$$

【得证】

练习 13、证明：(1) $(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots)^*=\hat{A}^*\hat{B}^*\hat{C}^*\cdots$；(2) $(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots)^{\dagger}=\cdots\hat{C}^{\dagger}\hat{B}^{\dagger}\hat{C}^{\dagger}$。

【证明】

(1)

由定义，算符 $\hat{O}$ 的复共轭 $\hat{O}^*$ 是把 $\hat{O}$ 的表示式中所有复量换成其共轭复量，即有：

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots)^*=\hat{A}^*\hat{B}^*\hat{C}^*\cdots$$

(2)

由练习 11，$\widetilde{\hat{A}\hat{B}}=\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}$，有：

$$(\widetilde{\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots})=\widetilde{\hat{B}\hat{C}\cdots\hat{A}}=\widetilde{\hat{A}\cdots\hat{B}\hat{A}}=\cdots\widetilde{\hat{C}}\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}}$$

由 $\hat{O}^{\dagger}=\widetilde{\hat{O}^*}$ 及 (1)，有；

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots)^{\dagger}=(\widetilde{\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots})^*=(\cdots\widetilde{\hat{C}}\widetilde{\hat{B}}\widetilde{\hat{A}})^*=\cdots\widetilde{\hat{C}}^*\widetilde{\hat{B}}^*\widetilde{\hat{A}}^*=\cdots\hat{C}^{\dagger}\hat{B}^{\dagger}\hat{C}^{\dagger}$$

【得证】

练习 14、证明 $\hat{T}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m},\hat{\vec{l}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}$ 是厄米算符。

【析】按定义来，满足 $\hat{O}^{\dagger}=\hat{O}$ 或 $(\psi,\hat{O}\varphi)=(\hat{O}\psi,\varphi)$ 为厄米算符，即算符的厄米共轭算符为自身的算符。量子力学假定，表示力学量的算符为厄米算符，是物理意义对数学的内在要求。实验上可以观测的力学量当然要求平均值为实数，而在任何量子态下，厄米算符的平均值必然为实数，因此相应的算符必然要求是厄米算符。

【证明】

由练习 12 知 $\hat{p}$ 为厄米算符。

$$\begin{aligned}(\psi,\hat{T}\varphi)&=(\psi,\frac{\hat{p}^2}{2m}\varphi)=\frac{1}{2m}(\psi,\hat{p}\hat{p}\varphi)=\frac{1}{2m}(\hat{p}\psi,\hat{p}\varphi)\\&=\frac{1}{2m}(\hat{p}^2\psi,\varphi)=(\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi,\varphi)=(\hat{T}\psi,\varphi)\end{aligned}$$

即 $\hat{T}$ 为厄米算符。

$$\begin{aligned}(\psi,\hat{l}_x\varphi)&=(\psi,(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)\varphi)=y(\psi,\hat{p}_z\varphi)-z(\psi,\hat{p}_z\varphi)\\&=y(\hat{p}_z\psi,\varphi)-z(\hat{p}_z\psi,\varphi)=((y\hat{p}_z-z\hat{p}_z)\psi,\varphi)=(\hat{l}_x\psi,\varphi)\end{aligned}$$

即，$\hat{l}_x$ 为厄米算符，同理，$\hat{l}_y, \hat{l}_z$ 也为厄米算符。
由两个厄米算符之和仍为厄米算符，$\hat{\vec{l}} = \hat{l}_x\vec{i} + \hat{l}_y\vec{j} + \hat{l}_z\vec{k}$，有：
$\hat{\vec{l}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$ 为厄米算符。
【得证】

练习 15、(1) 设 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 为厄米算符，则 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ 及 $\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ 也是厄米算符。

(2) 由此证明，任何算符 $\hat{O}$ 可以分解为 $\hat{O} = \hat{O}_+ + i\hat{O}_-$，其中 $\hat{O}_+ = \frac{1}{2}(\hat{O} + \hat{O}^\dagger), \hat{O}_- = \frac{1}{2i}(\hat{O} - \hat{O}^\dagger)$ 都是厄米算符。
【证明】
(1)

$$\begin{aligned}(\psi, \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})\varphi) &= \frac{1}{2}(\psi, (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})\varphi) = \frac{1}{2}(\psi, \hat{A}\hat{B}\varphi) + \frac{1}{2}(\psi, \hat{B}\hat{A}\varphi) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{A}\psi, \hat{B}\varphi) + \frac{1}{2}(\hat{B}\psi, \hat{A}\varphi) = \frac{1}{2}(\hat{B}\hat{A}\psi, \varphi) + \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}\psi, \varphi) \\ &= (\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})\psi, \varphi)\end{aligned}$$

即 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ 为厄米算符，同理可证，$\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ 也是厄米算符。
(2)
由 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 为厄米算符，有，$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A}$；
令 $\hat{O} = \hat{A}\hat{B}$，有，$\frac{1}{2}(\hat{O} + \hat{O}^\dagger), \frac{1}{2i}(\hat{O} - \hat{O}^\dagger)$ 为厄米算符；
令 $\hat{O}_+ = \frac{1}{2}(\hat{O} + \hat{O}^\dagger), \hat{O}_- = \frac{1}{2i}(\hat{O} - \hat{O}^\dagger)$，有：
任何算符 $\hat{O}$ 可以分解为

$$\hat{O} = \hat{O}_+ + i\hat{O}_-$$

【得证】

练习 16、若厄米算符 $\hat{O}$ 在任何态下的平均值为 0，则 $\hat{O} = 0$（零算符），即

$$\hat{O}\psi = 0 \qquad (\psi\text{任意})$$

练习 17、设 ψ 为归一化的波函数，F 为算符，证明

$$\overline{F^\dagger F} = (\psi, F^\dagger F\psi) \geq 0$$

并求等号成立的条件。

A.4.2 共同本征函数

A.4.2.1 对易力学量完全集

练习 1、对于一维自由粒子，$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 是否构成一个 CSCO？(见 4.2 节，例 3)。$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}_x^2$ 可否选为一个 CSCO？(见 4.2 节，例 4.)

定义空间反射算符 $\hat{p}, \hat{p}\psi(x) = \psi(-x)$。显然，$\hat{p}^2\psi(x) = p\psi(-x) = \psi(x)$，所以 $\hat{p}^2 = 1$。因而 $\hat{p}$ 的本征值为 ± 1，相应的本征态分别称为偶宇称态和奇宇称态。对于一维自由粒子，可否取 $(\hat{H}, \hat{p})$ 为一个

CSCO？如果可以，试写出其共同本征态。

练习 2、对于平面转子，可否选 $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 为一个 CSCO？(见 4.2 节，例 1)．可否选 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ 为一个 CSCO？可否选 $(\hat{H}, \hat{p}_\varphi)$ 为一个 CSCO？这里 $\hat{p}_\varphi$ 是在 xy 平面中对 x 轴的镜像反射算符，$\hat{p}_\varphi\psi(\varphi) = \psi(-\varphi)$，或 $\hat{p}_\varphi\psi(x,y) = \psi(x,-y)$。可以证明 $\hat{p}_\varphi$ 的本征值为 ±1。

练习 3、对于三维自由粒子，$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$，$\hat{H}$ 是否构成一个 CSCO？$(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 是否构成一个 CSCO？$\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z$ 可否选为一个 CSCO？
(见 4.3.2 节)。(x, y, z) 可否选为一个 CSCO？如果可以，写出它们的共同本征态。$(x, y, \hat{p}_z)$ 可否选为一个 CSCO？如果可以，写出它们的共同本征态。

A.5 力学量随时间的演化与对称性

A.6 中心力场

A.6.1 中心力场中粒子运动的一般性质

A.6.1.1 二体问题

练习 1、证明下列关系式：
1）相对动量

$$\vec{p} = m\dot{\vec{r}} = \frac{1}{M}(m_2\vec{p}_1 - m_2\vec{p}_2)$$

2）总动量

$$\vec{P} = M\dot{\vec{R}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

3）总角动量

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{r}_1 \times \vec{p}_1 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_2 = \vec{R} \times \vec{P} + \vec{r} \times \vec{p}$$

4）总动能

$$\vec{T} = \frac{\dot{\vec{p}}_1}{2m_1} + \frac{\dot{\vec{p}}_2}{2m_2} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu}$$

反之，

$$\vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_1}\vec{r}, \qquad \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_2}\vec{r}$$

$$\vec{p}_1 = \frac{\mu}{m_2}\vec{P} - \vec{p}, \qquad \vec{p}_2 = \frac{\mu}{m_1}\vec{P} - \vec{p}$$

练习 2、试求总动量 $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ 及总角动量 $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ 在 $\vec{R}, \vec{r}$ 表象中的算符表示。

$$\vec{P} = -i\hbar\nabla_R, \qquad \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} + \vec{r} \times \vec{p}, \qquad \vec{p} = -i\hbar\nabla$$

A.6.2 Hellmann-Feynman 定理

A.6.2.1 HF 定理在中心力场问题中的应用

练习、试作尺度变换 $\vec{r}' = \sqrt{\mu}\vec{r}$ 来证明上述定理。

A.6.3 二维中心力场

A.6.3.1 二维无限深圆方势阱

练习、二维无限深方势阱

$$V(x,y) = \begin{cases} 0, & 0 < x, y < a \\ \infty, & \text{其他区域} \end{cases}$$

粒子能级为

$$E_{n_x n_y} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_x^2 + n_y^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$$

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2, \qquad n_x, n_y = 1, 2, 3, \cdots$$

波函数为

$$\psi_{n_x n_y}(x,y) = \frac{2}{a}\sin(\frac{n_x\pi}{a}x)\sin(\frac{n_y\pi}{a}y)$$

试分析能级的简并度（见表 6.4）。能级简并度可否大于一般二维中心势？如何理解其对称性？

A.6.4 一维氢原子

练习、对于一维对称幂函数势阱

$$V(x) = -k|x|^\nu \qquad (\nu < 0)$$

$x = 0$ 是奇点，试求基态能级。
【提示】分别讨论 $\nu \leq -1$ 和 $\nu \geq -1$ 两种情况。

A.7 粒子在电磁场中的运动

A.8 表象变换与量子力学的矩阵形式

A.8.1 力学量（算符）的矩阵表示与表象变换

练习 1、根据谐振子的能量表象中 x 的矩阵，用矩阵乘法求出 x^2 的矩阵。

练习 2、设粒子处于宽度为 a 的无限深方势阱中，求能量表象中粒子的坐标及动量的矩阵表示。

A.8.2 Dirac 符号

练习 1、利用表象变换，从 $x_{x'x''}=\langle x'|x|x''\rangle=x'\delta(x'-x'')$ 计算 $x_{p'p''}$

练习 2、设粒子的 Hamilton 量 $H=\frac{p^2}{2m}+V(x),V(x)$ 可以对 x 做 Taylor 展开，证明

$$H_{x'x''}=\langle x'|H|x''\rangle=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2}\delta(x'-x'')+V(x')\delta(x'-x'')$$

$$H_{p'p''}=\frac{p'^2}{2m}\delta(p'-p'')+V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p'})\delta(p'-p'')$$

A.9 自旋

A.9.1 电子自旋

A.9.1.1 自旋算符与 Pauli 矩阵

p285

练习 1、证明 $\sigma_x\sigma_y\sigma_z=i$。

【证明】

由 $\sigma_x\sigma_y=i\sigma_z$ 右乘 σ_z，有：

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

由 $\sigma_z^2=1$，有：

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z=i$$

【得证】

练习 2、【曾题集 6.19】证明

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})=\vec{A}\cdot\vec{B}+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{A}\times\vec{B})$$

其中 $\vec{A}$ 和 $\vec{B}$ 是与 $\vec{\delta}$ 对易的任何两个矢量算符。

【证明】

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{A}=\sigma_xA_x+\sigma_yA_y+\sigma_zA_z\qquad\vec{\sigma}\cdot\vec{B}=\sigma_xB_x+\sigma_yB_y+\sigma_zB_z$$

$$\begin{aligned}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})&=(\sigma_xA_x+\sigma_yA_y+\sigma_zA_z)(\sigma_xB_x+\sigma_yB_y+\sigma_zB_z)\\&=\sigma_xA_x\sigma_xB_x+\sigma_xA_x\sigma_yB_y+\sigma_xA_x\sigma_zB_z+\sigma_yA_y\sigma_xB_x\\&+\sigma_yA_y\sigma_yB_y+\sigma_yA_y\sigma_zB_z+\sigma_zA_z\sigma_xB_x+\sigma_zA_z\sigma_yB_y\\&+\sigma_zA_z\sigma_zB_z\\&=A_xB_x+i\sigma_zA_xB_y-i\sigma_yA_xB_z-i\sigma_zA_yB_x+A_yB_y+i\sigma_xA_yB_z\\&+i\sigma_yA_zB_x-i\sigma_yA_zB_y+A_zB_z\\&=\vec{A}\cdot\vec{B}+i\sigma\cdot(\vec{A}\times\vec{B})\end{aligned}$$

【得证】【评】最开始做这题的时候，想了很久，就没考虑矢量乘开来，虽然这方法很烦！

练习 3、证明

$$(1)\quad (\vec{\sigma}\cdot\vec{p})^2=p^2 \qquad \vec{p}\text{ 为动量算符}$$
$$(2)\quad (\vec{\sigma}\cdot\vec{l})^2=l^2-\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{l} \qquad \vec{l}\text{ 为轨道角动量算符}$$

并由此证明 $\vec{\sigma}\cdot\vec{l}$ 的本征值的 $l\hbar$ 和 $-(l+1)\hbar, l=0,1,2,\cdots$。

【证明】

(1)

由练习 2 有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})^2=p^2+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{p}\times\vec{p})$

又 $\vec{p}\times\vec{p}=0$，即：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})^2=p^2$。

(2)

同理，也是利用练习 2，有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{l})^2=l^2+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{l}\times\vec{l})$

又 $\vec{l}\times\vec{l}=i\hbar\vec{l}$，即：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{l})^2=\hat{l}^2-\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{l}$。

(3)【注意】分清哪些是算符，因为表示算符的“ ^ ”经常略去不写！

设 ψ 为 $\vec{\sigma}\cdot\vec{l}$ 与 $\vec{l}$ 的共同本征函数，λ 为本征值，由 $(\vec{\sigma}\cdot\vec{l})^2=\hat{l}^2-\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{l}$，有：

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{l})(\vec{\sigma}\cdot\vec{l})\psi=\hat{l}^2\psi-\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{l}\psi$$

由 $\hat{l}^2$ 的本征方程，$\hat{l}^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi$，有：

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{l}(\lambda\psi)=l(l+1)\hbar^2\psi-\hbar\lambda\psi$$
$$\lambda^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi-\hbar\lambda\psi$$
$$\lambda^2+\hbar\lambda-l(l+1)\hbar^2=0$$

解得，$\lambda=l\hbar$ 或 $l(l+1)\hbar, l=0,1,2,\cdots$

即：$\vec{\sigma}\cdot\vec{l}$ 的本征值的 $l\hbar$ 和 $-(l+1)\hbar, l=0,1,2,\cdots$。

【得证】【评】曾书上的证明将 $\hbar$ 视为 1，这能随便视为 1 的吗？也不知道这东西的物理意义？

练习 4、【曾题集 6.21】设算符 $\vec{A}$ 与 $\vec{\sigma}$ 对易，证明：

$$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})-\vec{A}=\vec{A}-(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})\vec{\sigma}=i\vec{A}\times\vec{\sigma}$$

【注意】$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})$ 与 $(\vec{\sigma}\cdot\vec{\sigma})\vec{A}$ 是不同的？猛然发现我居然没查到相关资料！！！

【证明】

利用练习 2 有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=\vec{B}\cdot\vec{A}+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{B}\times\vec{A})$

利用 $\vec{\sigma}$ 与 $\vec{B}$ 对易及混合积轮换性质，有：$\vec{B}\cdot\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=\vec{B}\cdot\vec{A}+i\vec{B}\cdot(\vec{A}\times\vec{\sigma})$

略去 $\vec{B}$，有：$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=\vec{A}+i\vec{A}\times\vec{\sigma}$

即：$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})-\vec{A}=i\vec{A}\times\vec{\sigma}$

还是利用练习 2 有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})=\vec{A}\cdot\vec{B}+i\vec{\sigma}\cdot(\vec{A}\times\vec{B})$

利用混合积轮换性质，有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})=\vec{A}\cdot\vec{B}+i(\vec{\sigma}\times\vec{A})\cdot\vec{B}$

略去 $\vec{B}$，有：$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})\vec{\sigma}=\vec{A}+i\vec{\sigma}\times\vec{A}$

利用叉乘的性质，$\vec{\sigma}\times\vec{A}=-\vec{A}\times\vec{\sigma}$，有：$\vec{A}-(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})\vec{\sigma}=i\vec{A}\times\vec{\sigma}$

即，有：

$$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})-\vec{A}=\vec{A}-(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})\vec{\sigma}=i\vec{A}\times\vec{\sigma}$$

【得证】

练习 5、令 $\sigma_\pm=\frac{1}{2}(\sigma_x\pm i\sigma_y)$，证明：

$$(1)\sigma_\pm^2=0$$
$$(2)[\sigma_+,\sigma_-]=\sigma_z$$

$$(3)[\sigma_z,\sigma_\pm]=\pm 2\sigma_\pm \qquad\qquad 即\sigma_z\sigma_\pm=\sigma_\pm(\sigma_z\pm 2)$$

【证明】

（1）

$$\begin{aligned}\sigma_\pm^2&=\frac{1}{4}(\sigma_x\pm i\sigma_y)(\sigma_x\pm i\sigma_y)\\&=\frac{1}{4}(\sigma_x^2\pm i\sigma_x\sigma_y\pm i\sigma_y\sigma_x-\sigma_y^2)\\&=\frac{1}{4}i(\sigma_x\sigma_y+\sigma_y\sigma_x)=0\end{aligned}$$

（2）

$$\begin{aligned}[\sigma_+,\sigma_-]&=\sigma_+\sigma_--\sigma_-\sigma_+\\&=\frac{1}{4}(\sigma_x+i\sigma_y)(\sigma_x-i\sigma_y)-\frac{1}{4}(\sigma_x-i\sigma_y)(\sigma_x+i\sigma_y)\\&=\frac{1}{4}(\sigma_x^2-i\sigma_x\sigma_y+i\sigma_y\sigma_x+\sigma_y^2)-\frac{1}{4}(\sigma_x^2+i\sigma_x\sigma_y-i\sigma_y\sigma_x+\sigma_y^2)\\&=\frac{1}{4}(-i2i\sigma_z)-\frac{1}{4}(i2i\sigma_z)\\&=\sigma_z\end{aligned}$$

（3）

$$\begin{aligned}[\sigma_z,\sigma_\pm]&=[\sigma_z,\frac{1}{2}(\sigma_x\pm i\sigma_y)]=\frac{1}{2}[\sigma_z,\sigma_x\pm i\sigma_y]\\&=\frac{1}{2}[\sigma_z,\sigma_x]\pm\frac{1}{2}i[\sigma_z,\sigma_y]=\frac{1}{2}2i\sigma_y\pm\frac{1}{2}i(-2i\sigma_x)\\&=i\sigma_y\pm\sigma_x=\pm(\sigma_x\pm i\sigma_y)=\pm 2\sigma_\pm\end{aligned}$$

【得证】

【评】千万要注意算符是不能随便交换位置的，这在平方的时候要注意。第 3 问的证明与书本上的题有些出入，相差 2，但怎么看我也没证错啊。书上印刷有误？

练习 6、【曾题集 6.22】证明

$$e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}=\cos A+i\frac{\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}{A}\sin A$$

其中 $A=|\vec{A}|,\frac{\vec{A}}{A}$ 表示 $\vec{A}$ 方向的单位矢量，$\vec{A}$ 是与 $\vec{\sigma}$ 对易的任何矢量。特别是

$$e^{i\sigma_z A}=\cos A+i\sigma_z\sin A$$

【证明】

将 $\vec{A}$ 写成 $A\vec{n}$，$\vec{n}$ 为 $\vec{A}$ 方向单位矢量 $(\vec{n}=\frac{\vec{A}}{A})$，则：

$$e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}=e^{iA\sigma_n}$$

其中 σ_n 为 $\vec{\sigma}$ 在 $\vec{n}$ 方向的投影。

特别的对于 $\sigma_n=\sigma_z$，有：

$$e^{iA\sigma_z}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(iA\sigma_z)^n}{n!}$$

由于 $\sigma_z^2=1$；当 n 为偶数时，$\sigma_z^n=1$；当 n 为奇数时，$\sigma_z^n=\sigma_z$；则：

$$e^{iA\sigma_z}=(-1)^k\frac{(A\sigma_z)^{2k}}{(2k)!}+(-1)^k i\frac{(A\sigma_z)^{2k+1}}{(2k+1)!}$$

$$= \cos A + i\sigma_z \sin A$$

由于 $\vec{\sigma}$ 沿任何指定方向的投影只能取 ± 1，所以 $\sigma_n^2 = 1$，即对于 σ_n 同理，有：

$$e^{iA\sigma_n} = \cos A + i\sigma_n \sin A$$

即：

$$e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{A}} = \cos A + i\frac{\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}{A}\sin A$$

【得证】【评】1、这道题当时实在没做出来。实质上这是在考察数学，数学功底不行啊。2、这题还有两种解法，见曾题集吧。

练习 7、令 $\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y)$，在 σ_z 表象中

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

证明：

$$\sigma_x\alpha = \beta \qquad \sigma_x\beta = \alpha$$
$$\sigma_y\alpha = i\beta \qquad \sigma_y\beta = -i\alpha$$
$$\sigma_+\alpha = 0 \qquad \sigma_+\beta = \alpha$$
$$\sigma_-\alpha = \beta \qquad \sigma_-\beta = 0$$

【析】这个很简单，直接算就是，没什么技术要求。首先要知道，这里的 α, β 是什么。$\alpha = \binom{1}{0}$ 是自旋 S_z 本征值为 $\frac{1}{2}$ 的本征态，$\beta = \binom{0}{1}$ 是自旋 S_z 本征值为 $-\frac{1}{2}$ 的本征态。

【证明】

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

在 σ_z 表象中

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y) = \frac{1}{2}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right]$$

所以

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$$
$$\sigma_x\beta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$$
$$\sigma_y\alpha = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} i \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = i\beta$$
$$\sigma_y\beta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -i\alpha$$

$$\sigma_+\alpha=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=0$$
$$\sigma_+\beta=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\alpha$$
$$\sigma_-\alpha=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\beta$$
$$\sigma_-\beta=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0$$

【得证】

练习 8、令 $P_\pm=\frac{1}{2}(1\pm\sigma_z)$

（1）证明：$P_++P_-=1, P_+^2=P_+, P_-^2=P_-, P_+P_-=P_-P_+=0$

（2）在 σ_z 表象中，写出 $P_\pm$ 的矩阵表示式。

（3）证明：

$$P_+\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\qquad P_-\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

$\binom{1}{0}$ 和 $\binom{0}{1}$ 分别是“自旋向上”（$S_z=\frac{1}{2}$）和“自旋向下”（$S_z=-\frac{1}{2}$）的态，所以 $P_\pm$ 分别为自旋投影算符。

【解】

（1）

$$P_+=\frac{1}{2}(1+\sigma_z)\qquad P_-=\frac{1}{2}(1-\sigma_z)$$
$$P_++P_-=1$$
$$P_+^2=\frac{1}{4}(1+\sigma_z)(1+\sigma_z)=\frac{1}{4}(1+2\sigma_z+\sigma_z^2)$$
$$\sigma_z^2=1$$
$$P_+^2=\frac{1}{2}(1+\sigma_z)=P_+$$
$$\text{同理}P_-^2=P_-$$
$$P_+P_-=\frac{1}{4}(1+\sigma_z)(1-\sigma_z)=\frac{1}{4}(1-\sigma_z^2)=0$$
$$\text{同理}P_+P_-=0$$
$$P_+P_-=P_-P_+=0$$

（2）

σ_z 表象中，$\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$

$$P_+=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}2&0\\0&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}\quad P_-=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&0\\0&2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}$$

（3）

$$P_+\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a\\0\end{pmatrix}=a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

$$P_-\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\b\end{pmatrix}=b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

【得证】

练习 9、【曾题集 6.20】设 $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$ 是与 $\vec{\sigma}$ 对易的算符，证明：

$$Tr(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=0$$
$$Tr[(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})]=2\vec{A}\cdot\vec{B}$$
$$Tr[(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B})(\vec{\sigma}\cdot\vec{C})]=2i(\vec{A}\times\vec{B})\cdot\vec{C}=2i\vec{A}\cdot(\vec{B}\times\vec{C})$$

设 $\vec{A}$ 和 $\vec{B}$ 为常矢，则

$$Tre^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}=2\cos A,A=|\vec{A}|$$

$$Tr(e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{A}}e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{B}})=2\cos A\cos B-2\frac{\vec{A}\cdot\vec{B}}{AB}\sin A\sin B$$

【析】Tr 为矩阵的迹，即矩阵对角线元之和。

【证明】

$$\vec{\sigma}=\sigma_x\vec{i}+\sigma_y\vec{j}+\sigma_z\vec{k}\qquad\vec{A}=A_x\vec{i}+A_y\vec{j}+A_z\vec{k}$$

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}\cdot\vec{A}&=\sigma_xA_x+\sigma_yA_y+\sigma_zA_z\\&=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}A_x+\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}A_y+\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}A_z\\&=\begin{pmatrix}0&A_x\\A_x&0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0&-iA_y\\iA_y&0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}A_z&0\\0&-A_z\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}A_z&A_x-iA_y\\A_x+iA_y&-A_z\end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$Tr(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=0$$

同理，$\vec{\sigma}\cdot\vec{A}=\begin{pmatrix}B_z&B_x-iB_y\\B_x+iB_y&-B_z\end{pmatrix}$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})=\begin{pmatrix}B_z&B_x-iB_y\\B_x+iB_y&-B_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}B_z&B_x-iB_y\\B_x+iB_y&-B_z\end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}Tr[(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})]&=A_zB_z+(A_x-iA_y)(B_x+iB_y)+(A_x+iA_y)(B_x-iB_y)+A_zB_z\\&=2A_zB_z+A_xB_x+iA_xB_y-iA_yB_x+A_yB_y+A_xB_x-\\&iA_xB_y+iA_yB_x+A_yB_y\\&=2(A_xB_x+A_yB_y+A_zB_z)\\&=2(\vec{A}\cdot\vec{B})\end{aligned}$$

【未完！】

练习 10、【电子答案 8.14】证明找不到一个表象，在其中：(a) 三个 Pauli 矩阵均为实矩阵，或 (b) 二个是纯虚矩阵，而另一个为实矩阵。

练习 11、【电子答案 8.15】证明 $\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 及 I（2×2 单位矩阵）构成 2×2 矩阵的完全集，即任何 2×2 矩阵均可用它们的线性组合来表达。任何 2×2 矩阵 M 可表示成

$$M=\frac{1}{2}[(TrM)\vec{I}+Tr(M\vec{\sigma})\cdot\vec{\sigma}]$$

提示：利用 $TrI=2,Tr\vec{\sigma}=0.$

练习 12、设 $A\vec{\sigma}=\vec{\sigma}A$，则 A 为 0 或常数矩阵。
【析】A 肯定为二阶矩阵，因为 $A\vec{\sigma}=\vec{\sigma}A$，$\sigma$ 为二阶矩阵已经默认了 A 为二阶矩阵。这也是书上不讲，答案不讲的部分，要自己明白好好注意。

练习 13、设 $A\vec{\sigma}=-\vec{\sigma}A$，则 $A=0$。

A.9.2 总角动量

p294

练习 1、证明

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{l}=\sigma_z l_z+\sigma_+ l_-+\sigma_- l_+$$

其中 $l_\pm=l_x\pm il_y,\sigma_\pm=\frac{1}{2}(\sigma_x\pm i\sigma_y)$。
【证明】

$$\begin{aligned}\sigma_+ l_- &= \frac{1}{2}(\sigma_x+i\sigma_y)(l_x-il_y)\\ &= \frac{1}{2}(\sigma_x l_x-i\sigma_x l_y+i\sigma_y l_x+\sigma_y l_y)\\ \sigma_- l_+ &= \frac{1}{2}(\sigma_x-i\sigma_y)(l_x+il_y)\\ &= \frac{1}{2}(\sigma_x l_x+i\sigma_x l_y-i\sigma_y l_x+\sigma_y l_y)\\ \sigma_+ l_-+\sigma_- l_+ &= \sigma_x l_x+\sigma_y l_y\end{aligned}$$

即：$\vec{\sigma}\cdot\vec{l}=\sigma_z l_z+\sigma_+ l_-+\sigma_- l_+$
【得证】【评】没什么技术处理，直接算就是了。但不知道，这个有什么用？纯粹熟悉知识？？

练习 2、证明

$$\sum_{m=-l}^{l}\langle lm|Q_{zz}|lm\rangle=0$$

提示：$\sum_{m=-l}^{l}m^2=\frac{1}{3}l(l+1)(2l+1)$

A.9.3 二电子体系的自旋态

A.9.3.1 自旋单态与三重态

p304

练习 1、证明

$$(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)^2=3-2(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$$

并利用此结果，求 $(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$ 的两个本征值。

【析】看样子应该展开！

【证明】

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2&=\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\\(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)^2&=(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z})(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z})\\&=\sigma_{1x}^2\sigma_{2x}^2+\sigma_{1x}\sigma_{2x}\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1x}\sigma_{2x}\sigma_{1z}\sigma_{2z}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}^2\sigma_{2y}^2\\&+\sigma_{1y}\sigma_{2y}\sigma_{1z}\sigma_{2z}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1z}\sigma_{2z}\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}^2\sigma_{2z}^2\end{aligned}$$

由 $\vec{\sigma}_1$ 与 $\vec{\sigma}_2$ 对易，及 $\sigma_x\sigma_y=i\sigma_z$，有：

$$\begin{aligned}(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)^2&=3-\sigma_{1z}\sigma_{2z}-\sigma_{1y}\sigma_{2y}-\sigma_{1z}\sigma_{2z}-\sigma_{1x}\sigma_{2x}-\sigma_{1y}\sigma_{2y}-\sigma_{1x}\sigma_{2x}\\&=3-2(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)\end{aligned}$$

设 λ 为 $(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$ 的本征值，有：

$$\lambda^2=3-2\lambda$$

解得：$\lambda_1=-3\qquad\lambda_2=1$

即：$(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$ 的两个本征值分别为：$-3,1$。

【得证】

练习 2、利用 $\vec{S}^2=\frac{\hbar^2}{2}(3+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$，求 $(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$ 本征值，与上题比较，并证明：

$$\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}$$

$$\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{00}=-3\chi_{00}$$

【析】$\vec{S}^2$ 见书上 9.4.6 式。$\vec{S}=\vec{s}_1+\vec{s}_2$ 表示两个电子自旋算符之和。

$$\vec{s}_1=\frac{\hbar}{2}\sigma_1\qquad\vec{s}_1^2=\frac{\hbar^2}{4}\vec{\sigma}_1^2=\frac{\hbar^2}{4}(\sigma_{1x}^2+\sigma_{1y}^2+\sigma_{1z}^2)=\frac{3\hbar^2}{4}$$

$$\vec{S}^2=(\vec{s}_1+\vec{s}_2)^2=\vec{s}_1^2+\vec{s}_2^2+2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2=\frac{\hbar^2}{2}(3+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$$

【证明】

$\vec{S}^2$ 的本征值分别为：$0,2\hbar^2$，有：

$$0=\frac{3\hbar^2}{2}+\lambda_1\frac{\hbar^2}{2}\qquad\lambda_1=-3$$

$$2\hbar^2=\frac{3\hbar^2}{2}+\lambda_2\frac{\hbar^2}{2}\qquad\lambda_2=1$$

与上题结果一样。

由 $\vec{S}^2\chi_{1M_S}=2\hbar^2\chi_{1M_S},\vec{S}^2\chi_{00}=0$，有：

$$\vec{S}^2\chi_{1M_S}=\frac{3\hbar^2}{2}\chi_{1M_S}+\frac{\hbar^2}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{1M_S}$$

$$2\hbar^2\chi_{1M_S}=\frac{3\hbar^2}{2}\chi_{1M_S}+\frac{\hbar^2}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{1M_S}$$
$$\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}$$
$$\vec{S}^2\chi_{00}=\frac{3\hbar^2}{2}\chi_{00}+\frac{\hbar^2}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{00}$$
$$\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{00}=-3\chi_{00}$$

【得证】

练习 3、令 $P_{12}=\frac{1}{2}(1+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$，证明：

$$P_{12}\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}$$
$$P_{12}\chi_{00}=-\chi_{00}$$

P_{12} 有何物理意义？(自旋交换算符)。再证明（取 $\hbar=1$）

$$P_{12}^1=1,P_{12}=\vec{S}^2-1$$

【析】不用说，要用到练习 2。不知道取 $\hbar=1$，有什么意义？
【证明】
由练习 2，有：

$$\begin{aligned}P_{12}\chi_{1M_S}&=\frac{1}{2}\chi_{1M_S}+\frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_z\chi_{1M_S}\\&=\frac{1}{2}\chi_{1M_S}+\frac{1}{2}\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S}\\P_{12}\chi_{00}&=\frac{1}{2}\chi_{00}+\frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\chi_{00}\\&=\frac{1}{2}\chi_{00}-\frac{3}{2}\chi_{00}=-\chi_{00}\\P_{12}^2&=\frac{1}{4}[1+2\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2+(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)^2]\\&=\frac{1}{4}[1+2\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2+(3-2\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)]\\&=1\\\vec{S}^2-1&=\frac{1}{2}(3+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)-1=\frac{1}{2}(1+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)=P_{12}\end{aligned}$$

【得证】

练习 4、令

$$P_3=\frac{1}{4}(3+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)=\frac{1}{2}(1+P_{12})$$
$$P_1=\frac{1}{4}(1-\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)=\frac{1}{2}(1-P_{12})$$

证明

$$P_3\chi_{1M_S}=\chi_{1M_S},\qquad P_3\chi_{00}=0$$
$$P_1\chi_{1M_S}=0,\qquad P_1\chi_{00}=\chi_{00}$$

还可证明

$$P_3^2 = P_3, \qquad P_1^2 = P_1, \qquad P_3 P_1 = 0$$

P_3 与 P_1 分别为三重态和单态的投影算符。

练习 5、令（取 $\hbar = 1$）

$$S_{12} = \frac{3(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\sigma_2} \cdot \vec{r})}{r^2} - (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2), \qquad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

求证：

（1）

$$S_{12} = \frac{6(\vec{S} \cdot \vec{r})^2}{r^2} - 2\vec{S}^2$$

$$S_{12}^2 = 6 + 2\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 - 2S_{12} = 4\vec{S}^2 - 2S_{12}$$

因此，S_{12} 的任何次幂均可表示为 S_{12} 与 $\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$ 的线性组合。

（2）

$$[S_{12}, \vec{S}^2] = 0, \qquad [S_{12}, \vec{J}] = 0$$

这里 $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \vec{J} = \vec{l} + \vec{S}, \vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}, \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$。（3）

求 S_{12} 的本征值。

（4）证明对空间各方向求平均后，S_{12} 的平均值为 0。

练习 6、自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的二粒子组成的体系，处于自旋单态 χ_{00}。设 $\vec{a}$ 与 $\vec{b}$ 是空间任意两个方向。粒子 1 的自旋沿 $\vec{a}$ 方向的分量 $\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{a}$ 与粒子 2 的自旋沿 $\vec{b}$ 方向的分量 $\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{b}$ 有确切的关联。证明：

$$\langle \chi_{00} | (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{a})(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{b}) | \chi_{00} \rangle = -(\vec{a} \cdot \vec{b})$$

【提示】利用 $P_{12}\chi_{00} = -\chi_{00}$，可得 $\langle \chi_{00} | (\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2) | \chi_{00} \rangle = 0$。因此

$$\begin{aligned} \langle \chi_{00} | (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{a})(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{b}) | \chi_{00} \rangle &= -\langle \chi_{00} | (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{a})(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{b}) | \chi_{00} \rangle \\ &= -(\vec{a} \cdot \vec{b}) - i \langle \chi_{00} | \vec{\sigma}_1 | \chi_{00} \rangle \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = -(\vec{a} \cdot \vec{b}) \end{aligned}$$

A.10 力学量本征值的代数解法

A.10.1 Schrödinger 因式分解法

练习 1、证明在能量本征态 $|n\rangle$ 下，

$$\bar{x} = \bar{p} = 0, \bar{x^2} = \bar{p^2} = (n + \frac{1}{2})$$

$$\Delta x \cdot \Delta p = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

对于基态 $(n = 0), \Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}$

【证明】

（1）

$$\hat{x} = (\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{1}{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

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

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{x}|n\rangle&=(\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{1}{2}}\langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle+(\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{1}{2}}\langle n|\hat{a}|n\rangle\\&=(\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{1}{2}}(\sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle+\sqrt{n-1}\langle n|n-1\rangle)=0\end{aligned}$$

$\hat{p}=i(\frac{\hbar m\omega}{2})^{\frac{1}{2}}(\hat{a}^\dagger-\hat{a})$ 同理：$\langle n|\hat{p}|n\rangle=0$

（2）

$$\begin{aligned}\hat{x}^2&=[\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger+\hat{a})]^2=\frac{1}{2}(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2+\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a})\\&=\frac{1}{2}(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2+2\hat{N}+1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{x}^2|n\rangle&=\frac{1}{2}\langle n|\hat{a}^2|\rangle+\frac{1}{2}\langle n|(\hat{a}^\dagger)^2|n\rangle+\frac{1}{2}\langle n|2\hat{N}|n\rangle+\langle n|n\rangle\\&=\frac{1}{2}(\sqrt{n-1}\langle n|\hat{a}|n-1\rangle+\frac{1}{2}\sqrt{n+1}\langle n|\hat{a}^\dagger|n+1\rangle+2n+1)\\&=\frac{1}{2}(2n+1)=(n+\frac{1}{2})\end{aligned}$$

（3）乱搞。前面无量纲。现在呢？又有量纲了。

$$(\Delta x)^2=\bar{x^2}-(\bar{x})^2$$

练习 2、设 $H=\frac{5}{3}\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{2}{3}(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2),[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=1$，求 H 的本征值。

【提示】作幺正变换，$\hat{b}^\dagger=\lambda\hat{a}^\dagger+\mu\hat{a}$（$\lambda,\mu$ 为待定的实参数），要求 $[\hat{b},\hat{b}^\dagger]=1$，并使 H 化为 $H=K\hat{b}^\dagger\hat{b}+c$（$K,c$ 为待定常数）。

【析】看了提示，思路还是转换到跟求谐振子本征值一样的过程，$|n\rangle$ 为 $\hat{b}^\dagger\hat{b}$ 的本征态，n 为其本征值。关键就是数学上凑数。看你会不会凑。

【解】

按提示

$$\begin{aligned}[\hat{b},\hat{b}^\dagger]&=\hat{b}\hat{b}^\dagger-\hat{b}^\dagger\hat{b}\\&=(\lambda\hat{a}+\mu\hat{a}^\dagger)(\lambda\hat{a}^\dagger+\mu\hat{a})-(\lambda\hat{a}^\dagger+\mu\hat{a})(\lambda\hat{a}+\mu\hat{a}^\dagger)\\&=\lambda^2\hat{a}\hat{a}^\dagger+\lambda\mu\hat{a}^2+\mu\lambda(\hat{a}^\dagger)^2+\mu^2\hat{a}^\dagger\hat{a}-\lambda^2\hat{a}^\dagger\hat{a}-\lambda\mu(\hat{a}^\dagger)^2-\mu\lambda\hat{a}^2-\mu^2\hat{a}\hat{a}^\dagger\\&=(\lambda^2-\mu^2)\hat{a}\hat{a}^\dagger+(\mu^2-\lambda^2)\hat{a}^\dagger\hat{a}\\&=(\lambda^2-\mu^2)(\hat{a}\hat{a}^\dagger-\hat{a}^\dagger\hat{a})=(\lambda^2-\mu^2)[\hat{a},\hat{a}^\dagger]\\&=\lambda^2-\mu^2=1\\\hat{b}\hat{b}^\dagger&=\lambda^2\hat{a}^\dagger\hat{a}+\lambda\mu(\hat{a})^2+\mu\lambda\hat{a}^2+\mu^2\hat{a}\hat{a}^\dagger\\H&=K\hat{b}^\dagger\hat{b}+c\\&=K\lambda^2\hat{a}^\dagger\hat{a}+K\lambda\mu(\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2)+K\mu^2\hat{a}\hat{a}^\dagger+c\\&=(K\lambda^2+K\mu^2)\hat{a}^\dagger\hat{a}+K\lambda\mu(\hat{a}+(\hat{a}^\dagger)^2)+K\mu^2+c\\&[\hat{a},\hat{a}^\dagger]=1,\hat{a}\hat{a}^\dagger=\hat{a}^\dagger\hat{a}+1\end{aligned}$$

比较有：

$$\begin{cases} K\lambda^2+K\mu^2=\dfrac{5}{3} \\ K\lambda\mu=\dfrac{2}{3} \\ K\mu^2+c=0 \\ \lambda^2-\mu^2=1 \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \lambda=\dfrac{2}{\sqrt{3}} \\ \mu=\dfrac{1}{\sqrt{3}} \\ K=1 \\ c=-\dfrac{1}{3} \end{cases}$$

于是：$H=\hat{b}^{\dagger}\hat{b}-\dfrac{1}{3}$，本征值为：$n-\dfrac{1}{3}$

A.10.2 两个角动量的耦合，CG 系数

练习、利用式（10.4.22c）及 $\langle j_1m_100|j_3m_3\rangle=\delta_{j_1j_3}\delta_{m_1m_3}$，证明

$$\langle jmj-m|00\rangle=\frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}$$

A.11 束缚定态微扰论

A.12 量子跃迁

A.13 散射理论

A.13.1 散射现象的一般描述

练习、考虑到概率守恒条件，在离开散射中心无穷远 $(r\to\infty)$ 的球面上粒子净流出量应为 0，$\oint j_r r^2 d\Omega$。按式（13.1.19），利用公式

$$\lim_{\alpha\to\infty}e^{i\alpha x}=2i\delta(x)\quad(x\geq 0)$$

可知

$$\lim_{kr\to\infty}e^{ikr(1-\cos\theta)}=\frac{2i}{kr}\delta(1-\cos\theta)$$

由此证明下列光学定理：

$$\sigma_k=\int|f(\theta,\varphi)|^2\,d\Omega=\frac{4\pi}{k}Imf(0)$$

A.14 其他近似方法