Quantum Mechanics I

L + D&E + S

Lecture + Discussion&Exercise + Seminar

Professor:
庄鹏飞 **(High Energy Nuclear Physics)**
Doctor students:
何联毅 **(High Energy Nuclear Physics)**
屈真 **(High Energy Nuclear Physics)**
梅佳伟 **(High Temperature Superconductivity)**

清华大学精品课程，北京市精品课程

1.充分认识量子力学在科学研究中的重要性

量子力学(高等量子力学),量子场论:

原子分子物理,光学,凝聚态,核物理,粒子物理,……

结论:

没有量子力学,几乎不能做任何物质科学研究!

2.充分认识学习量子力学的困难

1)经典物理在日常生活中有对应现象,量子力学很难找到日常生活对应

2)量子力学与经典物理的思想方法有本质不同

3)既难于理解,也难于处理,需要更多数学

3.有哪些要求

1) 分析力学,高等数学

2) 勤于思考,多做习题

4.我们的教学模式

讲授(Lecture)+讨论与习题(Discussion & Exercise)+专题研究(Seminar)
世界一流大学理论物理教学的通用模式

4.1: L

大班上课:

强调基本概念,基本思想,例如 **Hilbert**空间表述, **Dirac**符号,测量理论, 对称性, 等等.

参考教材:

Griffiths, Sakurai,苏汝铿,曾谨言,张永德,等

4.2: D&E

小班讨论

内容:

1)联系授课**(L)**内容,**TA**提示问题或学生提示问题,讨论;

2)难题解答

特点:

1)师生共同正确,深刻理解**QM;**

2)有机会使学生对问题提出自己的看法**(L**被动, **D&E**和**S**主动**)**

3)理论联系实际,解答困难习题;

4)规范,开放的讨论氛围.

4.3: 量子力学网站:

http://qm.phys.tsinghua.edu.cn

课程介绍,教师与TA联系方式,讲义,作业，答案，通知，其他

3个讨论区:

量子力学一般问题,量子力学高级论坛,量子力学教学建议

4.4: S

内容: 与科学研究相关的小课题

目的: 深入理解,应用知识,专深发展,学习科研方法,进行科研训练,培养科学精神

方式: 教授出题,学生选题(也可以学生自己找题),教授指导,学生调研,解决问题(?),最后报告

4.5: 时间分配

1) L,D&E在本学期,必修,4学分,共64学时,其中L为48学时,D&E为16学时,L/D&E=3/1

2) S在下学期,选修,2学分

4.6: 考试方式

60-70%期末考试 + 20-30%讨论课成绩 + 10%习题

4.7: TA

共4个TA, 3个讨论课TA, 1个on-line TA

讨论课TA:

何联毅 负责基科51，52，53 共24人

屈　真 负责基科54，55，56，物理41，42 共24人

梅佳伟 负责其它22人

1)每两周主持1次小班讨论课,

2)作业全改(每周一按小班交作业至物理系,同时取回上次作业,每人准备2个作业本),

3)on-line答疑

4)经常性的联系

on-line TA:

郝学文

1)量子力学网站运行与维护

2)on-line答疑

3)协助改作业

游戏规则

教师与TA:

必须认真负责

学生:

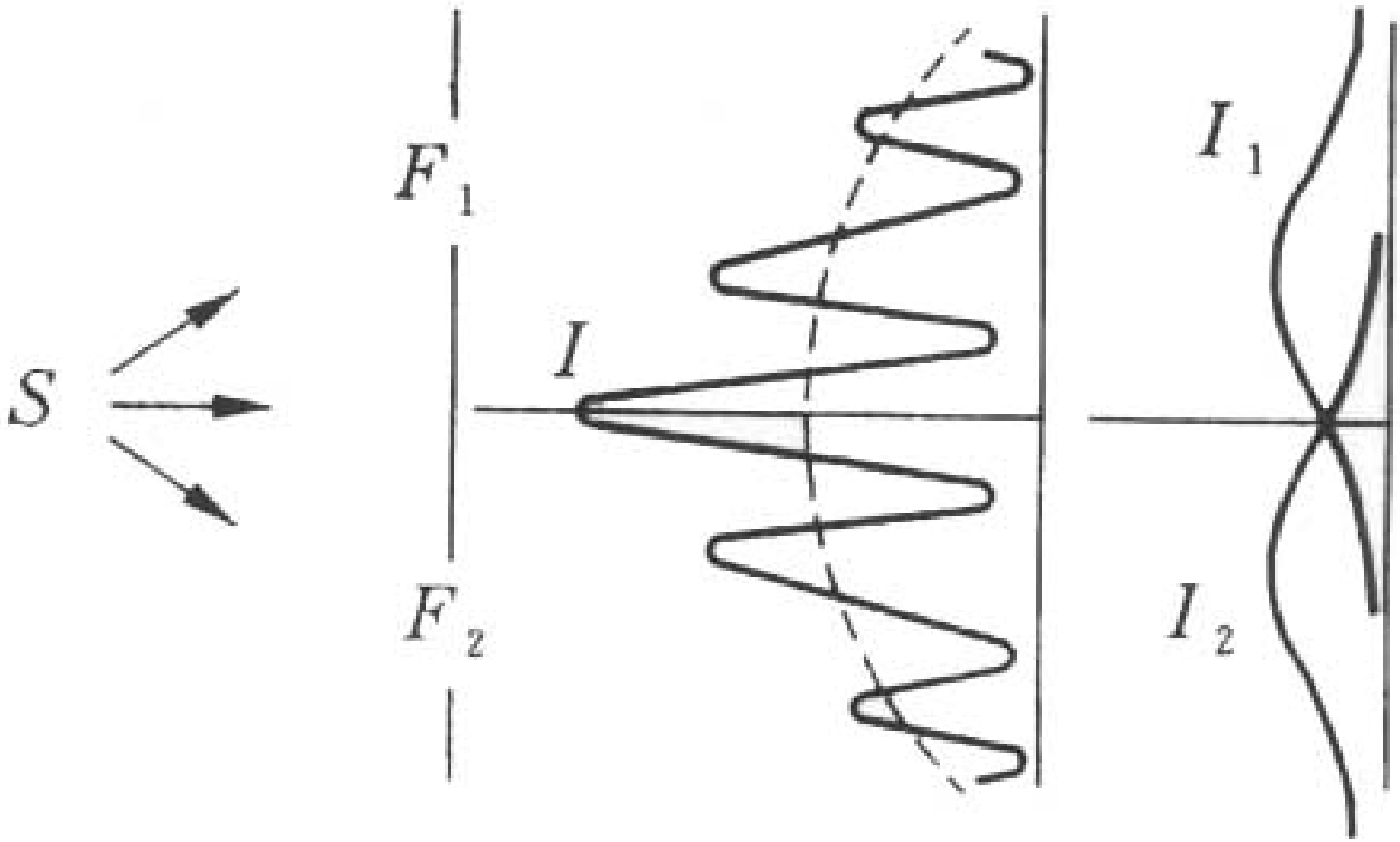
L: 可来可不来,可早退,但不可影响别人。

S：下学期,可参加,可不参加,姜太公钓鱼,愿者上钩。

D&E: 必须参加。

作业： 必须交。

多看量子力学网站：http://qm.phys.tsinghua.edu.cn


S
F 1
F 2
I
I 1
I 2

第一章　波函数

1.1 波粒二象性

什么是波粒二象性？是指几何形状，还是指运动形态？

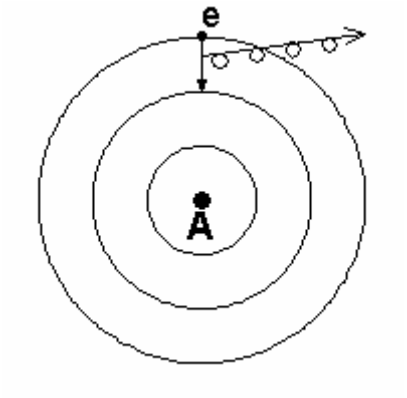
1）光的波粒二象性

$$\varepsilon = h\nu, \qquad \mathrm{p} = \frac{h}{\lambda}$$

其中，ε、p是粒子的物理量，ν、λ是波动物理量。

波粒二象性是指物理量的取值既具有粒子性，也具有波动性。不是指几何形状，也不是指运动形态。

2）原子的量子论描述



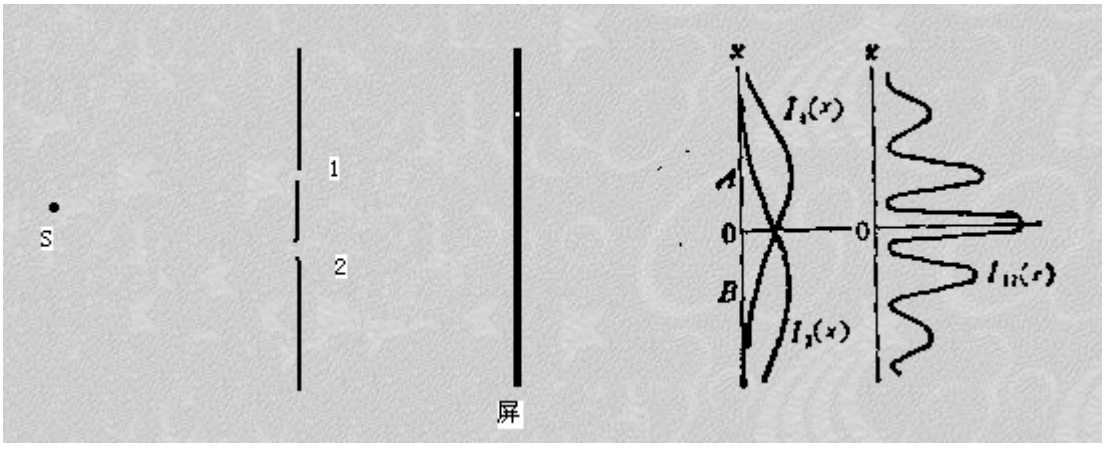
a. 电子具有确定的分离轨道。“确定”是经典的，“分离”是量子的。（经典轨道是连续的）

b. 跃迁 $h\nu = E_m - E_n$，体系的性质与两条轨道的关联相关$\rightarrow$矩阵力学。“轨道”是经典的，“两条”是量子的。矩阵$\rightarrow$不对易。

c. 跃迁几率：量子论不能给出结果。

问题：如何自洽地描述微观粒子的运动？$\longrightarrow$量子力学

1.2 电子双缝衍射实验



实验结果:

只开缝 1，强度分布为 $\mathrm{I}_1(x)=|\psi_1(x)|^2$；

只开缝 2，$\mathrm{I}_2(x)=|\psi_2(x)|^2$；

同时开缝 1 和 2，$\mathrm{I}=|\psi_1(x)+\psi_2(x)|^2\neq \mathrm{I}_1+I_2$，电子具有衍射特性，波动性。

实验分析:

一次只发射一个电子，屏上开始出现随机的光斑分布，长时间后出现衍射条纹。

光斑说明粒子性，但随机说明统计性，故不是经典粒子，而是统计意义上的粒子;

衍射条纹说明波动性，但只有长时间才有统计性，故不是经典波动，而是统计意义上的波动;

合起来说明粒子的位置力学量具有统计意义上的波粒二象性。

一个电子说明波粒二象性是微观粒子的固有特性，不是多个粒子相互作用的结果。

总结:

1）观察物理量 (x) 的取值时既观察到粒子性质，又观察到波动性。

粒子性：物理量的取值具有颗粒性，一份一份的;

波动性：物理量的取值不确定;

2）粒子性与波动性都是从力学量取值的统计意义来理解，不是指运动的空间位形。

注意:

此处的统计根源与经典统计不同。每次发射一个电子，即使初态完全相同，也仍具有统计意义上的波粒二象性，而每一次丢一枚硬币，若初始条件完全相同，则每一次结果同。

1.3 Born 统计解释（将力学量 x 取值的粒子性与波动性统一起来）

引入几率波函数 $\psi(\vec{\mathrm{r}},\ \mathrm{t})$，

$$\text{衍射条纹强度}\propto\begin{cases}\text{波幅的平方}|\psi(\vec{\mathrm{r}},\ \mathrm{t})|^2 & \text{波动性}\\ \text{粒子出现的几率}\rho(\vec{\mathrm{r}},\ \mathrm{t}) & \text{粒子性}\end{cases},$$

那么微观粒子在 t 时刻位于 $\vec{\mathrm{r}}$ 的几率密度为

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

注意波函数一般为复函数。

基本量是波函数 ψ，虽然本身不是可观察物理量，但它描述物理量 $\vec{\mathrm{r}}$ 取值的几率。

1.4 几率波的一般性质

1）几率归一化

粒子在全空间出现的几率为 1。

a) 若 $\int d^3\vec{r}\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \mathrm{A} < \infty$，波函数平方可积

则 $\int d^3\vec{r}\left|\frac{1}{\sqrt{\mathrm{A}}}\psi(\vec{r},t)\right|^2 = 1$，称 $\frac{1}{\sqrt{\mathrm{A}}}\psi(\vec{r},t)$ 为归一化波函数，$\rho(\vec{r},t) = \frac{1}{A}\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2$。

b) 对于某些理想（非物理）情况，波函数不能归一，例如:

$\psi(\vec{r},t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$，波矢 $\vec{k}$，频率 ω。

此时 $\int d^3\vec{r}\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \infty$，波函数平方不可积。

但是不能归一并不影响相对几率

$$\frac{\left|\psi(\vec{r}_1,t)\right|^2}{\left|\psi(\vec{r}_2,t)\right|^2}$$ 与归一化无关

以后要讨论它们的归一化问题，可以用箱归一化。

c) 注意:

*) 在统计解释中，ψ 的意义是通过 $|\psi|^2$ 来定义的，ψ 本身无意义。归一化后，ψ 仍有相位不确定性

$$\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = \left|e^{i\alpha}\psi(\vec{r},t)\right|^2,$$

统计解释是否包含了波函数全部信息?

*）经典波无归一化问题

ψ 和 $\mathrm{C}\psi$ 是完全不同的，后者能量密度是前者 C^2 倍。

2）经典粒子: 确定的力学量 q, p。

量子粒子: 力学量（例如位置）不确定，只有几率确定 $\rho(\vec{r},t) \propto \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2$，导致平均值确定

$$\langle\vec{r}\rangle(t) = \frac{\int d^3\vec{r}\ \vec{r}\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2}{\int d^3\vec{r}\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2}$$。

$\Rightarrow$ 经典力学中力学量 F 的规律应该对应于量子力学中<F>的规律

例如 $E=T+V \rightarrow \langle E\rangle=\langle T\rangle+\langle V\rangle$

3）力学量的几率分布确定 $\rightarrow \psi(\vec{r},t)$ 单值;

力学量的几率分布有限 $\rightarrow \psi(\vec{r},t)$ 有限;

一般情况下，几率分布连续 $\rightarrow \psi(\vec{r},t)$ 连续。但不排除存在个别孤立奇点，几率分布不连续（以后详细讨论）。

总结:

归一、单值、连续、有限是一般条件下几率解释对 $\psi(\vec{r},t)$ 的物理约束条件。

1.5 Schrödinger 方程

1）几率波 $\psi(\vec{r},t)$ 的时空演化

Schrödinger，1926:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\psi(\vec{r},t)=(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\vec{\nabla}^2+\mathrm{V}(\vec{\mathrm{r}},\mathrm{t}))\psi(\vec{r},t)$$

对于自由粒子，

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\psi(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r},t)$$

可以证明平面波

$$\psi(\vec{r},t)=Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$$ （由 De Brogile 关系 $\varepsilon=\hbar\omega,\ \vec{p}=\hbar\vec{k}$ ）

是自由 Schrödinger 方程的解。

注意:

a) 虽然一般情形时力学量取值不确定，但平面波具有确定动量 $\vec{p}$ 和能量 E。

b) S-方程是基本运动方程，地位如同经典力学中的牛顿方程，不可能推出，是量子力学基本假定之一;

c) 方程包含因子 i，要求 $\psi(\vec{r},t)$ 为复函数，否则方程两边一边为虚函数，一边为实函数。所以平面几率波只能是 $Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$，不能是 $ACos(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)$。

2）几率守恒

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

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^* = (-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V)\psi^*, \quad (V = V^*)$$

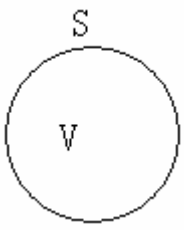
可以证明，几率密度$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r},t)|^2 = \psi(\vec{r}, t)^*\psi(\vec{r}, t)$满足连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t) = 0,$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*)$$

$\vec{j}$的物理意义时什么？

对有限空间积分:



$$\int_V d^3\vec{r}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) + \int_V d^3\vec{r}\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t) = 0,$$

$$\frac{d}{dt}\int_V d^3\vec{r}\rho(\vec{r}, t) = -\int_{\vec{S}} d\vec{S}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t)$$

定域几率守恒: 区域V内几率的变化=流出面积$\vec{S}$的几率，故称$\vec{j}$为几率流密度。

定域质量守恒: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_m(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}_m(\vec{r}, t) = 0 \qquad \rho_m = m\rho, \ \vec{j}_m = m\vec{j}$

定域电荷守恒: $\frac{\partial}{\partial t}\rho_e(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}_e(\vec{r}, t) = 0 \qquad \rho_e = e\rho, \ \vec{j}_e = e\vec{j}$

位置的不确定，导致质量、电荷分布的不确定，按几率分布。

若对整个空间积分:

$$\frac{d}{dt}\int_\infty d^3\vec{r}\rho(\vec{r}, t) = -\int_\infty d\vec{S}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t),$$

由于

$$\int_\infty d\vec{S}\cdot\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

故

$\int_\infty d^3\vec{r}\rho(\vec{r}, t)$与时间无关，是一常数。

意味着

a）若几率波是可以归一的，则归一化与时间无关。S-方程保证了归一性不随时间而变。

b）总几率守恒，无粒子的产生与消灭，S-方程描述的是非相对论量子力学。

c）由$\vec{\mathrm{j}}$的形式，$\int_{\infty} d\vec{\mathrm{S}}\cdot\vec{\mathrm{j}}(\mathrm{r},\mathrm{t})=0$意味$\psi(\vec{r}\to\infty,t)\to 0$。

3）若 V 中不含与波函数相关的量，S-方程是关于$\psi(\vec{r},t)$的线性方程。若$\psi_1,...\psi_m$是方程的解，则它们的任意线性迭加仍是方程的解。

1.6 态函数、测量与态叠加原理

1）态函数

粒子的位置几率分布$|\psi(\vec{r},t)|^2$，其他力学量的取值几率？例如动量。如果几率波只能给出$\vec{r}$的几率分布，而不能给出其他力学量的几率分布，则几率波不能完全确定体系的状态。如果几率波能给出所有物理量的几率分布，则可称$\psi(\vec{r},t)$为体系的态函数。知道了$\psi(\vec{r},t)$，则知道了体系力学量的所有性质。

对于平面几率波，动量有确定取值。对于任意的几率波，频率、波矢不确定，故动量、能量不确定，但可以由平面波展开（付里叶展开）:

$$\psi(\vec{r},t)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^3\vec{\mathrm{p}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\varphi(\vec{\mathrm{p}},t)\ \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{\mathrm{p}}\cdot\vec{r}-\mathrm{Et})}$$

$$\varphi(\vec{\mathrm{p}},t)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^3\vec{r}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\psi(\vec{r},t)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{\mathrm{p}}\cdot\vec{r}-\mathrm{Et})}$$

此处引入因子$1/(2\pi\hbar)^{3/2}$是考虑到平面波的δ函数归一化

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

问题：$\psi(\vec{r},t)$是位置几率幅，$\varphi(\vec{p},t)$的物理意义是什么？

由

$$\langle\vec{r}\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\ \vec{r}\,|\psi(\vec{r},t)|^2$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\langle\vec{r}\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\ \vec{r}\,\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\vec{r},t)|^2$$

由 S-方程

$$\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{dt}}=\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\ \vec{r}\vec{\nabla}\cdot\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi-\psi\vec{\nabla}\psi^*\right)$$

由分部积分，并考虑$\psi\left(\vec{r}\to\infty,t\right)\to 0$，

$$\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{dt}}=-\frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}(\psi^*\vec{\nabla}\psi-\psi\vec{\nabla}\psi^*)$$

再对括号中第二部分进行分部积分，

$$\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{dt}}=-\frac{i\hbar}{m}\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\psi^*\vec{\nabla}\psi$$

由于平均值满足经典力学规律，

$$\vec{p}=m\frac{d\vec{r}}{dt}\quad\Rightarrow\quad\langle\vec{p}\rangle\equiv m\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{d}t}=\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\psi^*(-i\hbar\vec{\nabla})\psi$$

代入$\psi\left(\vec{r},t\right)$的付里叶展开式

$$\begin{aligned}\langle\vec{p}\rangle&=\int\frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}_1d^3\vec{p}_2}{(2\pi\hbar)^3}\varphi^*\left(\vec{\mathrm{p}}_1,\mathrm{t}\right)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{\mathrm{p}}_1\cdot\vec{r}-\mathrm{Et})}(-i\hbar\vec{\nabla})\varphi\left(\vec{\mathrm{p}}_2,\mathrm{t}\right)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{\mathrm{p}}_2\cdot\vec{r}-\mathrm{Et})}\\&=\int\frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}_1d^3\vec{p}_2}{(2\pi\hbar)^3}\varphi^*\left(\vec{\mathrm{p}}_1,\mathrm{t}\right)\varphi\left(\vec{\mathrm{p}}_2,\mathrm{t}\right)\vec{p}_2\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}_2-\vec{p}_1)\cdot\vec{r}}\\&=\int d^3\vec{p}_1d^3\vec{p}_2\varphi^*\left(\vec{\mathrm{p}}_1,\mathrm{t}\right)\varphi\left(\vec{\mathrm{p}}_2,\mathrm{t}\right)\vec{p}_2\delta(\vec{p}_2-\vec{p}_1)\\&=\int d^3\vec{p}\ \vec{p}\left|\varphi\left(\vec{\mathrm{p}},t\right)\right|^2\end{aligned}$$

与

$$\langle\vec{r}\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}d^3\vec{r}\ \vec{r}\left|\psi\left(\vec{r},t\right)\right|^2$$

进行比较，知$\left|\varphi\left(\vec{\mathrm{p}},\mathrm{t}\right)\right|^2$是动量取值为$\vec{p}$的几率。由于$\psi\left(\vec{r},t\right)$确定时，$\varphi\left(\vec{\mathrm{p}},\mathrm{t}\right)$确定，并且以后可以证明，其他力学量的取值几率也是确定的，即给定$\psi\left(\vec{r},t\right)$，态的性质就确定了。故称几率波$\psi\left(\vec{r},t\right)$为态函数。由于给定$\varphi\left(\vec{\mathrm{p}},\mathrm{t}\right)$时，$\psi\left(\vec{r},t\right)$亦确定，故$\varphi\left(\vec{\mathrm{p}},\mathrm{t}\right)$也可以称之为系统的态函数。

2）测量

在电子双缝衍射实验中，每一次只发射一个电子。

落在屏幕之前：不知道光斑在哪，只知道以不同几率落在不同位置。几率$|\psi(\vec{r},t)|^2$确定，但位置不确定。

落到屏幕时：每一次光斑都有确定的位置。放个屏幕就是测量电子的位置。

说明：测量使得态函数发生了改变，从物理量没有确定值的态塌缩到了所测物理量有确定值的态。

设体系态函数$\psi(\vec{r})$，坐标与动量均无确定值，但每一次测量坐标或动量都会有确定值，而有确定坐标$\vec{r}_0$的态$\psi(\vec{r})\propto\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$，确定动量值的态函数是平面波。因此测量坐标使得态函数从$\psi(\vec{r})$坍缩到了$\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$态，测量动量使得态函数从$\psi(\vec{r})$坍缩到了动量有确定值的平面波态。

测量的结果是力学量有一个确定值，说明测量使得体系的粒子性质得以体现，或者可以说，测量产生了粒子。

具体是什么原因导致坍塌，仍是一个 open 问题。

量子力学中的测量问题好象有点类似投掷硬币。投掷前不知道是正面还是反面，但每一次的结果总是确定的。但是，掷硬币时预先不知道是正面还是反面，是由于每次丢硬币的条件（测量）都不完全相同，导致结果不确定。若每次测量完全相同，则必然结果相同。而量子力学中即使每次测量相同，结果也不同。故测量导致态的塌缩，但塌缩到哪个态测量之前不知道。

3）态叠加原理

怎样理解在态$\psi(\vec{r})$中物理量无确定值，但一测量该物理量便有了确定值这一矛盾？

态迭加原理：当体系处于态$\psi(\vec{r})$时，它以不同的几率处于力学量有确定值的态$\psi_1(\vec{r})$，$\psi_2(\vec{r})$，…，即部分地处于$\psi_1(\vec{r})$，$\psi_2(\vec{r})$，…。

态迭加原理也可以表述成：若ψ_1，$\psi_2\ldots\psi_n$是体系可能的态，则其任意线性叠加仍是体系的可能态。

注意，并不要求ψ_1，$\psi_2\ldots\psi_n$一定是某物理量有确定值的态。

态迭加原理与 Schrodinger 方程是线性方程是一致的。

量子力学中的态叠加原理与经典波的叠加原理的不同在于经典波的叠加不涉及测量问题。

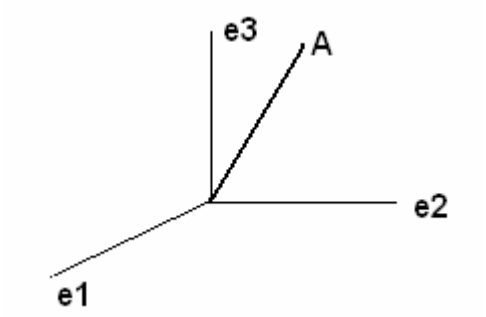
第二章　量子力学基本结构

1）由态迭加原理，或S-方程是一个线性方程，体系的态的线性叠加仍然是体系的态，表明态的行为像线性空间中的矢量。2）又由跃迁与二个态相关，说明体系的力学量类似于一个线性空间的矩阵，每个力学量的取值都与两个指标相关。3）另外，$\psi(\vec{r},t)$，$\varphi(\vec{\mathrm{p}},\mathrm{t})$表示同一个态，类似于线性空间中同一矢量在不同的基矢下的表示。

由此，本章将在线性矢量空间中建立量子力学的数学语言。

2.1 Hilbert 空间

1）先考虑熟悉的 3 维矢量空间



基矢：　　$\vec{e}_n,\ \ n=1,2,3$

基矢完备性：　　任意矢量 $\vec{A}=\sum_{n=1}^{3}a_n\vec{e}_n$

点积：　　$\vec{A}\cdot\vec{B}=\sum_{n,m}a_nb_m\vec{e}_n\cdot\vec{e}_m$

矢量模方：　　$\vec{A}\cdot\vec{A}\ \geq\ 0$

若基矢正交归一：$\vec{e}_n\cdot\vec{e}_m=\delta_{nm}$

有点积矩阵形式：$\vec{A}\cdot\vec{B}=\sum_n a_nb_n=\tilde{A}B$，其中矩阵 $A=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix},\quad \tilde{A}=(a_1,a_2,a_3)$

矢量的分量（矩阵元，投影）：$a_n=\vec{e}_n\cdot\vec{A}$

显然，矩阵元与基矢的选取有关。例如直角坐标与球坐标中的矩阵元是不同的。

2）Hilbert 空间

将 3 维矢量空间扩展到任意维数的复矢量空间：

3维 $\rightarrow$ 任意有限维、无限维、连续维

常矢量 $\rightarrow$ 复变函数矢量

用 Dirac 符号表示矢量： $|a\rangle$

对于复矢量，为了表示其复共轭矢量，引入左矢$\langle a|$。左矢与右矢互为复共轭。一个矢量既可以用右矢$|a\rangle$，也可以用左矢$\langle a|$表示。

基矢： 离散空间$|n\rangle$，连续空间$|f\rangle$

基矢完备性： 任意矢量： $|a\rangle=\begin{cases}\sum_n a_n|n\rangle\\ \int df\ a_f|f\rangle\end{cases}$，$\langle a|=\begin{cases}\sum_n a_n^*\langle n|\\ \int df\ a_f^*\langle f|\end{cases}$

点积： $\langle a|b\rangle=\begin{cases}\sum_{n,m} a_n^* b_m\langle n|m\rangle\\ \int dfdf'\,a_f^* b_{f'}\langle f|f'\rangle\end{cases}$

矢量模方： $\langle a|a\rangle\ \geq\ 0$

若基矢正交归一： $\langle n|m\rangle=\delta_{nm}$
$\langle f|f'\rangle=\delta(f-f')$

有点积矩阵形式：$\langle a|b\rangle=\begin{cases}\sum_n a_n^* b_n=a^+b\\ \int df a_f^* b_f=a^+b\end{cases}$，其中矩阵$|a\rangle\leftrightarrow a=\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\\ \vdots\\ a_n\end{pmatrix}$，$\langle a|\leftrightarrow a^+=\begin{pmatrix}a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^*\end{pmatrix}$

矢量的分量（矩阵元，投影）： $a_m=\langle m|a\rangle$， $a_f=\langle f|a\rangle$

基矢完备性：$|a\rangle=\sum_n a_n|n\rangle=\sum_n\langle n|a\rangle|n\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n|a\rangle$

由于$|a\rangle$是任意矢量，有$\sum_n|n\rangle\langle n|=1$

由于$\sum_n|n\rangle\langle n|=n\,n^+$是一矩阵，故 1 应该理解为单位矩阵。

例如在 3D 空间，基矢

$$|1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\quad |2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\quad |3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix},$$

$$\langle 1|=\begin{pmatrix}1&0&0\end{pmatrix},\quad \langle 2|=\begin{pmatrix}0&1&0\end{pmatrix},\quad \langle 3|=\begin{pmatrix}0&0&1\end{pmatrix}$$

完备性条件是

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix} = I$$

在连续空间的完备性条件是 $\int df\,|f\rangle\langle f| = 1$。

2. Hilbert 空间中的线性变换

变换是一种对矢量的运算。

三维空间中的变换：矢量平移，旋转等。

以下主要考虑分离空间形式。

线性变换： $\hat{T}\left(\alpha|a\rangle+\beta|b\rangle\right)=\alpha\hat{T}|a\rangle+\beta\hat{T}|b\rangle$

$\hat{T}$ 可以是常数、微分等，但$\sqrt{\ }$不是线性变换。

线性变换$\hat{T}$将一个矢量变为该空间的另一个矢量：

$|a\rangle\to\hat{T}|a\rangle=|a'\rangle$。

若知道变换$\hat{T}$对基矢$|n\rangle$的作用，则对任意矢量$|\alpha\rangle$的作用也就知道。

由完备性条件，

$$|n\rangle\to|n'\rangle=\hat{T}|n\rangle=\sum_m|m\rangle\langle m|\hat{T}|n\rangle\ ,$$

记 $T_{mn}=\langle m|\hat{T}|n\rangle$，

则 $\hat{T}|n\rangle=\sum_{\mathrm{m}}T_{mn}|m\rangle$

表明：**线性变换算符$\hat{T}$在 Hilbert 空间中是一个方阵，矩阵元为$T_{mn}=\langle m|\hat{T}|n\rangle$。**

对于任意矢量$|a\rangle$，

$$|a\rangle\to|a'\rangle=\hat{T}|a\rangle=\sum_{m,n}|m\rangle\langle m|\hat{T}|n\rangle\langle n||a\rangle=\sum_m\left(\sum_n T_{mn}a_n\right)|m\rangle$$

a_n是矢量$|a\rangle$在基矢$|n\rangle$上的分量：

$$|a\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n\|a\rangle=\sum_n a_n|n\rangle\ ,$$

由 $|a'\rangle=\sum_m a_m^{'}|m\rangle$

有 $a_m^{'}=\sum_n T_{mn}a_n$ ，

写成矩阵形式： $a'=Ta$ ， $a=\begin{pmatrix}a_1\\ \cdot\\ \cdot\\ a_N\end{pmatrix}$ ， $a'=\begin{pmatrix}a_1^{'}\\ \cdot\\ \cdot\\ a_N^{'}\end{pmatrix}$ ， $T=\begin{pmatrix}T_{11} & \cdot & \cdot & T_{1N}\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ T_{N1} & \cdot & \cdot & T_{NN}\end{pmatrix}$

3. 变换算符（矩阵）的本征值和本征矢

算符的本征方程：

$$\hat{T}|a\rangle = \lambda|a\rangle ,$$

λ 称为本征值，$|a\rangle$ 称为本征矢。

矩阵形式（自己用完备性条件证明）：

$$Ta = \lambda a$$
$$(T - \lambda I)a = 0$$

本征矢矩阵 $a \neq 0$ 的条件：

$$\det(T - \lambda I) = 0 ,$$

即久期方程：

$$\begin{vmatrix} T_{11}-\lambda & T_{12} & \cdots & T_{1N} \\ T_{21} & T_{22}-\lambda & \cdots & T_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & \cdots & T_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

从而求得 N 个本征值 λ，将任意一个代入本征方程

$$(T - \lambda I)a = 0$$

得到对应的本征矢 a。

例：求变换矩阵 $T=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ 的本征值和本征矢。

久期方程为 $\begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 \\ 0 & -1-\lambda \end{vmatrix} = 0$，即 $\lambda^2 - 1 = 0$，

本征值为 $\lambda=\pm 1$。

设本征矢为 $a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$。

取 $\lambda=1$，$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$ =0，求得归一化后本征矢为 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$；

类似，取 λ=-1，求得对应的本征矢为 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$。

4. 厄米算符（矩阵）

矩阵 T 的厄米共轭矩阵　　$T^+ = \widetilde{T}^*$,，　$T_{ij}^+ = T_{ji}^*$,

若　　$T^{+}=T$，　$\left(T^{+}\right)_{ij}=T_{ij}$，

则称T为厄米矩阵。

以下讨论厄米矩阵的性质。

1） $\because (AB)^{+}=B^{+}A^{+}$，

$\therefore \langle a|\hat{T}|b\rangle \equiv \langle a|\left(\hat{T}|b\rangle\right)=a^{+}Tb=\left(T^{+}a\right)^{+}b=\left(\hat{T}^{+}\langle a|\right)b\rangle \equiv \left(\langle a|\hat{T}^{+}\right)b\rangle=\left(\langle a|\hat{T}\right)b\rangle$。

若$\hat{T}$不是厄米算符，作用在右矢和左矢上是不同的；若$\hat{T}$是厄米算符，即$\hat{T}=\hat{T}^{+}$，则：

$\langle a|\left(\hat{T}|b\rangle\right)=\left(\langle a|\hat{T}\right)b\rangle$

表明：厄米算符作用在右矢和左矢上是相同的

故可以去掉括号，写成$\langle a|\hat{T}|b\rangle$。

2）设$\hat{T}$的本征方程为$\hat{T}|i\rangle=\lambda|i\rangle$，两边取厄米共轭，则有：

$$\langle i|\hat{T}=\langle i|\lambda^{*}$$
$$\langle i|\hat{T}|i\rangle=\langle i|\lambda^{*}|i\rangle$$
$$\lambda\langle i|i\rangle=\lambda^{*}\langle i|i\rangle$$

故　　$\lambda=\lambda^{*}$。

表明：厄米算符的本征值为实数

3）设有本征方程为：

$\hat{T}|i\rangle=\lambda_i|i\rangle$，　　$\hat{T}|j\rangle=\lambda_j|j\rangle$，　　其中$\lambda_i\neq\lambda_j$。

$$\because \quad \langle i|\hat{T}|j\rangle=\lambda_j\langle i|j\rangle$$
$$\lambda_i^{*}\langle i|j\rangle=\lambda_j\langle i|j\rangle \ ,$$
$$\left(\lambda_i-\lambda_j\right)\langle i||j\rangle=0$$

因为　$\lambda_i\neq\lambda_j$，

故　　$\langle i|j\rangle=0$。

表明：厄米算符属于不同本征值的本征态正交。由于总可以构造归一化态，故有正交归一：

对于分离非简并情形：　$\langle i|j\rangle=\delta_{ij}$；

对于连续非简并情形：　$\langle f|f'\rangle=\delta(f-f')$。

若存在简并，即同一本征值对应多个本征态，例如有 g 重简并：

$\hat{T}|i,j\rangle=\lambda_i|i,j\rangle$　，　$j=1,...g$，

有两种方法来保证仍然有正交归一。

a） 线性叠加正交法（施米特正交法）：

重新定义 g 个新态：

$$|i,n\rangle=\sum_{j=1}^{g}C_{nj}|i,j\rangle,\quad n=1,2,...g$$

$$\because \hat{T}|i,n\rangle=\sum_{j=1}^{g}C_{nj}\hat{T}|i,j\rangle=\lambda_i\sum_{j=1}^{g}C_{nj}|i,j\rangle=\lambda_i|i,n\rangle,$$

$\therefore |i,n\rangle$ 仍然是 $\hat{T}$ 的属于本征值 λ_i 的本征态。

通过合适的选取系数 C_{nj}，可使得这 g 个新态正交归一：

$$\langle i,m|i,n\rangle=\delta_{mn}$$

共有 g 个归一化方程 $+\frac{g^2-g}{2}$ 个正交方程 $=\frac{g(g+1)}{2}$ 个方程 $<g^2$ 个待定系数 C_{nj}，故有多种选择来决定满足正交归一化条件的系数 C_{nj}，使得新态 $|i,n\rangle$ 正交归一：

$$\langle i,m|j,n\rangle=\delta_{ij}\delta_{mn},$$

δ_{ij} 来自于不同本征值的本征态的正交归一，δ_{mn} 来自于线性叠加正交法。

b） 引入厄米算符组：

从物理上说，一个本征值对应多个本征态说明该算符不足以完全描述这些本征态，必须引入新的算符来刻划这些本征态之间的差别。引入另一个厄米算符 $\hat{T}'$，要求 $\hat{T}$ 的本征态也是 $\hat{T}'$ 的本征态，且无简并：

$$\begin{aligned}\hat{T}|i,j\rangle&=\lambda_i|i,j\rangle\\ \hat{T}'|i,j\rangle&=\lambda_{ij}|i,j\rangle\end{aligned},$$

则对于厄米算符组 $\{\hat{T},\hat{T}'\}$，本征值 $\{\lambda_i,\lambda_{ij}\}$ 与本征态 $|i,j\rangle$ 一一对应，无简并，故满足正交归一条件：

$$\langle i,j|i',j'\rangle=\delta_{ii'}\delta_{jj'},$$

结论：无论简并还是非简并，厄米算符的本征态正交归一。

4）可以证明：**厄米算符的本征矢满足完备性条件（见比较高级的教科书），**

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = 1,$$

或$\int df\,|f\rangle\langle f| = 1$

或$\sum_i |i\rangle\langle i| + \int df\,|f\rangle\langle f| = 1$

故厄米算符的本征矢可以构成 Hilbert 空间的一组正交归一的基矢。

5. 两组基矢之间的变换（表象变换）

正如在 3 维空间中可选择直角坐标系，也可以选择球坐标系、柱坐标系一样。在 Hilbert 空间中，也可以选择不同的基矢（表象），不同基矢组之间的变换称为表象变换。

设有两个表象：

I 表象： 基矢$|i\rangle$

M 表象：基矢$|m\rangle$

表象变换就是矢量和运算算符在两个表象的表示之间的转换。

1）基矢的变换

$$|i\rangle=\sum_m|m\rangle\langle m|i\rangle$$

定义表象变换矩阵 S，

$$S_{mi}=\langle m|i\rangle\ ,$$

是 I 表象的基矢在 M 表象的表示。

2）任意矢量矩阵的变换

I 表象： $|a\rangle=\sum_i|i\rangle\langle i|a\rangle$，

$\langle i|a\rangle$是矢量 $|a\rangle$在 $|i\rangle$方向的分量，或称 $|a\rangle$在 I 表象的表示。

M 表象： $|a\rangle=\sum_m|m\rangle\langle m|a\rangle$

$\langle m|a\rangle$是矢量 $|a\rangle$在 $|m\rangle$方向的分量，或称 $|a\rangle$在 M 表象的表示。

$$\langle m|a\rangle=\sum_i\langle m|i\rangle\langle i|a\rangle=\sum_i S_{mi}\langle i|a\rangle\ ,$$

或者

$$a_M=S\ a_I$$

3）任意算符矩阵的变换

I 表象： $T_{ij}=\langle i|\hat{T}|j\rangle$ ，

M 表象：$T_{mn}=\langle m|\hat{T}|n\rangle=\sum_{i,j}\langle m|i\rangle\langle i|\hat{T}|j\rangle\langle j|n\rangle=\sum_{i,j}\langle m|i\rangle\langle i|\hat{T}|j\rangle\langle n|j\rangle^*=\sum_{i,j}S_{mi}T_{ij}S_{nj}^*=\sum_{i,j}S_{mi}T_{ij}S_{jn}^+$

写成矩阵形式：

$$T_M=ST_IS^+。$$

以下证明表象变换矩阵 S 的两个性质。

4）表象变换矩阵是幺正矩阵

$$\left(S^{+}S\right)_{ij}=\sum_{m}S_{im}^{+}S_{mj}=\sum_{m}S_{mi}^{*}S_{mj}=\sum_{m}\langle m|i\rangle^{*}\langle m|j\rangle=\sum_{m}\langle i|m\rangle\langle m|j\rangle=\langle i|j\rangle=\delta_{ij}$$

$S^{+}S=1$，

同理可证：$SS^{+}=1$，

故　$S^{+}=S^{-1}$

表象变换矩阵为幺正矩阵。

注意S不是厄米矩阵，$S^{+}\neq S$。

5）表象变换不改变算符的本征值，这是物理要求。

设　$\hat{T}_{I}|a\rangle_{I}=\lambda_{I}|a\rangle_{I}$，

则　$\hat{T}_{M}|a\rangle_{M}=S\hat{T}_{I}S^{+}S|a\rangle_{I}=S\hat{T}_{I}|a\rangle_{I}=S\lambda_{I}|a\rangle_{I}=\lambda_{I}S|a\rangle_{I}=\lambda_{I}|a\rangle_{M}$

说明：在M表象，本征值仍为λ_{I}。

6. 态与力学量

1）比较量子力学中态的线性叠加原理与 Hilbert 空间中矢量的线性叠加，

基本假设：量子力学系统的态ψ可由 Hilbert 空间中的矢量$|\psi\rangle$表示。

2）量子力学中力学量在一般的态中无确定的值，而一个算符作用到一般的矢量上也无确定的本征值。

由坐标表象平均值的计算

$$\langle\vec{r}\rangle=\int d^{3}\vec{r}\ \vec{r}\left|\psi\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}=\int d^{3}\vec{r}\psi^{*}\left(\vec{r},t\right)\ \vec{r}\psi\left(\vec{r},t\right)$$

$$\langle\vec{p}\rangle=\int d^{3}\vec{r}\psi^{*}\left(\vec{r},t\right)(-i\hbar\vec{\nabla})\psi\left(\vec{r},t\right)$$

在坐标表象中定义

$$\hat{\vec{r}}=\vec{r}$$
$$\hat{\vec{p}}=-i\hbar\vec{\nabla}$$，

故有

$$\langle\vec{r}\rangle=\int d^{3}\vec{r}\psi^{*}\left(\vec{r},t\right)\ \hat{\vec{r}}\ \psi\left(\vec{r},t\right)，$$

$$\langle\vec{p}\rangle=\int d^{3}\vec{r}\psi^{*}\left(\vec{r},t\right)\ \hat{\vec{p}}\ \psi\left(\vec{r},t\right)。$$

在分析力学中，$\vec{r}$和$\vec{p}$是基本力学量，任意力学量O可由它们表示，$O(\vec{r},\vec{p})$。在量子力学中有

$\hat{O} = O(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ ，

$\langle O \rangle = \int d^3\vec{r}\psi^*(\vec{r},t)O(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})\psi(\vec{r},t)$。

基本假设：量子力学的力学量可用 Hilbert 空间中的算符表示，任意力学量 $\hat{F}$ 在任意态 $|\psi\rangle$ 的平均值

$\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$。

3）由于力学量的平均值必为实数，必须有

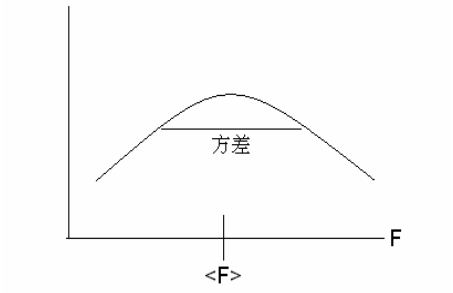
$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle^*$，

$\langle \psi | \left(\hat{F} | \psi \rangle \right) = \left[\langle \psi | \left(\hat{F} | \psi \rangle \right) \right]^* = \left(\langle \psi | \hat{F}^+ \right) | \psi \rangle$

由于 $|\psi\rangle$ 是任意态，上式存立的条件： $\hat{F}^+ = \hat{F}$ ，故**力学量算符必为厄米算符**。

4）力学量的测量值

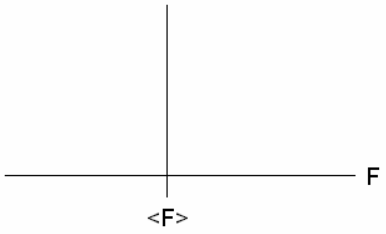
在任意态 $|\psi\rangle$ ，力学量 F 只有确定的平均值 $\langle F \rangle \equiv \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ ，取值分布



取值分布的方差

$\left\langle (\Delta F)^2 \right\rangle \equiv \langle \psi | \left(\hat{F} - \langle F \rangle \right)^2 | \psi \rangle \neq 0$。

如果力学量 F 在某一态 $|\phi\rangle$ 有确定值，则取值分布为 δ 函数， $\hat{F}$ 有确定值，即平均值，



方差为零

$\langle \phi | \left(\hat{F} - \langle F \rangle \right)^2 | \phi \rangle = 0$

即

$$\langle\phi|\left(\hat{F}-\langle F\rangle\right)\left(\hat{F}-\langle F\rangle\right)|\phi\rangle=0\text{，}$$

$\because \hat{F}-\langle F\rangle$ 是厄米算符，

$$\therefore \langle\phi|\left(\hat{F}-\langle F\rangle\right)=\left(\left(\hat{F}-\langle F\rangle\right)|\phi\rangle\right)^{+}\text{，}$$

故方差为零的条件是

$$\left(\hat{F}-\langle F\rangle\right)|\phi\rangle=0\text{，}\quad \hat{F}|\phi\rangle=\langle F\rangle|\phi\rangle\text{，}$$

故只有当体系处于力学量 $\hat{F}$ 的本征态时，F 才有确定值，即 $\hat{F}$ 的本征值。

在任意态 $|\psi\rangle$，每次测量 F 时 $|\psi\rangle$ 塌缩到 $\hat{F}$ 有确定值的态。既然 $\hat{F}$ 只有它的在本征态有确定值，故有

基本假设：在任意态 $|\psi\rangle$ 对力学量 F 进行测量，使得 $|\psi\rangle$ 塌缩到 F 的一个本征态 $|n\rangle$，力学量的测量值就是相应的本征值 F_n。

问题：F 有一系列本征态，本征值，测量时态从 $|\psi\rangle$ 塌缩到其中一个具体的本征态。测量之前能否知道塌缩到某一本征态的几率？

5）力学量的测量几率

本征方程　　$\hat{F}|n\rangle=F_n|n\rangle$

由于厄米算符本征矢的完备性，可由任意力学量 F 的本征矢构成 Hilbert 空间的一组基矢，即表象 F：

基矢 $|n\rangle$，

正交归一 $\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$

在任意态 $|\psi\rangle$，平均值

$$\langle F\rangle=\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle\langle F\rangle$$

$$=\sum_{m,n}\langle\psi|n\rangle\langle n|\hat{F}|m\rangle\langle m|\psi\rangle=\sum_{m,n}\langle\psi|n\rangle F_m\langle n|m\rangle\langle m|\psi\rangle=\sum_{n}\langle n|\psi\rangle^{*}\langle n|\psi\rangle F_n=\sum_{n}F_n\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2$$

$\langle n|\psi\rangle$ 是态 $|\psi\rangle$ 在基矢 $|n\rangle$ 方向的分量，又称 $|\psi\rangle$ 在 F 表象的表示。

基本假设：在任意态 $|\psi\rangle$ 测量力学量 F，测量值为 F_n 的几率为 $\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2$，即态从 $|\psi\rangle$ 塌缩到 $|n\rangle$ 的几率为 $\left|\langle n|\psi\rangle\right|^2$。

7.坐标表象与动量表象

1) 坐标表象

本征方程　　$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$

基矢　　$|x\rangle$

正交归一化　　$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$

完备性条件　　$\int dx|x\rangle\langle x| = 1$

对于任意态$|\psi\rangle$：　　$|\psi\rangle = \int dx|x\rangle\langle x|\psi\rangle$

$\langle x|\psi\rangle \equiv \psi(x)$ 是态$|\psi\rangle$ 在坐标表象的具体形式。

$\hat{x}$ 的平均值　　$\langle x\rangle = \langle\psi|\hat{x}|\psi\rangle = \int dxdx'\langle\psi|x\rangle\langle x|\hat{x}|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle$

矩阵元　　$x_{xx'} \equiv \langle x|\hat{x}|x'\rangle = x'\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')x' = \delta(x-x')x$

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= \int dxdx'\langle x|\psi\rangle^{*}\delta(x-x')x\langle x'|\psi\rangle \\ &= \int dx\langle x|\psi\rangle^{*}x\langle x|\psi\rangle \\ &= \int dx\psi^{*}(x)x\psi(x)\end{aligned}$$

$\hat{p}$ 的平均值　　$\langle p\rangle = \langle\psi|\hat{p}|\psi\rangle = \int dxdx'\langle\psi|x\rangle\langle x|\hat{p}|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle$

矩阵元　　$p_{xx'} \equiv \langle x|\hat{p}|x'\rangle = \int dpdp'\langle x|p\rangle\langle p|\hat{p}|p'\rangle\langle p'|x'\rangle$

由于　　$\langle p|\hat{p}|p'\rangle = \delta(p-p')p$

$\langle x|p\rangle$ 为动量本征态在坐标表象的具体表示，是平面波$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}$，

故　　$p_{xx'} = \int dpdp'\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\delta(p-p')pe^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'x'}$

$$\begin{aligned}&= \int dp\frac{1}{2\pi\hbar}pe^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} \\ &= \int dp\frac{1}{2\pi\hbar}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} \\ &= \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\int dp\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} \\ &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x')\end{aligned}$$

$$\langle p\rangle=\int dxdx'\psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\delta(x-x')\psi(x')$$

分部积分，考虑到 $\lim\limits_{x\to\pm\infty}\psi(x)=0$，有

$$\langle p\rangle=\int dxdx'\delta(x-x')\psi(x')\ i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi^*(x)$$

$$=\int dx\psi(x)\ i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi^*(x)$$

再一次分部积分，　$\langle p\rangle=\int dx\psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)$

上面两次分部积分说明在计算矩阵元时可以取

$$p_{xx'}=\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

推广：　　$x_{xx'}=\delta\left(x-x'\right)x$

$$p_{xx'}=\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

对于任意算符$O\left(\hat{x},\hat{p}\right)$，在坐标表象的矩阵元

$$O_{xx'}=\langle x|\hat{O}|x'\rangle=\delta(x-x')O\left(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

2) 动量表象

可以证明：　　$x_{pp'}=\langle p|\hat{x}|p'\rangle=\delta(p-p')\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right),$

$$p_{pp'}=\langle p|\hat{p}|p'\rangle=\delta(p-p')p,$$

$$O_{pp'}=\langle p|\hat{O}|p'\rangle=\delta(p-p')O\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p},p\right)$$

8.例题

例 1：在坐标表象证明$\hat{x}$， $\hat{p}$ 为厄米算符。

$x_{xx'}=\delta(x-x')x$，

$$x^+_{xx'}=\left(x_{x'x}\right)^*=\left(\delta(x'-x)x'\right)^*=\delta(x'-x)x'=\delta(x-x')x=x_{xx'}$$

$$p_{xx'}=\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)=\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\left(x-x'\right)}\right),$$

$$p^{+}_{xx'}=\left(p_{x'x}\right)^{*}=\left(\delta(x'-x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)\right)^{*}=\delta(x'-x)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)=\delta(x-x')\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)$$

$$=\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial(x-x')}\right)=p_{xx'}$$

故 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 均为厄米算符。

例 2：力学量在自身表象的矩阵形式

力学量 F ， $\hat{F}\left|n\right\rangle=\ F_n\left|n\right\rangle$

在 F 表象： F 的矩阵元 $F_{mn}\equiv\left\langle m\right|\hat{F}\left|n\right\rangle=F_n\left\langle m\right|n\rangle=F_n\delta_{mn}$

说明力学量算符在自身表象为对角方阵。

例 3：坐标表象和动量表象的 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程的一般形式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi\right\rangle=\hat{H}\left|\psi\right\rangle,\qquad \hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{x})$$

进入坐标表象

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\left\langle x\right|\left.\psi\right\rangle=\left\langle x\right|\hat{H}\left|\psi\right\rangle=\int dx'\left\langle x\right|\hat{H}\left|x'\right\rangle\left\langle x'\right|\left.\psi\right\rangle$$

$$=\int dx'\,\delta\left(x-x'\right)\hat{H}\left(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left\langle x'\right|\left.\psi\right\rangle=\hat{H}\left(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left\langle x\right|\left.\psi\right\rangle$$

即 $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi\left(x,t\right)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\mathrm{V}(x)\right)\psi\left(x,t\right)。$$

在动量表象， $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi\left(p,t\right)=\left(\frac{p^2}{2m}+\mathrm{V}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\right)\varphi\left(p,t\right)$$

例 4：已知在坐标表象的态 $\left\langle\vec{r}\right|\left.\psi\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\mathrm{r}/a_0}$ （氢原子基态），求动量的平均值。

由于 $\left\langle\vec{r}\right|\left.\psi\right\rangle$ 不是平面波，动量无确定值，取动量为 $\vec{p}$ 的几率是 $\left|\left\langle\vec{p}\right|\left.\psi\right\rangle\right|^2$ ，

$$\left\langle\vec{p}\right|\left.\psi\right\rangle=\int d^3\vec{r}\left\langle\vec{p}\right|\left.\vec{r}\right\rangle\left\langle\vec{r}\right|\left.\psi\right\rangle=\int d^3\vec{r}\left\langle\vec{r}\right|\left.\vec{p}\right\rangle^{*}\left\langle\vec{r}\right|\left.\psi\right\rangle$$

$$=\int d^3\vec{r}\,\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{3/2}}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}=\frac{\left(2a_0\hbar\right)^{3/2}\hbar}{\pi(a_0p^2+\hbar^2)^2}$$

$$\left\langle p\right\rangle=\frac{\int d^3\vec{p}\,p\left|\left\langle\vec{p}\right|\left.\psi\right\rangle\right|^2}{\int d^3\vec{p}\left|\left\langle\vec{p}\right|\left.\psi\right\rangle\right|^2}。$$

例 5：在坐标表象与动量表象分别求解自由粒子的能量本征方程。

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}, \qquad \hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle$$

在坐标表象：

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

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad , \qquad \text{其中动量 } p=\sqrt{2mE} \ ;$$

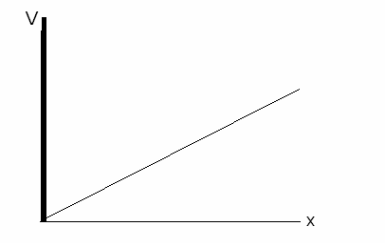
在动量表象：

$$\frac{p^2}{2m}\varphi(p)=E\varphi(p), \qquad (p^2-2mE)\varphi(p)=0,$$

$$\varphi(p)=\delta(p-2mE), \qquad p=\sqrt{2mE}$$

可见，本征矢依赖于表象，本征值不依赖于表象。

例 6：粒子势阱$V(x)=\begin{cases}\infty & x<0\\ Fx & x>0\end{cases}$，F>0 为常数，求能谱。



$$\hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle, \qquad \hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{x})$$

进入坐标表象：

$$\begin{cases}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+Fx\right)\psi(x)=E\psi(x) & x>0\\ \psi(x)=0 & x>0\end{cases}$$

这是二阶常微分方程，难于求解。

进入坐标表象：

$$\left(\frac{p^2}{2m}+i\hbar F\frac{d}{dp}\right)\varphi(p)=E\varphi(p),$$

一阶常微分方程，解为 $\varphi(p)=Ae^{\frac{i}{\hbar F}\left(\frac{p^3}{6m}-Ep\right)}$，

对应坐标表象的态

$$\psi(x)=\langle x|\psi\rangle=\int dp\langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle=\int dp\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}\varphi(p)$$

$$=\frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}dpe^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{p^3}{6mF}+\left(x-\frac{E}{F}\right)p\right)}=\frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}dp\cos\left(\frac{1}{\hbar}\left(\frac{p^3}{6mF}+\left(x-\frac{E}{F}\right)p\right)\right)$$

其中正弦部份为奇函数，积分结果＝0。

由连续性条件

$\psi(0)=0$，

$\int_{-\infty}^{\infty}dp\cos\left(\frac{p^3}{6mF\hbar}-\frac{E}{F\hbar}p\right)=0\rightarrow$分离能谱$E_n$。

9. 不确定关系

以上仅考虑了单个力学量的测量值和测量几率，两个或两个以上力学量的测量有什关系？

在任意态$|\psi\rangle$，力学量 A 的不确定度由方差决定

$$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\equiv\langle\psi|\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)^2|\psi\rangle=\langle f|f\rangle\ ，其中\quad |f\rangle=\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)|\psi\rangle$$

力学量 B 的不确定度由方差决定

$$\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle\equiv\langle\psi|\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)^2|\psi\rangle=\langle g|g\rangle\ ，其中\quad |g\rangle=\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)|\psi\rangle$$

A，B 两个力学量的不确定关系可由$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle$描述

$$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle=\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle。$$

由 Schwarz 不等式，对任意矢量$|\alpha\rangle,|\beta\rangle$，

有 $\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle\geq|\langle\alpha|\beta\rangle|^2$ ，

故 $$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle\geq|\langle f|g\rangle|^2$$

∵对于任意复数 Z，

$$|Z|^2=(\mathrm{Re}\,Z)^2+(\mathrm{Im}\,Z)^2\geq(\mathrm{Im}\,Z)^2=\left(\frac{1}{2i}\left(Z-Z^*\right)\right)^2$$

$$\therefore\quad \left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle\geq\left(\frac{1}{2i}\left(\langle f|g\rangle-\langle g|f\rangle\right)\right)^2$$

$$\because\quad \langle f|g\rangle=\langle\psi|\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)|\psi\rangle=\langle\psi|\hat{A}\hat{B}-\hat{A}\left\langle\hat{B}\right\rangle-\left\langle\hat{A}\right\rangle\hat{B}+\left\langle\hat{A}\right\rangle\left\langle\hat{B}\right\rangle|\psi\rangle$$
$$=\left\langle\hat{A}\hat{B}\right\rangle-\left\langle\hat{A}\right\rangle\left\langle\hat{B}\right\rangle-\left\langle\hat{A}\right\rangle\left\langle\hat{B}\right\rangle+\left\langle\hat{A}\right\rangle\left\langle\hat{B}\right\rangle=\left\langle\hat{A}\hat{B}\right\rangle-\left\langle\hat{A}\right\rangle\left\langle\hat{B}\right\rangle$$

同理， $$\langle g|f\rangle=\left\langle\hat{B}\hat{A}\right\rangle-\left\langle\hat{B}\right\rangle\left\langle\hat{A}\right\rangle$$

$$\therefore\quad \left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle\geq\left(\frac{1}{2i}\left(\left\langle\hat{A}\hat{B}\right\rangle-\left\langle\hat{B}\hat{A}\right\rangle\right)\right)^2=\left(\frac{1}{2i}\left\langle\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right\rangle\right)^2，$$

其中对易子定义为

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

这就是两个力学量算符在任意态$|\psi\rangle$取值的不确定关系：

$$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle\geq-\frac{1}{4}\left\langle\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right\rangle^2(\geq 0)。$$

由于任意方差大于或等于零，故有上面括号中的不等式。

说明：如果两个力学量算符不对易，即$\left[\hat{A},\hat{B}\right]\neq 0$，则它们**不可能**在同一态都有确定值。如果两个力学量算符对易，则它们**可能**在某个态都有确定值，即可能$\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^2\right\rangle=\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^2\right\rangle=0$。

例 1：在坐标表象计算$[\hat{x},\hat{p}]$

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}&=\int dxdx'\,\hat{x}|x\rangle\langle x|\hat{p}|x'\rangle\langle x'|\\&=\int dxdx'\,x|x\rangle\delta(x-x')\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\langle x'|\\&=\int dxx|x\rangle\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\langle x|\end{aligned}$$

同理可证，

$$\hat{p}\hat{x}=i\hbar\int dx|x\rangle\left[-i\hbar\langle x|-i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\right],$$

故 $$[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar,\quad\left\langle\left(\Delta x\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta p\right)^2\right\rangle\geq\frac{\hbar^2}{4}。$$

说明：在任意态，坐标与动量都不可能同时有确定值。

以平面波态为例，在坐标表象，

$$\langle x|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}，$$

动量有确定值。 但坐标取值为 x 的几率为

$$\left|\langle x|\psi\rangle\right|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}=常数，$$

说明粒子在$-\infty<x<\infty$出现的几率处处相等，坐标的取值完全不确定，方差$=\infty$，仍然有不确定关系$\left\langle\left(\Delta x\right)^2\right\rangle\left\langle\left(\Delta p\right)^2\right\rangle\geq\frac{\hbar^2}{4}$。

例 2：证明表象变换不改变对易关系。

设在 F 表象，有

$$\left[\hat{A}_F,\hat{B}_F\right]=\hat{C}_F，$$

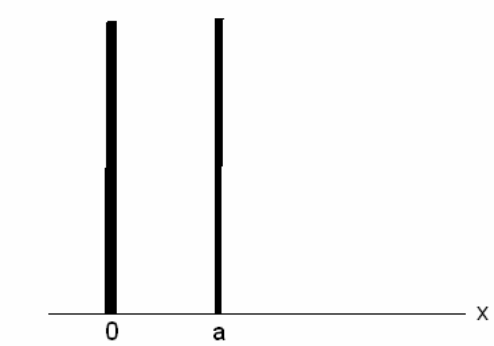
则在 G 表象，

$$\begin{aligned}\left[\hat{A}_G,\hat{B}_G\right]&=\hat{A}_G\hat{B}_G-\hat{B}_G\hat{A}_G\\&=S\hat{A}_FS^{-1}S\hat{B}_FS^{-1}-S\hat{B}_FS^{-1}S\hat{A}_FS^{-1}\\&=S\left(\hat{A}_F\hat{B}_F-\hat{B}_F\hat{A}_F\right)S^{-1}\\&=S\hat{C}_FS^{-1}\\&=\hat{C}_G\end{aligned}$$

说明：对易关系是量子力学基本关系。

例 3：用不确定关系估计基态能。

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<\mathrm{a}\\ \infty & \text{其它}\end{cases}$$



由 Shrödinger 方程，粒子只能在 $0<x<a$ 内运动，故

$\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle=\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^2\right\rangle\le a^2$。

在能量本征态，

$$E=\langle E\rangle=\langle T\rangle+\langle V\rangle=\frac{\left\langle\hat{p}^2\right\rangle}{2m},$$

$\because$ $\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle=\left\langle\left(\hat{p}-\langle\hat{p}\rangle\right)^2\right\rangle=\left\langle\hat{p}^2\right\rangle-\langle\hat{p}\rangle^2$，

$\therefore$ $\left\langle\hat{p}^2\right\rangle\ge\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle$，

$$\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle\le 2mE,$$

$$\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle\le 2mEa^2,$$

由 $\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle\ge\frac{\hbar^2}{4}$，

有 $2mEa^2 \geq \left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$

即 $2mEa^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$

故 $E \geq \frac{\hbar^2}{8ma^2}$，

取 $E_{\min} = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$ 为估计的基态能。

例 4：最小不确定波包。

要在不确定关系 $\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle \geq \left(\frac{1}{2i} \left\langle \left[\hat{A}, \hat{B} \right] \right\rangle \right)^2$ 中取等号，得到最小不确定度性，必须：

1）在 Schwarz 不等式中取等号 $\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle = |\langle f | g \rangle|^2$；

2） $\mathrm{Re}\langle f | g \rangle = 0$。

1）的解是 $|g\rangle = c|f\rangle$， c 为常数；

2）即 $\mathrm{Re}\left(c\langle f | f \rangle\right) = 0$，由于 $\langle f | f \rangle$ 是实数，故 $c = ia$， a 为实数。

故 $|g\rangle = ia|f\rangle$，

即 $\left(\hat{B} - \langle B \rangle\right)|\psi\rangle = ia\left(\hat{A} - \langle A \rangle\right)|\psi\rangle$，

这就是最小不确定性对态 $|\psi\rangle$ 的限制。取

$\hat{A} = \hat{x}$， $\hat{B} = \hat{p}$，

并考虑坐标表象，有

$$\left(-i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}} - \langle p \rangle \right) \psi(x) = ia\left(x - \langle x \rangle\right)\psi(x)$$

解为 $\psi(x) = Ae^{-a\left(x-\langle x \rangle\right)^2/2\hbar} e^{i\langle p \rangle x/\hbar}$，

是坐标空间的 Gaussian 波包。

10.能量时间不确定关系

由 $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$，

有 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$， $\Delta A \equiv \sqrt{\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle}$

由狭义相对论 $x_\mu = (t, x)$， $p_\mu = (E, p)$，

类比得 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \to \Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$，

即为能量时间不确定关系。

但是，在坐标表象的 Schroedinger 方程，

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathrm{V}(x) \right)\psi(x,t),$$

t 与 x 不同权，t 只是一阶微分，而 x 是二阶微分；x, p, E 是力学量，t 不是。在非相对论量子力学中，t 仍然是一个经典量。那么，Δt 是什么意思？$\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\hat{H} - \langle E \rangle \right)^2 \right\rangle$，$\left\langle (\Delta t)^2 \right\rangle = ?$

对于力学量 $\hat{O}$，由

$$\langle \mathrm{O} \rangle (t) = \langle \psi(t) | \hat{\mathrm{O}} | \psi(t) \rangle,$$

得 $$\frac{d}{dt}\langle \mathrm{O} \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle \psi(t) | \right) \hat{\mathrm{O}} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{\mathrm{O}}}{\partial t} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{\mathrm{O}} \left(\frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle \right)$$

由 $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = \hat{H} | \psi(t) \rangle,$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H},$$

有 $$\frac{d}{dt}\langle \mathrm{O} \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H}\hat{O} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{\mathrm{O}}}{\partial t} | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{O}\hat{H} | \psi(t) \rangle$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{O}, \hat{H} \right] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{\mathrm{O}}}{\partial t} \right\rangle$$

若力学量 $\hat{\mathrm{O}}$ 不显含时间，

$$\frac{d}{dt}\langle \mathrm{O} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{O}, \hat{H} \right] \right\rangle,$$

那么，$\hat{O}, \hat{H}$ 的不确定关系为

$$\left\langle (\Delta O)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle \geq \left(\frac{1}{2i} \left\langle \left[\hat{O}, \hat{H} \right] \right\rangle \right)^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{d}{dt} \langle O \rangle \right)^2 ,$$

$$\Delta O \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle O \rangle \right| ,$$

与 $$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

比较，有 $$\Delta t = \Delta O / \left| \frac{d}{dt} \langle O \rangle \right| 。$$

Δt 的物理意义是力学量 O 的平均值变化一个标准方差 ΔO 所需的时间。显然，Δt 与力学量 $\hat{O}$ 有关。

例： 在能量本征态 $|\psi(t)\rangle$，

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = E |\psi(t)\rangle ， \quad \Delta E = 0$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle = E |\psi(t)\rangle ,$$

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar} E t} |\psi(0)\rangle ,$$

任意力学量平均值

$$\langle \mathrm{O} \rangle (t) = \langle \psi(t) | \hat{\mathrm{O}} | \psi(t) \rangle ,$$

若 $\hat{\mathrm{O}}$ 不显含时间，

$$\langle \mathrm{O} \rangle (t) = \langle \psi(0) | \hat{\mathrm{O}} | \psi(0) \rangle = \langle O \rangle (0) ,$$

说明在能量本征态，任意不含时间的力学量的平均值与时间无关，

$$\frac{d}{dt} \langle \mathrm{O} \rangle = 0 , \qquad \Delta t = \Delta \mathrm{O} / \left| \frac{d}{dt} \langle \mathrm{O} \rangle \right| \to \infty 。$$

11.两个力学量同时有确定值的条件

由不确定关系，只说明当量力学量算符对易时，可能在某一个态两个力学量同时有确定值。那么同时取确定值的条件是什么呢？

定理：若 $\hat{A}$， $\hat{B}$ 有完备的共同本征函数系，则 $\hat{A}$， $\hat{B}$ 对易。

证明：设完备的共同本征函数系为 $|n\rangle$

由 $$\hat{A}|n\rangle = a_n |n\rangle , \qquad \hat{B}|n\rangle = b_n |n\rangle ,$$

在由$|n\rangle$构成的 Hilbert 空间，任意态$|\psi\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n|\psi\rangle$，

$$\begin{aligned}\left(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\right)|\psi\rangle &= \sum_n\left(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\right)|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &= \sum_n\left(b_n\hat{A}-a_n\hat{B}\right)|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &= \sum_n\left(b_n a_n-a_n b_n\right)|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &= 0\end{aligned}$$

$|\psi\rangle$是任意态，故$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=0$。

逆定理：若$\hat{A}$，$\hat{B}$对易，则$\hat{A}$，$\hat{B}$可以有完备的共同本征函数系。

证明：　设　$\hat{A}|n\rangle=a_n|n\rangle$，

由　$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=0$，

有　$\hat{A}\hat{B}|n\rangle=\hat{B}\hat{A}|n\rangle=a_n\hat{B}|n\rangle$。

说明$\hat{B}|n\rangle$也是$\hat{A}$的属于本征值a_n的本征态。若$\hat{A}$无简并，则$\hat{B}|n\rangle$与$|n\rangle$是同一个态，只能相差一个常数：

$$\hat{B}|n\rangle=b_n|n\rangle$$

故$|n\rangle$也是$\hat{B}$的本征态，即$\hat{A}$，$\hat{B}$有共同的完备本征函数系。

若$\hat{A}$有简并，则可以用施密特方法来证明有同样的结果。

结论：多个力学量相互对易时，它们可以有共同的本征函数系。当体系处于这些共同本征态时，它们同时有确定的值。

例如：若$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}$，$\left[\hat{p},\hat{H}\right]=0$，$\hat{p}$与$\hat{H}$有共同的本征函数系$|p\rangle$。在共同的本征函数系$|p\rangle$，$\hat{p}$与$\hat{H}$同时有确定值$p$，$E=\frac{p^2}{2m}$。

注意，$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=0$，$\left[\hat{B},\hat{C}\right]=0$，只说明 A，B 可以同时有确定值，B，C 可以同时有确定值。但 A，C 不一定同时有确定值。例如：对于轨道角动量，$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$，$\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_x\right]=0$，$\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_y\right]=0$，$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]\neq 0$。说明$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_x$可以同时有确定值，$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_y$可以同时有确定值，但$\hat{L}_x$，$\hat{L}_y$不可能同时有确定值（$\hat{L}_z$=0 时除外）。

第三章 坐标表象的 Schrödinger 方程

一维 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\hat{H}\psi(x,t),\qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x,t)$$

三维 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=\hat{H}\psi(\vec{r},t),\qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(\vec{r},t)$$

1.定态 Schrödinger 方程

若 $\hat{H}$ 不显含时间 t，即 $V(\vec{r})$，

尝试将态函数分离变量：

$$\psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})\,f(t)\,,$$

则 $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\vec{r})\,f(t)=\hat{H}\varphi(\vec{r})\,f(t)$$

两边同除以 $\varphi(\vec{r})\,f(t)$

$$\frac{1}{f}i\hbar\frac{df}{dt}=\frac{1}{\varphi}\hat{H}\varphi$$

要使左右两边相等，只能等于一个不依赖于 $\vec{r}$ 和 t 的常数 E：

$$i\hbar\frac{df}{dt}=Ef,\quad \hat{H}\varphi=E\varphi$$

故 Schrödinger 方程的特解为

$$\psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})\,f(t),\quad \hat{H}\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r}),\quad f(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$ 。

常数 E 就是能量本征值，特解就是能量有确定值的态，称为定态， $\hat{H}\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r})$ 称为定态 Schroedinger 方程，即能量本征方程。

注意：$\hat{H}$ 不显含时间 t 的 Schrödinger 方程的通解是定态的线性叠加：

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n C_n\psi_n(\vec{r},t)=\sum_n C_n\varphi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}\,,$$

已不再是定态，不再是能量的本征态。

2.定态的性质

1）几率密度 $\rho(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r},t)|^2=|\varphi(\vec{r})|^2=\rho(\vec{r},0)$ 与时间无关，

几率流密度　　$\vec{j}(\vec{r},t)=\vec{j}(\vec{r},0)$（请自己证明）与时间无关。

任意不显含时间t的力学量O的平均值

$$\langle O\rangle=\langle\psi(t)|\hat{O}|\psi(t)\rangle=\int dx\psi^{*}(x,t)\hat{O}\left(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x,t)$$

$$=\int dx\varphi^{*}(x)\hat{O}\left(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x)$$

与时间无关。这也是为什么称能量本征态为定态的原因。

2）若势$V(\vec{r})$具有空间反演不变形$V(-\vec{r})=V(\vec{r})$，则

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(\vec{r})\right)\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r}),$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(\vec{r})\right)\varphi(-\vec{r})=E\varphi(-\vec{r})$$

说明$\varphi(\vec{r})$和$\varphi(-\vec{r})$是定态方程属于同一能量E的两个解。

若定态不简并，

$$\varphi(-\vec{r})=C\varphi(\vec{r})，$$

将$\vec{r}\to-\vec{r}$，得到

$$\varphi(\vec{r})=C\varphi(-\vec{r})=C^2\varphi(\vec{r})，\quad C^2=1，\ C=\pm1。$$

当　　$\varphi(\vec{r})=\varphi(-\vec{r})$，系统处于偶宇称态，

$\varphi(\vec{r})=-\varphi(-\vec{r})$，系统处于奇宇称态。

说明：**当$V(-\vec{r})=V(\vec{r})$时，无简并定态具有确定的宇称，或为偶宇称态，或为奇宇称态。**

3.一维束缚态问题

若粒子只能在有限空间运动，即$\lim_{r\to\infty}\psi(\vec{r},t)\to 0$，称态$\psi(\vec{r},t)$为束缚态。

1）若$\psi_1(x),\psi_2(x)$是属于同一能量E的两个态，由能量本征方程

$$\psi_1''+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V(x)\right)\psi_1=0,$$

$$\psi_2''+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V(x)\right)\psi_2=0$$

有 $\psi_1\psi_2''-\psi_2\psi_1''=0$，

即 $\left(\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'\right)'=0,$

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=const,$$

对于束缚态，$\psi(x\to\infty)\to 0$，

有 $\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=0$。

在$\psi(x)\neq 0$的区间，有 $\frac{\psi_1'}{\psi_1}=\frac{\psi_2'}{\psi_2}$，

即 $\left(\ln\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)'=0$，

$$\ln\frac{\psi_1}{\psi_2}=\ln C,$$

$$\psi_1(x)=C\psi_2(x)$$

说明：1）一维束缚态无简并；

2）当$V(-x)=V(x)$，一维束缚态有确定宇称。

2）波函数的连续性

定态方程：$\varphi''(x)=-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V(x)\right)\varphi(x)$，

a) 若$V(x)$连续，则$\varphi'',\varphi',\varphi$连续。

b) 若$V(x)$不连续，则φ''不连续。在不连续点a附近的邻域积分：

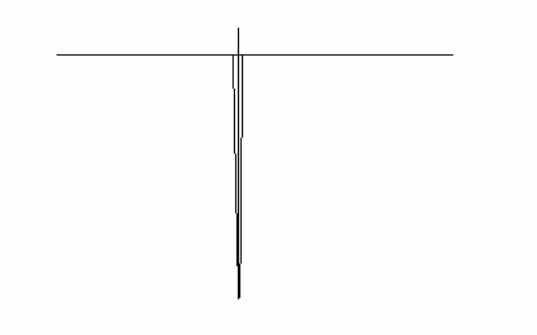
$$\varphi'(a+\varepsilon)-\varphi'(a-\varepsilon)=-\frac{2m}{\hbar^2}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}\left(E-V(x)\right)\varphi(x)dx$$

若ΔV有限，则积分$\to 0$，φ'和φ均连续。

若 $\Delta V \to \infty$， 积分为 $\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \left(E - V(x)\right)\varphi(x)\,dx = \begin{cases} \infty, & \varphi'和\varphi均不连续 \\ 有限, & \varphi'不连续,\varphi连续 \\ 0, & \varphi'和\varphi均连续 \end{cases}$

3） δ 势阱

$V(x) = -\gamma\delta(x) = V(-x)$，



在 $x = 0$处, $V \to -\infty$, $\Delta V \to \infty$，尝试 φ 连续的束缚定态解。

$x \neq 0$ 的定态 Schroedinger 方程 $\varphi'' + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$

考虑 $E < 0$ 的情形，令 $k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$，

则 $\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} + A'e^{-kx} & x < 0 \\ Ce^{kx} + C'e^{-kx} & x > 0 \end{cases}$.

要求 $\varphi(x \to \pm\infty)$ 有限，故 $A' = C = 0, \quad \varphi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & x < 0 \\ C'e^{-kx} & x > 0 \end{cases}$，

此时 $\varphi(x \to \pm\infty) \to 0$，为束缚态（这就是取 $E < 0$ 的原因，E>0 时无束缚定态解）。

由于 $V(-x) = V(x)$，一维束缚态有确定宇称，即

偶宇称态 $\varphi_s(-x) = \varphi_s(x), \quad C' = A, \quad$，

$\varphi_s(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & x < 0 \\ Ae^{-kx} & x > 0 \end{cases}$，

或奇宇称态 $\varphi_a(-x) = -\varphi_a(x), \quad C' = -A, \quad$，

$\varphi_a(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & x < 0 \\ -Ae^{-kx} & x > 0 \end{cases}$.

A 由归一化决定。

但由于 $\varphi_a(x)$ 在 $x = 0$ 不连续，故不存在奇宇称态解。

由 $\varphi_s(x)$ 在 $x=0$ 处的定态方程

$$\varphi_s'' = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\gamma\delta(x)\right)\varphi_s$$

有 $$\varphi_s'(0^+)-\varphi_s'(0_-) = -\frac{2m}{\hbar^2}\int_{0^-}^{0^+}\left(E+\gamma\delta(x)\right)\varphi_s(x)dx = -\frac{2m}{\hbar^2}\gamma\varphi_s(0)\text{，}$$

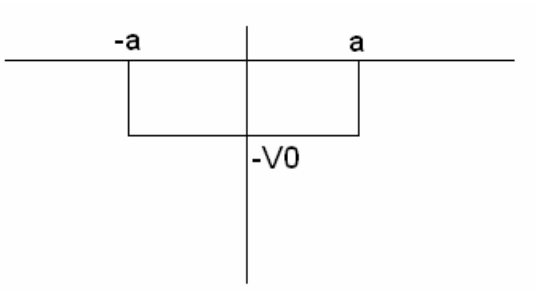
则 $$-2kA = -\frac{2m}{\hbar^2}\gamma A\text{，}$$

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

只有一个束缚定态解。

4）一维方势阱

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



定态 Schrödinger 方程 $$\begin{cases}\varphi''+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\varphi=0 & |x|>a\\ \varphi''+\dfrac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\varphi=0 & |x|<a\end{cases}\text{，}$$

取 $-V_0<E<0$，（对应束缚态），解为 $$\varphi(x)=\begin{cases}Ae^{kx}+A'e^{-kx} & x<-a\\ Be^{ik'x}+B'e^{-ik'x} & |x|<a\\ Ce^{kx}+C'e^{-kx} & x>a\end{cases}\text{，}$$

$$k^2=-\frac{2mE}{\hbar^2},\qquad k'^2=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}$$

要求 $x\to\pm\infty$ 时，φ 有限，有 $$\varphi(x)=\begin{cases}Ae^{kx} & x<-a\\ Be^{ik'x}+B'e^{-ik'x} & |x|<a\\ C'e^{-kx} & x>a\end{cases}$$

此时 $\lim\limits_{x\to\pm\infty}\varphi(x)=0$, 为束缚态。

由于$V(-x)=V(x)$，且一维束缚态无简并，故$\varphi(x)$应具有确定宇。:

偶宇称态
$$C'=A,B'=B,\quad \varphi_s(x)=\begin{cases} Ae^{kx} & x<-a \\ B\left(e^{ik'x}+e^{-ik'x}\right)=2BCosk'x & |x|<a \\ Ae^{-kx} & x>a \end{cases}$$

奇宇称态
$$C'=-A,B'=-B,\quad \varphi_a(x)=\begin{cases} Ae^{kx} & x<-a \\ B\left(e^{ik'x}-e^{-ik'x}\right)=2iBSink'x & |x|<a \\ -Ae^{-kx} & x>a \end{cases}.$$

由于在$x=-a,a$处势的变化有限，φ,φ'连续。先考虑偶宇称态。

由φ_s,φ_s'在$x=-a$处的连续性，有
$$\begin{matrix} Ae^{-ka}=2BCosk'a \\ Ake^{-ka}=2Bk'Sink'a \end{matrix},$$

注意： $x=a$处的连续性条件给出相同的方程。

故
$$\begin{cases} k'tgk'a=k\rightarrow \text{分离能量谱}E_n^s \\ B=\dfrac{1}{2}Ae^{-ka}Seck'a \end{cases},$$

$$\varphi_s(x)=\begin{cases} Ae^{kx} & x<-a \\ Ae^{-ka}Seck'aCosk'x & |x|<a \\ Ae^{-kx} & x>a \end{cases}$$

归一化条件
$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_s(x)|^2dx=1\rightarrow A.$$

类似，由φ_a,φ_a'在$x=-a$处的连续性条件，有

$$k'ctgk'a=-k\rightarrow \text{分离能谱}E_n^a$$

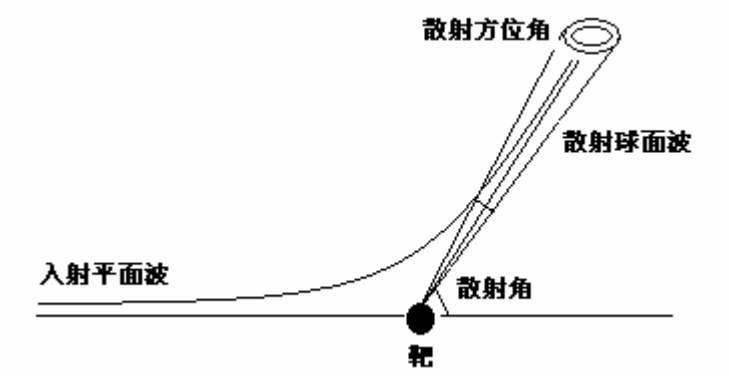
$$\varphi_a(x)=\begin{cases} Ae^{kx} & x<-a \\ -Ae^{-ka}Csck'aSink'x & |x|<a \\ -Ae^{-kx} & x>a \end{cases},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_a(x)|^2dx=1\rightarrow A$$

4.一维散射问题

束缚态问题：约束条件$\varphi(r\rightarrow\infty)=0\rightarrow$分离能谱。

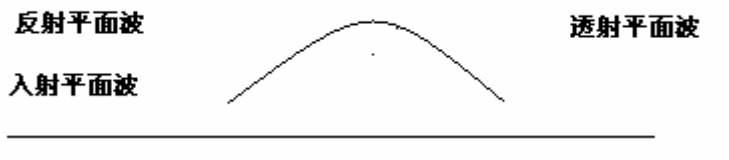
散射问题：



弹性散射问题：入射能量在散射过程中保持不变，只改变动量的方向，求粒子散射到

$d\Phi(r\to\infty,\theta,\varphi)$ 方向的几率。

一维散射问题：$\theta=0,\pi$，求反射几率 R 和透射几率 T，R＋T＝1。



1） δ 势阱的散射态

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

$x\neq 0$ 处的定态方程　　$\varphi''+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\varphi=0$

取 $E>0$，则　　$\varphi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+A'e^{-ikx} & x<0\\ Ce^{ikx}+C'e^{-ikx} & x>0\end{cases}$，

$k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$。

设入射波从左至右入射时，$C'=0$，只剩下 3 个待定常数 A，A'，C。

由 φ 在 $x=0$ 的连续性条件，得

$A+A'=C$ ；　只剩下 2 个待定常数。

由 φ 在 $x=0$ 满足的方程的积分，

$$\varphi'(0^+)-\varphi'(0_-)=-\frac{2m}{\hbar^2}\gamma\varphi(0)\ ,$$

即　　$ik(C-A+A')=-\dfrac{2m}{\hbar^2}\gamma(A+A')$，只剩下 1 个待定常数，取为 A。

解得 $A'=\frac{i\beta}{1-i\beta}A,\ C=\frac{1}{1-i\beta}A,\ \beta=\frac{m\gamma}{\hbar^2 k}$

反射几率： $R=\frac{\text{反射几率流}}{\text{入射几率流}}$，

透射几率： $T=\frac{\text{透射几率流}}{\text{入射几率流}}$

由几率流的公式 $\vec{j}=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\right)$

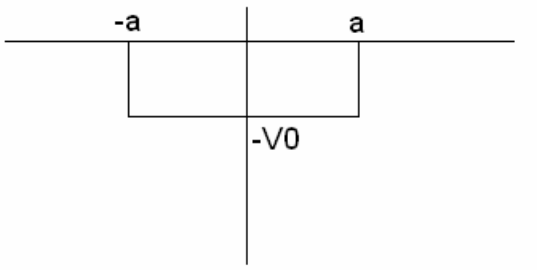
$$R=\frac{|A'|^2}{|A|^2}=\frac{\beta^2}{1+\beta^2}$$

$$T=\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{1}{1+\beta^2}$$

几率守恒： $R+T=1$。

2）一维方势阱的散射态

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



定态 Schroedinger 方程

$$\begin{cases}\varphi''+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\varphi=0, & |x|>a\\ \varphi''+\dfrac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\varphi=0, & |x|<a\end{cases}$$

考虑 $E>0$ 的情形（散射问题）：

$$\varphi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+A'e^{-ikx} & x<-a\\ Be^{ik'x}+B'e^{-ik'x} & |x|<a\\ Ce^{ikx}+C'e^{-ikx} & x>a\end{cases},$$

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\qquad k'^2=\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}$$

当入射波从左至右入射时：

$C'=0$，　只有 5 个待定常数 A，A’，B，B’，C。

由 ΔV 在 $-a,a$ 点有限，φ,φ' 在 $x=-a,a$ 处连续，

$$\begin{cases}A'e^{ika}-Be^{-ik'a}-B'e^{ik'a}=-Ae^{-ika}\\ A'ike^{ika}+Bik'e^{-ik'a}-B'ik'e^{ik'a}=Aike^{-ika}\\ Be^{ik'a}+B'e^{-ik'a}-Ce^{ika}=0\\ Bik'e^{ik'a}-B'ik'e^{-ik'a}-Cike^{ika}=0\end{cases},$$

只有 1 个待定常数，选为 A，而 A',B,B',C 作为 A 的函数。若只对反射系数和透射系数感兴趣，只求 A’和 C，

$$A'=\frac{i\frac{\eta}{2}Sin2k'ae^{-2ika}}{Cos2k'a-i\frac{\varepsilon}{2}Sin2k'a}A,\qquad C=\frac{e^{-2ika}}{Cos2k'a-i\frac{\varepsilon}{2}Sin2k'a}A$$

$$\varepsilon=\frac{k'}{k}+\frac{k}{k'},\qquad \eta=\frac{k'}{k}-\frac{k}{k'}$$

反射系数 $R=\dfrac{|A'|^2}{|A|^2}=\dfrac{\dfrac{\eta^2}{4}Sin^2 2k'a}{Cos^2 2k'a+\dfrac{\varepsilon^2}{4}Sin^2 2k'a}$，

透射系数 $T=\dfrac{|C|^2}{|A|^2}=\dfrac{1}{Cos^2 2k'a+\dfrac{\varepsilon^2}{4}Sin^2 2k'a}$

可以证明： $R+T=1$.

考虑两种特殊情形：

a） $V_0=0$, 无相互作用， $k'=k$， $\eta=0$ ，则 $R=0$， $T=1$，全透射。

b） $V_0\neq 0$, 但 $sin2k'a=0$ ， $R=0$， $T=1$, 共振透射，全透射。

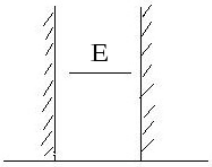
共振能量： $2k'a=n\pi$， $n=1,2\cdots$， $E_n=-V_0+\dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$。

5.讨论：

1）经典力学运动区间：$E=T+V\geq V$ ，粒子不能在 $E<V$ 的区间运动。

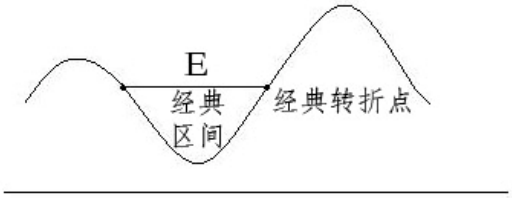
量子力学运动区间：由 Schrödinger 方程，粒子可以在 $V\neq\infty$ 的所有区间运动。

固定 E 时，经典力学运动区间与量子力学运动区间一般不同。



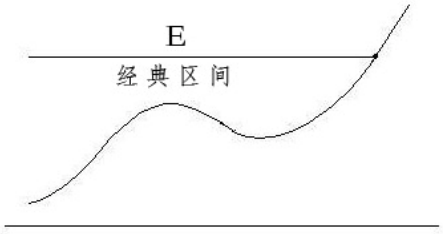
经典与量子粒子有共同的运动区间，

经典束缚态，量子束缚态。



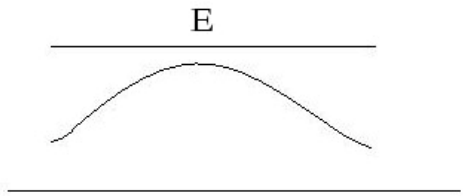
量子比经典粒子有更大的运动区间，

可以向两边扩展，量子遂道效应。



量子比经典粒子有更大的运动区间，

可以向右边扩展，量子遂道效应。



量子与经典粒子有相同的运动区间，

但量子有反射。

2）在量子力学中，由于 $\hat{H},\hat{T},\hat{V}$ 一般不对易，有

$$E \neq T+V \ ;$$

但 $\langle E\rangle = \langle T\rangle + \langle V\rangle \geq \langle V\rangle \geq V_{\min}$

对于定态 $\langle E\rangle = E$ ，

故 $E \geq V_{\min}$ 。

这就是为什么在一维势阱中要求 $E > -V_0$ 的原因。

3）经典能量可以为零，意味着粒子不动。

量子情形，例如对于一维方势阱束缚态问题，能量 $E=0$ 不是定态方程的解。

由 $E=\hbar\omega$ ，意味着无频率为零的波，无静止的波。

6.三维束缚态

1）轨道角动量算符

$$\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$$

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k, \quad i,j,k = 1,2,3$$

由 $\left[\hat{x}_i,\hat{x}_j\right]=0, \ \left[\hat{p}_i,\hat{p}_j\right]=0, \ \left[\hat{x}_i,\hat{p}_j\right]=i\hbar\delta_{ij}$

可以证明 $\left[\hat{L}_i,\hat{L}_j\right]=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k$ ，

即 $\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=i\hbar\hat{L}_z$ ， $\left[\hat{L}_y,\hat{L}_z\right]=i\hbar\hat{L}_x$ ， $\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]=i\hbar\hat{L}_y$

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

可以证明 $\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_i\right]=0$ ，

表明：角动量三个分量中的任意两个一般不可能同时有确定值，而总角动量与任意一个分量均能同时有确定值。

以上对易关系不依赖于表象。

在坐标表象下直角坐标系：

$\hat{\vec{L}} = -i\hbar\hat{\vec{r}} \times \vec{\nabla}$ ，

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

在球坐标系：

$x, y, z \to r, \theta, \varphi$ ，

$\hat{L}_x = i\hbar\left(Sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + ctg\theta Cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$，

$\hat{L}_y = -i\hbar\left(Cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - ctg\theta Sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$，

$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ (与θ无关)，

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

$\hat{L}_z$ 的本征方程：

$$\hat{L}_z\Phi(\varphi) = L_z\Phi(\varphi)，$$

$$-i\hbar\frac{d}{d\varphi}\Phi(\varphi) = L_z\Phi(\varphi)，$$

解为 $\Phi(\varphi) = Ae^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}$。

考虑单值性，
$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \ \to \ L_z = m\hbar, \ \ m = 0, \pm1, \cdots, \pm\infty$$
$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi}$$

归一化，$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 \, d\varphi = 1 \to A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

故解为 $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$。.

$\hat{\vec{L}}^2$ 的本征方程：

$$\hat{\vec{L}}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

由分离变量法，加上Y 的单值性、有限性条件，

本征值为　　$L^2=l(l+1)\hbar^2,\ \ L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$，　角量子数$l=0,1,2\cdots\infty$。

本征态为　　球谐函数　$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(cos\theta)e^{im\varphi}$，　$P_l^{|m|}(x)$为连带*Legendre*多项式。

磁量子数　$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$ 共$2l+1$个。

简并度：　　本征值L^2只与角量子数有关，但本征态还与磁量子数有关，简并度$g=2l+1$。

归一化：　　$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Sin\theta d\theta d\varphi\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2=1\rightarrow N_{lm}=\sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}$

$\hat{\hat{L}}^2$与$\hat{L}_z$的共同本征态：

由于$\left[\hat{\hat{L}}^2,\hat{L}_z\right]=0,$可以有共同本征态。事实上，由于$\hat{L}_z$与$\theta$无关，而$Y_{lm}(\theta,\varphi)$中与$\varphi$有关的部分就是$\hat{L}_z$的本征态，故$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是$\hat{\hat{L}}^2,\hat{L}_z$的共同本征态：

$$\hat{\hat{L}}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$\hat{L}_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$l=0,1,2,...\infty,\qquad m=0,\pm1,...\pm l$$

注意：　由于角动量分量的取值受到总角动量的约束，Y_{lm}中的m不能取值到$\pm\infty$。

2）粒子在中心场中的运动

中心势场： $V(\vec{r})=V(r)$，

定态方程： $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(r)\right)\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

在球坐标系： $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{\vec{L}}^2}{2mr^2}+V(r)\right)\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi)$，

即 $\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)\right]\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{\hat{\vec{L}}^2}{\hbar^2}\psi(r,\theta,\varphi)$

$\hat{\vec{L}}$ 为轨道角动量。

分离变量： $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$，

$$\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)R\right]Y=\left[\frac{\hat{\vec{L}}^2}{\hbar^2}Y\right]R$$

两边同除以 RY ： $\frac{1}{R}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)R\right]=\frac{1}{Y}\left[\frac{\hat{\vec{L}}^2}{\hbar^2}Y\right]=\frac{C}{\hbar^2}$

则有 $\hat{\vec{L}}^2Y(\theta,\varphi)=CY(\theta,\varphi)$ 角向方程

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)R=\frac{C}{\hbar^2}R$$ 径向方程。

由角动量本征方程，有

$$Y(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi),\quad C=l(l+1)\hbar^2$$
$$l=0,1,.....\infty,\quad m=0,\pm1,.....\pm l$$ 。

中心场只与径向方程有关

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

决定径向波函数 $R(r)$ 和能级 E。

归一化条件： $\int d^3\vec{r}\left|\psi(\vec{r})\right|^2=1$,

$$\int_0^\infty r^2dr\int d\Omega\left|R(r)\right|^2\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2=1$$

由于有 $\int d\Omega\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2=1$，

故　　$\int_0^\infty \left|R(r)\right|^2 r^2 dr = 1$ 。

令　　$u = rR$，

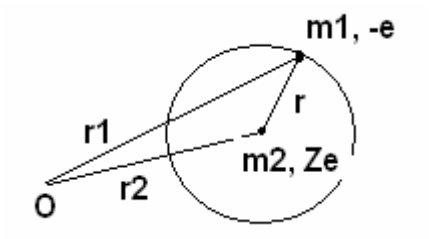
径向方程变为　　$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \underbrace{\left(V + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)}_{V_{eff}} u = Eu$，

这类似于势为V_{eff}的一维定态 Schrödinger 方程。

归一化条件为　　$\int_0^\infty \left|u(r)\right|^2 dr = 1$。

3）类氢原子

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$



二体问题：　　$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + V\left(\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|\right)\right)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_t\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$，

E_t为总能量。

坐标变换：　　$\vec{r}_1, \vec{r}_2 \rightarrow$ 质心坐标$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$，相对坐标$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

方程化为　　$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2 + V(r)\right)\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t\Psi(\vec{r}, \vec{R})$，

总质量$M = m_1 + m_2$，　约化质量$\mu = \frac{m_1 \bullet m_2}{m_1 + m_2}$。

分离变量：　　$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r})\Phi(\vec{R})$，

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 + V(r)\right)\psi(\vec{r})\Phi(\vec{R}) = \left(\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2 + E_t\right)\Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$$

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\Phi(\vec{R})}\left(\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2 + E_t\right)\Phi(\vec{R}) = E$$

方程化为：

$$\begin{cases}\left(-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2+V(r)\right)\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2\Phi(\vec{R})=(E_t-E)\Phi(\vec{R})\end{cases},$$

$\Phi(\vec{R})$：质心运动波函数，与内部性质$V(r)$无关，是平面波。质心运动能量为E_t-E；

$\psi(\vec{r})$：相对运动波函数，分离变量常数 E 代表相对运动能量。

通过再一次分离变量$\psi(\vec{r})=R(r)Y(\theta,\varphi)$，它的角向部分为球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，径向部分满足方程：

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R=l(l+1)R\text{。}$$

考虑边界条件：$r\to 0,\infty$时，$R(r)$必须有限，最终解为：

$$\begin{cases}R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-\frac{Zr}{na_0}}\left(\dfrac{2Z}{na_0}r\right)^l\underbrace{F\left(-n+l+1,2l+2,\dfrac{2Z}{na_0}r\right)}_{\text{合流超几何函数}F(\alpha,\gamma,\xi)} \\ E_n=-\dfrac{\mu Z^2e^4}{2n^2\hbar^2}\end{cases},$$

主量子数：$n=1,2,3,\cdots\infty$，角量子数$l=0,1,\cdots,n-1$，磁量子数$m=0,\pm1,\cdots,\pm l$。

注意：受到径向方程的影响，l不能取值到∞。

N_{nl}由归一化决定：$\int_0^\infty|R_{nl}(r)|^2r^2dr=1$，

$a_0=\dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}$为 *Bohr* 半径。

总的相对运动波函数：$\psi_{nlm}(r,\theta,\psi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),\qquad E_n=-\dfrac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2}.$

讨论：

a) 零点能 $E_1=-\dfrac{\mu e^4}{2\hbar^2}\neq 0$。

b) 能量简并度：$g=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$。

c) 径向方程含l，对于一般中心场有E_{nl}。由于库仑场对称性高，E只与n相关。

d) 当用力学量组$\left\{\hat{H},\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_z\right\}$描述状态时，简并消除，称为力学量完备组。注意，

$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+V(r)+\frac{\hat{\vec{L}}^2}{2\mu r^2}$，$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_z$两两对易，有共同本征态$\psi_{nlm}(r,\theta,\psi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。

e) 径向几率分布：$1=\int|\psi_{nlm}(\vec{r})|^2\,d^3\vec{r}=\int|R_{nl}(r)|^2|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\,r^2drd\Omega=\int|R_{nl}(r)|^2\,r^2dr$，

$\rho_{nl}(r)=|R_{nl}(r)|^2\,r^2$　　电子处于半径为r的球面上的几率

角分布：　　$\rho_{lm}(\theta,\varphi)=|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$　　电子处于单位立体角Ω方向的几率

f) 氢原子光谱：

$E_n-E_m=h\nu,\nu=\frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right)$，　*Rydberg* 公式。

第四章　谐振子与角动量

1. 一维线形谐振子

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

对于任意势，在某个最小点x_0附近，均可以按*Taylor*展开：

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



其中，常数项$V(x_0)$可以归并到能量中去。在势最小值点，有$V'(x_0)=0$。略去高阶项，有

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

近似为谐振子势。故研究谐振子问题具有普遍意义。

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

量子：
$$\begin{cases}\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2\\ [\hat{x},\hat{p}]=i\hbar\end{cases}$$

上式与表象无关。

1）在坐标表象求解

$$\begin{cases}\left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi(x)=E\psi(x)\\ \lim\limits_{x\to\pm\infty}\psi(x)=0, \quad \text{束缚条件}\end{cases},$$

解为(见 Griffiths 书)：

$$\begin{cases}E_n=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega, n=0,1,2\cdots\\ \psi_n(x)=\left(\dfrac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/4}\dfrac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n\left(\sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}x\right)e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x}\end{cases}$$

$H_n(x)$为*Hermite*多项式。

2）代数解法

由　　$[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar$，

有　　$\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2=\dfrac{m\omega}{2\hbar}\left(\hat{x}-\dfrac{i}{m\omega}\hat{p}\right)\left(\hat{x}+\dfrac{i}{m\omega}\hat{p}\right)\hbar\omega+\dfrac{1}{2}\hbar\omega$

定义新算符

$$\hat{a}=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x}+\frac{i}{m\omega}\hat{p}\right),\qquad \hat{a}^{+}=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x}-\frac{i}{m\omega}\hat{p}\right),$$

则

$$\begin{cases}\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2\\ [\hat{x},\hat{p}]=i\hbar\end{cases}\rightarrow\begin{cases}\hat{H}=\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega\\ \left[\hat{a},\hat{a}^{+}\right]=1\end{cases}。$$

显然，$\hat{a}$不是厄米算符，$\hat{a}^{+}\neq\hat{a}$。但$\hat{a}^{+}\hat{a}$是厄米算符，$\left(\hat{a}^{+}\hat{a}\right)^{+}=\hat{a}^{+}\hat{a}$。

问题：$\hat{a}^{+}\hat{a}$是什么力学量？

由于$\hat{a}^{+}\hat{a}$与$\hat{H}$只差一个常数，故$\hat{a}^{+}\hat{a}$与$\hat{H}$的本征态相同。

设　　$\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle=n|n\rangle$，

则　　$\hat{H}|n\rangle=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle$，

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

问题是：本征值$n=?$ 坐标表象本征态$\langle x|n\rangle$是什么？

2.1） 设　$\hat{a}|n\rangle=|b\rangle$，

则　$\langle n|\hat{a}^{+}=\langle b|$，　$\langle n|\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle=\langle b|b\rangle$，　$n\langle n|n\rangle=\langle b|b\rangle$

$\because\langle b|b\rangle\geq 0,\quad \langle n|n\rangle\geq 0$，

$\therefore n\geq 0$。

2.2） $\because\left(\hat{a}^{+}\hat{a}\right)\hat{a}|n\rangle=\left(\hat{a}\hat{a}^{+}-1\right)\hat{a}|n\rangle=\hat{a}\left(\hat{a}^{+}\hat{a}-1\right)|n\rangle=(n-1)\hat{a}|n\rangle$

$$\left(\hat{a}^{+}\hat{a}\right)\hat{a}^{+}|n\rangle=\hat{a}^{+}\hat{a}\hat{a}^{+}|n\rangle=\hat{a}^{+}\left(\hat{a}^{+}\hat{a}+1\right)|n\rangle=(n+1)\hat{a}^{+}|n\rangle$$

$\therefore$如果$|n\rangle$是$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征态，则$\hat{a}|n\rangle$，　$\hat{a}^{+}|n\rangle$也是$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征态，并有下列关系：

本征态	$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征值	$\hat{H}$的本征值
⋮	⋮	⋮
$\left(\hat{a}^{+}\right)^{2}\left\|n\right\rangle$	$n+2$	$\left(n+\frac{5}{2}\right)\hbar\omega$
$\hat{a}^{+}\left\|n\right\rangle$	$n+1$	$\left(n+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$
$\left\|n\right\rangle$	n	$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$
$\hat{a}\left\|n\right\rangle$	$n-1$	$\left(n-\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$
$\left(\hat{a}\right)^{2}\left\|n\right\rangle$	$n-2$	$\left(n-\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$

故称$\hat{a}$为下降算符，$\hat{a}^{+}$为上升算符。结合$n\geq 0$的结论，$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征值为

$$\begin{cases} n_0,\cdots,n-1,n,n+1,\cdots \\ \qquad n_0\geq 0 \end{cases}$$

2.3）对于最小值n_0，有

$$\hat{a}^{+}\hat{a}\left|n_0\right\rangle=n_0\left|n_0\right\rangle$$

如果$n_0>0$，因为$\hat{a}\left|n_0\right\rangle$仍然是本征态，

$$\left(\hat{a}^{+}\hat{a}\right)\hat{a}\left|n_0\right\rangle=\left(n_0-1\right)\hat{a}\left|n_0\right\rangle$$

本征值$n_0-1<n_0$，与n_0为最小本征值的假设矛盾。

如果$n_0=0$，由

$$\hat{a}^{+}\hat{a}\left|n_0\right\rangle=0，\ \left\langle n_0\left|\hat{a}^{+}\hat{a}\right|n_0\right\rangle=0,\quad \left|\hat{a}\left|n_0\right\rangle\right|^{2}=0，\ \hat{a}\left|n_0\right\rangle=0，\ \left(\hat{a}^{+}\hat{a}\right)\hat{a}\left|n_0\right\rangle=0，$$

说明$\hat{a}\left|n_0\right\rangle$仍然是$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征态，且本征值为$n_0=0$，与$n_0$为最小本征值的假设不矛盾。故$n_0=0$。

结论：

$$\begin{cases} E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ \quad n=0,1,2,\cdots \end{cases}，$$

注意，到此仅仅用到了对易关系，没有进入具体表象。

2.4) 由于$\hat{a}\left|n\right\rangle$对应本征值为$n-1$，考虑到一维束缚态无简并，有

$$\hat{a}\left|n\right\rangle=a_n\left|n-1\right\rangle，$$

同理， $\hat{a}^+\left|n\right\rangle = b_n\left|n+1\right\rangle$。

$$\because \left\langle n\right|\hat{a}^+ = \left\langle n-1\right|a_n^*,\quad \left\langle n\right|\hat{a} = \left\langle n+1\right|b_n^*,$$

$$\therefore \left\langle n\right|\hat{a}^+\hat{a}\left|n\right\rangle = \left|a_n\right|^2\left\langle n-1\middle|n-1\right\rangle,\quad n = \left|a_n\right|^2,\quad \left|a_n\right| = \sqrt{n},$$

$$\left\langle n\right|\hat{a}\hat{a}^+\left|n\right\rangle = \left|b_n\right|^2\left\langle n+1\middle|n+1\right\rangle,\quad \left\langle n\right|\hat{a}^+\hat{a}+1\left|n\right\rangle = \left|b_n\right|^2,\quad n+1 = \left|b_n\right|^2,\quad \left|b_n\right| = \sqrt{n+1}$$

故

$$a_n = \sqrt{n},\quad b_n = \sqrt{n+1}。$$

$$\begin{cases}\hat{a}\left|n\right\rangle = \sqrt{n}\left|n-1\right\rangle \\ \hat{a}^+\left|n\right\rangle = \sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle\end{cases}。$$

2.5）进入 $\hat{H}$ 与 $\hat{a}^+\hat{a}$ 的共同表象

$$\left(\hat{a}^+\hat{a}\right)_{mn} = \left\langle m\right|\hat{a}^+\hat{a}\left|n\right\rangle = n\left\langle m\middle|n\right\rangle = n\delta_{mn},$$

$$H_{mn} = \left\langle m\right|\hat{H}\left|n\right\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\delta_{mn}$$

均为对角矩阵，这不难理解，因为是在自身表象。

$$a_{mn} = \left\langle m\right|\hat{a}\left|n\right\rangle = \sqrt{n}\left\langle m\middle|n-1\right\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-1},$$

$$a_{mn}^+ = \left\langle m\right|a^+\left|n\right\rangle = \sqrt{n+1}\left\langle m\middle|n+1\right\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}$$

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a}+\hat{a}^+\right),\qquad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(\hat{a}-\hat{a}^+\right),$$

则

$$x_{mn} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(a_{mn}+a_{mn}^+\right) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)$$

$$p_{mn} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1}-\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right),$$

均不是对角阵。

2.6）进入坐标表象

对于基态 $\left|0\right\rangle$，

$$\hat{a}\left|0\right\rangle = 0,\quad \text{即}\ \left(\hat{x}+\frac{i}{m\omega}\hat{p}\right)\left|0\right\rangle = 0,$$

$$\left\langle x'\right|\hat{x}+\frac{i}{m\omega}\hat{p}\left|0\right\rangle = 0,\qquad \int dx''\left\langle x'\right|\hat{x}+\frac{i}{m\omega}\hat{p}\left|x''\right\rangle\left\langle x''\middle|0\right\rangle = 0,$$

$$\because \langle x'|\hat{x}|x''\rangle = x'\delta(x'-x''),\quad \langle x'|\hat{p}|x''\rangle = -i\hbar\delta(x'-x'')\frac{d}{dx'},\quad \langle x''|0\rangle = \psi_0(x''),$$

$$\therefore \left(x' + \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx'}\right)\psi_0(x') = 0,$$

一阶常微分方程的解为 $\psi_0(x) = Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$，

考虑到归一化条件， $\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$。

激发态

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\langle x|a^+|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}}\langle x|\left(a^+\right)^2|n-2\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|\left(a^+\right)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}}\langle x|\left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}\right)^n|0\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}}\int dx_1\cdots dx_n\langle x|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_1\rangle\langle x_1|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_2\rangle\cdots\langle x_{n-1}|\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}|x_n\rangle\langle x_n|0\rangle$$

代入 $\langle x'|\hat{x}|x''\rangle = x'\delta(x-x''),\ \langle x'|\hat{p}|x''\rangle = -i\hbar\delta(x-x'')\frac{d}{dx'}$，有

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)^n\psi_0(x)$$

至此，一维谐振子问题全部解决。

2．7） $\hat{a}^+\hat{a}$ 的物理意义

谐振子的能量： $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0,1,2,3\cdots$；

零点能： $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$，

表明：存在一种量子，能量为 $\varepsilon = \hbar\omega$，当谐振子处于第 n 个激发态上，意味着有 n 个量子被激发了。

n：量子数，粒子数；

$\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ ：粒子数算符；

$\hat{H}$ 和 $\hat{N}$ 的共同表象：粒子数表象。

总结代数解法的思路：

束缚态$\rightarrow$分离谱$\rightarrow$寻找分离量子数的下降、上升算符。

问题：

1）分离谱是由于束缚态引起的，但上面代数解法似乎没用到束缚条件，如何解释？

2）在何处用到了不简并的假设？

2.角动量

力学量的一般定义由对易关系确定。

例如坐标和动量的定义是

$$\left[\hat{x}_i, \hat{x}_j\right]=0, \quad \left[\hat{p}_i, \hat{p}_j\right]=0, \quad \left[\hat{x}_i, \hat{p}_j\right]=i\hbar\delta_{ij}\ ,$$

不依赖于表象。

角动量 $\hat{\vec{J}}$ 的一般定义由其对易关系确定：

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right]=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$$

或者

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right]=i\hbar\hat{J}_z, \quad \left[\hat{J}_y, \hat{J}_z\right]=i\hbar\hat{J}_x, \quad \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right]=i\hbar\hat{J}_y, \quad \hat{\vec{J}}\times\hat{\vec{J}}=i\hbar\hat{\vec{J}}\ 。$$

满足该定义的力学量称为角动量。显然，轨道角动量 $\hat{\vec{L}}$ 满足这个定义。

定义角动量平方

$$\hat{\vec{J}}^2=\hat{J}_x{}^2+\hat{J}_y{}^2+\hat{J}_z{}^2=\hat{J}_i\hat{J}_i\ ,$$

描述角动量的大小。

以下用类似于求解谐振子本征值的代数方法来求解 $\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z$ 的本征值。

1) $\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_j\right]=\hat{J}_i\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right]+\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right]\hat{J}_i=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_i\hat{J}_k+i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k\hat{J}_i=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_i\hat{J}_k+i\hbar\varepsilon_{kji}\hat{J}_i\hat{J}_k=0\ ,$

此处用到了 ε_{ijk} 的反对称性质： $\varepsilon_{ijk}=-\varepsilon_{jik}$ 。

故 $\hat{\vec{J}}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 有共同本征函数。

因为 $\hat{\vec{J}}^2$ 不仅仅依赖于 $\hat{J}_z$ ，共同本征态至少应有两个量子数，记为 $\left|\lambda, m\right\rangle$ 。量子数一般无量纲。考虑到 $\hat{\vec{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的量纲，记

$$\hat{\vec{J}}^2\left|\lambda, m\right\rangle=\lambda\hbar^2\left|\lambda, m\right\rangle\ , \qquad \hat{J}_z\left|\lambda, m\right\rangle=m\hbar\left|\lambda, m\right\rangle\ ,$$

问题： $\lambda=?, m=?$

2) 构造新的算符组

$$\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z \rightarrow \begin{cases} \hat{J}_+=\hat{J}_x+i\hat{J}_y \\ \hat{J}_-=\hat{J}_x-i\hat{J}_y=\hat{J}_+^+ \\ \hat{J}_z \end{cases}\ ,$$

$$\because \hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z^{\,2} + \hbar\hat{J}_z,$$
$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z^{\,2} - \hbar\hat{J}_z,$$
$$\hat{\vec{J}}^2 = \frac{1}{2}\left(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+\right) + \hat{J}_z^{\,2}$$

有新的对易关系：

$$\left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] = 2\hbar\hat{J}_z, \quad \left[\hat{J}_-, \hat{J}_z\right] = \hbar\hat{J}_-, \quad \left[\hat{J}_+, \hat{J}_z\right] = -\hbar\hat{J}_+,$$
$$\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_+\right] = \left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_-\right] = \left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z\right] = 0$$

3) $\left\langle \lambda, m \middle| \hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z^{\,2} \middle| \lambda, m \right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle \lambda, m \middle| \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+ \middle| \lambda, m \right\rangle$

$$\left(\lambda - m^2\right)\hbar^2 \underbrace{\left\langle \lambda, m \middle| \lambda, m \right\rangle}_{\geq 0} = \frac{1}{2}\underbrace{\left\langle \lambda, m \middle| \hat{J}_-^{+}\hat{J}_- \middle| \lambda, m \right\rangle}_{\geq 0} + \frac{1}{2}\underbrace{\left\langle \lambda, m \middle| \hat{J}_+^{+}\hat{J}_+ \middle| \lambda, m \right\rangle}_{\geq 0} \geq 0,$$

故 $\lambda \geq m^2$

4)
$$\begin{cases} \hat{\vec{J}}^2\hat{J}_+\left|\lambda, m\right\rangle = \hat{J}_+\hat{\vec{J}}^2\left|\lambda, m\right\rangle = \lambda\hbar^2\hat{J}_+\left|\lambda, m\right\rangle \\ \hat{J}_z\hat{J}_+\left|\lambda, m\right\rangle = \left(\hbar\hat{J}_+ + \hat{J}_+\hat{J}_z\right)\left|\lambda, m\right\rangle = (m+1)\hbar\hat{J}_+\left|\lambda, m\right\rangle \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\vec{J}}^2\hat{J}_-\left|\lambda, m\right\rangle = \hat{J}_-\hat{\vec{J}}^2\left|\lambda, m\right\rangle = \lambda\hbar^2\hat{J}_-\left|\lambda, m\right\rangle \\ \hat{J}_z\hat{J}_-\left|\lambda, m\right\rangle = \left(-\hbar\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_z\right)\left|\lambda, m\right\rangle = (m-1)\hbar\hat{J}_-\left|\lambda, m\right\rangle \end{cases}$$

说明：若$\left|\lambda, m\right\rangle$是$\hat{\vec{J}}^2$，$\hat{J}_z$的共同本征态，则$\hat{J}_+\left|\lambda, m\right\rangle$，$\hat{J}_-\left|\lambda, m\right\rangle$也是它们的共同本征态。这些本征值和本征态的关系为：

共同本征态	$\hat{J}_z$本征值	$\hat{\vec{J}}^2$本征值
⋮	⋮	⋮
$\left(\hat{J}_+\right)^2\left\|\lambda, m\right\rangle$	$(m+2)\hbar$	$\lambda\hbar^2$
$\hat{J}_+\left\|\lambda, m\right\rangle$	$(m+1)\hbar$	$\lambda\hbar^2$
$\left\|\lambda, m\right\rangle$	$m\hbar$	$\lambda\hbar^2$
$\hat{J}_-\left\|\lambda, m\right\rangle$	$(m-1)\hbar$	$\lambda\hbar^2$
$\left(\hat{J}_-\right)^2\left\|\lambda, m\right\rangle$	$(m-2)\hbar$	$\lambda\hbar^2$
⋮	⋮	⋮

故称$\hat{J}_-$为下降算符，$\hat{J}_+$为上升算符。

结合上面的结论，

$\hat{\vec{J}}^2$的本征值为$\lambda\hbar^2$；

$\hat{J}_z$ 的本征值为 $(j',\ \cdots,\ m-1,\ m,\ m+1,\ \cdots j)\hbar$ ，

有最大值与最小值的原因是 $\lambda \geq j^2,\ \ \lambda \geq j'^2$ 。

5） 对于最大值 j ：

$$\hat{J}_+ \left|\lambda, j\right\rangle = 0$$ ，

否则与 $j\hbar$ 是 $\hat{J}_z$ 最大本征值相矛盾。

故 $$0 = \hat{J}_- \hat{J}_+ \left|\lambda, j\right\rangle = \left(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z{}^2 - \hbar \hat{J}_z\right)\left|\lambda, j\right\rangle = \left(\lambda - j^2 - j\right)\hbar^2 \left|\lambda, j\right\rangle$$ ，

即 $$\lambda = j\left(j+1\right)$$ 。

对于最小值 j' ：

$$\hat{J}_- \left|\lambda, j'\right\rangle = 0$$ ，

否则与 $j'\hbar$ 是 $\hat{J}_z$ 最小本征值相矛盾。

故 $$0 = \hat{J}_+ \hat{J}_- \left|\lambda, j'\right\rangle = \left(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z{}^2 + \hbar \hat{J}_z\right)\left|\lambda, j'\right\rangle = \left(\lambda - j'^2 + j'\right)\hbar^2 \left|\lambda, j'\right\rangle$$ ，

即 $$\lambda = j'\left(j'-1\right)$$ ，

由 $$j\left(j+1\right) = j'\left(j'-1\right)$$ ，

有 $$j' = \begin{cases} j+1 \\ -j \end{cases}$$ ，

而 $j' = j+1 > j$ 与 j 为最大值， j' 为最小值的假设不符，故取

$$j' = -j$$ 。

故 $\hat{\vec{J}}^2$ 的本征值： $\lambda\hbar^2$ ， $\lambda = j\left(j+1\right)$

$\hat{J}_z$ 的本征值： $m\hbar$ ， $m = -j,\ -j+1,\ \cdots,\ j-1,\ j$ 。

$\left|\lambda, m\right\rangle \to \left|j, m\right\rangle$ 。 剩下的问题是： $j = ?$

6） 态 $\left|\lambda, j\right\rangle$ 用下降算符 $\hat{J}_-$ 作用 $2j$ 次后变为 $\left|\lambda, -j\right\rangle$ ，或态 $\left|\lambda, -j\right\rangle$ 用上升算符 $\hat{J}_+$ 作用 $2j$ 次后变为 $\left|\lambda, j\right\rangle$ ，故

$2j = 0,$ 正整数， j 为零，正整数，和半整数。

总结： $$\hat{\vec{J}}^2 \left|j, m\right\rangle = j\left(j+1\right)\hbar^2 \left|j, m\right\rangle$$ ， $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$

$$\hat{J}_z\left|j,m\right\rangle = m\hbar\left|j,m\right\rangle,\quad m=-j,\ -j+1,\ \cdots,j-1,\ j,$$

问题： $j=0,1,2,3,\cdots$ 时，$\hat{\vec{J}}$ 可用轨道角动量 $\hat{\vec{L}}$ 来解释，而 $j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots$ 时，$\hat{\vec{J}}$ 的物理意义是什么？这说明由角动量的定义，即对易关系出发，一定还存在一种新的角动量。

7）由
$$\hat{J}^2\left|j,m+1\right\rangle = j(j+1)\hbar^2\left|j,m+1\right\rangle,\quad \hat{J}_z\left|j,m+1\right\rangle=(m+1)\hbar\left|j,m+1\right\rangle,$$
$$\hat{J}^2\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle = j(j+1)\hbar^2\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle,\quad \hat{J}_z\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle=(m+1)\hbar\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle,$$

由于 j,m 与 $\left|j,m\right\rangle$ 一一对应，无间并，故

$$\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle = a_{jm}\left|j,m+1\right\rangle,$$

同理 $$\hat{J}_-\left|j,m\right\rangle = b_{jm}\left|j,m-1\right\rangle,$$

故 $$\left\langle j,m\right|\hat{J}_- = \left\langle j,m+1\right|a^*_{jm},$$

$$\left\langle j,m\right|\hat{J}_+ = \left\langle j,m-1\right|b^*_{jm}$$

$$\left|a_{jm}\right|^2\left\langle j,m+1\middle|j,m+1\right\rangle = \left\langle j,m\right|\hat{J}_-\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle = \left\langle j,m\right|\hat{\vec{J}}^2-\hat{J}_z{}^2-\hbar\hat{J}_z\left|j,m\right\rangle$$
$$=\left(j(j+1)-m^2-m\right)\hbar^2\left\langle j,m\middle|j,m\right\rangle,$$

$$\left|a_{jm}\right|^2=\left(j(j+1)-m(m+1)\right)\hbar^2,$$

取 $$a_{jm}=\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\hbar=\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\hbar。$$

类似，可得

$$b_{jm}=\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar,$$

即
$$\begin{cases}\hat{J}_+\left|j,m\right\rangle=\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\hbar\left|j,m+1\right\rangle\\ \hat{J}_-\left|j,m\right\rangle=\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar\left|j,m-1\right\rangle\end{cases},$$

$$\because\begin{cases}\hat{J}_x=\frac{1}{2}\left(\hat{J}_++\hat{J}_-\right)\\ \hat{J}_y=\frac{1}{2i}\left(\hat{J}_+-\hat{J}_-\right)\end{cases},$$

$$\therefore\begin{cases}\hat{J}_x\left|j,m\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\left|j,m+1\right\rangle+\frac{\hbar}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\left|j,m-1\right\rangle\\ \hat{J}_y\left|j,m\right\rangle=\frac{\hbar}{2i}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\left|j,m+1\right\rangle-\frac{\hbar}{2i}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\left|j,m-1\right\rangle\end{cases}$$

8）进入 $\hat{\vec{J}}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 的共同表象

基矢为$|j,m\rangle$。当 j 确定时，即 $\hat{\vec{J}}^2$ 的本征值确定时，存在一个由 $\hat{J}_z$ 的本征态构成的子空间，维数 $D=2j+1$。

矩阵元

$$\langle j,n|\hat{\vec{J}}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\delta_{nm}\text{，}\ \langle j,n|\hat{J}_z|j,m\rangle = m\hbar\delta_{nm}\text{，}$$

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

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

9）例题

例 1： $j=\frac{1}{2}$（电子自旋）

$$\vec{J}^2 = j(j+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\text{，}\ J_z = m\hbar,\ \ m=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$$

当 $j=\frac{1}{2}$ 时，$D=2$，在这个子空间选第一个基矢为 $\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$，第二个基矢为 $\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$，有

$$J_x = \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_x,$$

$$J_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2}\hbar \\ \frac{i}{2}\hbar & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_y\text{，}$$

$$J_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_z\text{，}$$

$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$ 为 *Pauli* 矩阵。

设 J_z 的本征态为 $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，有本征方程

$$\begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = m\hbar\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

考虑到归一化条件，得：

$m=\frac{1}{2}$ 时，本征态为 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$，　　$m=-\frac{1}{2}$ 时，本征态为 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$。

例 2： $j=1$（光子自旋）

$\vec{J}^2 = j(j+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$， $J_z = m\hbar,\quad m = 1,0,-1$。

在$D=3$的子空间，选第一个基矢为$|1,1\rangle$，第二个基矢为$|1,0\rangle$，第二个基矢为$|1,-1\rangle$，有

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix},\ J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix},\quad J_z = \hbar\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

本征值本征态为

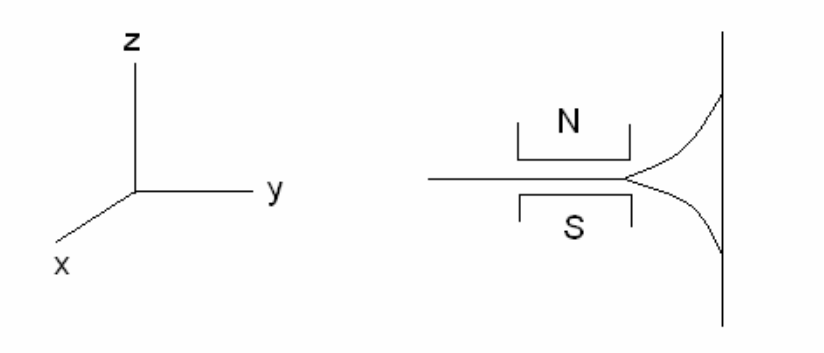
$$m=1,\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix};\quad m=0,\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix};\quad m=-1,\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}。$$

3.自旋

由角动量 $\vec{J}$ 的一般理论分析与计算，存在不同于轨道角动量 $\vec{L}$ 的新角动量，其量子数 j 可以为半整数。

1）实验分析：

Stern-Gelach 实验：



基态原子射线在磁场中分裂为两条。

分析： ●分裂是由于粒子磁矩与磁场相互作用引起的。势 $V=-\vec{M}\bullet\vec{B}$。

●磁矩与角动量相关， $\vec{M}=\gamma\vec{J}$ 。

●基态无轨道角动量，无轨道磁矩，必存在内禀磁矩 $\vec{M}_S$ ，内禀角动量 $\vec{S}$ ，称为自旋角动量。

●射线分为两束 $\rightarrow\vec{S}$ 在任意方向的投影只有两个值。由上节理论推导的角动量一般性质，粒子自旋量子数 $s=\frac{1}{2}$。

●由射线强度分析，有 $\vec{M}_S=-\frac{e}{\mu}\vec{S}$ （注意：对于轨道角动量， $\vec{M}_L=-\frac{e}{2\mu}\vec{L}$ ）。

2)自旋角动量 $\vec{S}$ 的性质：

无经典对应。

与空间运动无关，是粒子内部自由度。微观粒子内部自由度还有宇称、色、味等等。

相对论效应。自洽处理在相对论量子力学中，Dirac 方程。

对易关系：$\left[\hat{S}_i,\hat{S}_j\right]=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k$， $\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=i\hbar\hat{\vec{S}}$。

本征值： $S_x,S_y,S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$， $S^2{}_x=S^2{}_y=S^2{}_z=\frac{\hbar^2}{4}$，

注意：只有一个本征值的算符如同一个经典量。

引入 Pauli 算符 $\hat{\vec{\sigma}}$ ： $\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}$ ， $\left[\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_j\right]=2i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$

$$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z=\pm 1\text{，}\quad \sigma^2{}_x=\sigma^2{}_y=\sigma^2{}_z=1\text{。}$$

由于

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=\frac{1}{2i}\left(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y\right)\hat{\sigma}_y+\frac{1}{2i}\hat{\sigma}_y\left(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y\right)=\frac{1}{2i}\left(-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y^2+\hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_z\right)=\frac{1}{2i}\left(-\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\right)=0\text{，}$$

有反对易关系 $\left\{\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_j\right\}=2\delta_{ij}$ ，

其中 $\left\{\hat{A},\hat{B}\right\}=\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A},$。

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

3）自旋态

引入自旋后，粒子的 3 个自由度 $\vec{r}\to$4 个自由度 $\vec{r},S_z$， *Hilbert* 空间是坐标（连续）空间与自旋空间（分离， $D=2$）的直积。

中心场力学量完备组 $\left\{\hat{H},\hat{\vec{L}}^2,L_z\right\}\to\left\{\hat{H},\hat{\vec{L}}^2,L_z,S_z\right\}$，

态 $\psi\left(\vec{r};t\right)\to\psi\left(\vec{r},S_z;t\right)=\begin{pmatrix}\psi_{1/2}\left(\vec{r};t\right)\\\psi_{-1/2}\left(\vec{r};t\right)\end{pmatrix}$。

$\left|\psi_{\pm 1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2$ 为粒子 $S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$，位置在 $\vec{r}$ 的几率，

$\left|\psi_{1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2+\left|\psi_{-1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2$ 为粒子位置在 $\vec{r}$ 的几率，

$\int d^3\vec{r}\left|\psi_{\pm 1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2$ 为粒子 $S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$ 的几率。

归一化条件为： $\int d^3\vec{r}\left(\left|\psi_{1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2+\left|\psi_{-1/2}\left(\vec{r};t\right)\right|^2\right)=1$。

任意力学量 $\hat{G}$ 的平均值

$$\begin{aligned}\left\langle G\right\rangle&=\int d^3\vec{r}\psi^+\left(\vec{r},s_z;t\right)\hat{G}\psi\left(\vec{r},s_z;t\right)\\&=\int d^3\vec{r}\left(\psi^*_{1/2}\left(\vec{r};t\right),\psi^*_{-1/2}\left(\vec{r};t\right)\right)\begin{pmatrix}G_{11}&G_{12}\\G_{21}&G_{23}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_{1/2}\left(\vec{r};t\right)\\\psi_{-1/2}\left(\vec{r};t\right)\end{pmatrix}\text{，}\end{aligned}$$

力学量在自旋空间中是一 2X2 的矩阵。

4）简单 Zeeman 效应

中心场中电子的运动：

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(r),$$

$$\hat{H}_0 \left| nlm \right\rangle = E_{nl} \left| nlm \right\rangle$$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \left\langle \vec{r} \middle| nlm \right\rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \text{简并度 } g = 2l+1 \text{。}$$

特例： 库伦势 $V(r) \sim \frac{1}{r}$， E_n， $g = n^2$。

考虑磁相互作用：

1)轨道磁矩和自旋磁矩与外磁场作用：$V = -\vec{M} \bullet \vec{B}$，

2)自旋磁矩与轨道运动产生的磁场相互作用:$V \sim \hat{\vec{L}} \bullet \hat{\vec{S}}$。

对于强外磁场，内部磁场可以忽略，即 $\hat{\vec{L}} \bullet \hat{\vec{S}}$ 可忽略。

选外磁场方向为 z 轴：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \left(\hat{\vec{M}}_L + \hat{\vec{M}}_S \right) \bullet \vec{B} = \hat{H}_0 - \left(\hat{M}_{L_z} + \hat{M}_{S_z} \right) B = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu} \left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z \right) B \text{。}$$

在自旋空间的定态 Schroedinger 方程：

$$\hat{H} \left| \psi \right\rangle = E \left| \psi \right\rangle, \quad \left| \psi \right\rangle = \begin{pmatrix} \left| \psi_{1/2} \right\rangle \\ \left| \psi_{-1/2} \right\rangle \end{pmatrix},$$

$$\begin{cases} \left(\hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu} \left(\hat{L}_z + \hbar \right) \right) \left| \psi_{1/2} \right\rangle = E \left| \psi_{1/2} \right\rangle \\ \left(\hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu} \left(\hat{L}_z - \hbar \right) \right) \left| \psi_{-1/2} \right\rangle = E \left| \psi_{-1/2} \right\rangle \end{cases}$$

由于 $\hat{H}_0 \left| nlm \right\rangle = E_{nl} \left| nlm \right\rangle$， $\hat{L}_z \left| nlm \right\rangle = m\hbar \left| nlm \right\rangle$，

故定态方程的解为

$$\left| \psi_{1/2} \right\rangle = \left| nlm \right\rangle, \quad \left| \psi_{-1/2} \right\rangle = 0, \quad \left| \psi \right\rangle = \begin{pmatrix} \left| nlm \right\rangle \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E^+_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}(m+1)\hbar \text{，}$$

和 $$\left| \psi_{-1/2} \right\rangle = \left| nlm \right\rangle, \quad \left| \psi_{1/2} \right\rangle = 0, \quad \left| \psi \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \left| nlm \right\rangle \end{pmatrix}, \quad E^-_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu}(m-1)\hbar$$

结论： 有外磁场时，能级发生分裂，与轨道角动量和自旋角动量有关：

$$E_{nl} \to E^{\pm}_{nlm}$$

例如，在基态，$n=1,\ l=0,\ m=0$，自旋使得能级分裂

$$E_{10}\to\begin{matrix}E_{10}+\dfrac{eB}{2\mu}\hbar\\ E_{10}-\dfrac{eB}{2\mu}\hbar\end{matrix},$$

这就是 Stern－Gelach 实验的结果。

5） *Larmor* **进动**

电子自旋磁矩： $\hat{\vec{M}}_S=-\dfrac{e}{\mu}\hat{\vec{S}}$

外均匀磁场： $\vec{B}$

选择外场方向为 z 方向，对于静止电子，

$$\hat{H}=-\vec{M}_S\bullet\vec{B}=\frac{e}{\mu}B\hat{S}_z$$

定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H}|\varphi\rangle=E|\varphi\rangle,\qquad \frac{e\hbar B}{2\mu}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}。$$

解为

$$\begin{cases}E_+=\dfrac{e\hbar B}{2\mu},\ c_1=1,\ c_2=0\\ |\varphi_+\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t}\end{cases},\quad 和\quad\begin{cases}E_-=-\dfrac{e\hbar B}{2\mu},\ c_1=0,\ c_2=1\\ |\varphi_-\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t}\end{cases}。$$

一般态： $|\psi\rangle=a|\varphi_+\rangle+b|\varphi_-\rangle,$

由归一化， $a^2+b^2=1$，

取 $a=Cos\dfrac{\alpha}{2},\quad b=Sin\dfrac{\alpha}{2}$，

则一般态： $|\psi\rangle=\begin{pmatrix}Cos\dfrac{\alpha}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t}\\ Sin\dfrac{\alpha}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t}\end{pmatrix}$。

自旋 $\hat{S}_i$ 的平均值： $\langle S_i\rangle=\langle\psi|\hat{S}_i|\psi\rangle$，

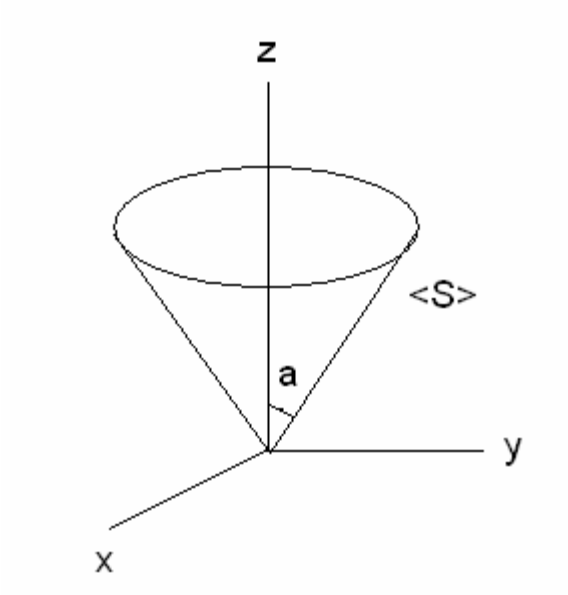
代入矩阵形式，有

$$\langle S_z \rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2}e^{\frac{i}{\hbar}E_+ t} & \sin\frac{\alpha}{2}e^{\frac{i}{\hbar}E_- t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}E_+ t} \\ \sin\frac{\alpha}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}E_- t} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\cos\alpha$$

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} Sin\alpha Cos\frac{e}{\mu}Bt$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} Sin\alpha Sin\frac{e}{\mu}Bt$$

在垂直于磁场方向的频率 $\omega = \frac{e}{\mu}B$，称为 Larmor 频率，在自旋空间的运动形态称为 Larmor 进动。



4.两个角动量耦合

自旋角动量与轨道运动产生的磁场之间的相互作用$V \sim \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$。

由于 $\left(\hat{\vec{L}}+\hat{\vec{S}}\right)^2 = \hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 + 2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$，

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \frac{1}{2}\left[\left(\hat{\vec{L}}+\hat{\vec{S}}\right)^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2\right],$$

要了解$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$耦合，必须考虑两个角动量之和。

先考虑任意两个角动量$\hat{\vec{J}}_1,\ \hat{\vec{J}}_2$的耦合。

$$\left[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{1j}\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_{1k}, \quad \left[\hat{J}_{2i}, \hat{J}_{2j}\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_{2k}, \quad \left[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}\right] = 0$$

$$J_1^2 = j_1(j_1+1)\hbar^2, \quad J_{1z} = m_1\hbar, \qquad m_1 = -j_1, ..., j_1$$

$$J_2^2 = j_2(j_2+1)\hbar^2, \quad J_{2z} = m_2\hbar, \qquad m_2 = -j_2, ..., j_2$$

令 $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$，

容易证明： $\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$

故$\hat{\vec{J}}$仍是一个角动量算符，称为总角动量。

$\hat{\vec{J}}^2$的本征值： $J^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad J_z = m\hbar$。

问题：由于$\hat{\vec{J}}$与$\hat{\vec{J}}_1,\ \hat{\vec{J}}_2$有关，而$\hat{\vec{J}}_1,\ \hat{\vec{J}}_2$对易，可以同时有确定取值，则$j_1,\ j_2, m_1, m_2$的取值怎样约束$j,\ m$的取值？

1）两个表象

$\hat{\vec{J}}_1$与$\hat{\vec{J}}_2$相互对易，故$\hat{\vec{J}}_1^2,\ \hat{J}_{1z},\ \hat{\vec{J}}_2^2,\ \hat{J}_{2z}$有共同本征矢。总的矢量空间是两个独立子空间的直积，构成无耦合表象：

$$\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = \left|j_1 m_1\right\rangle\left|j_2 m_2\right\rangle,$$

$$\hat{\vec{J}}_1^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle, \qquad \hat{J}_{1z}\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = m_1\hbar\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}_2^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle, \qquad \hat{J}_{2z}\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = m_2\hbar\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$$

$$m_1 = -j_1, \cdots, j_1, \quad m_2 = -j_2, \cdots, j_2$$

由于在无耦合表象，

$$\left[\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_{1z}\right]\neq 0,\quad \left[\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_{2z}\right]\neq 0,$$

故 $\hat{\vec{J}}^2$ 不是对角矩阵，不便求解 $\hat{\vec{J}}_1\cdot\hat{\vec{J}}_2=\frac{1}{2}\left[\hat{\vec{J}}^2-\hat{\vec{J}}_1^2-\hat{\vec{J}}_2^2\right]$ 的本征值。

由于

$$\left[\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_z\right]=\left[\hat{\vec{J}}^2,\hat{\vec{J}}_1^2\right]=\left[\hat{\vec{J}}^2,\hat{\vec{J}}_2^2\right]=\left[\hat{J}_z,\hat{\vec{J}}_1^2\right]=\left[\hat{J}_z,\hat{\vec{J}}_2^2\right]=\left[\hat{\vec{J}}_1^2,\hat{\vec{J}}_2^2\right]=0,$$

故 $\hat{\vec{J}}_1^2,\hat{\vec{J}}_2^2,\hat{\vec{J}}^2,\hat{J}_z$ 有共同本征矢 $|j_1j_2jm\rangle$，构成耦合表象：

$$\hat{\vec{J}}_1^2|j_1j_2jm\rangle=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle,\quad \hat{\vec{J}}_2^2|j_1j_2jm\rangle=j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}^2|j_1j_2jm\rangle=j(j+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle,\quad \hat{J}_z|j_1j_2jm\rangle=m\hbar|j_1j_2jm\rangle$$

在耦合表象，$\hat{\vec{J}}^2$，$\hat{J}_z$ 是对角矩阵，本征值就是对角元。

由于已知的是 $\hat{\vec{J}}_1^2,\hat{J}_{1z},\hat{\vec{J}}_2^2,\hat{J}_{2z}$ 的本征值和本征矢，为了用它们来表示总角动量 $\hat{\vec{J}}^2$, $\hat{J}_z$ 的本征值，必须联系两个表象，即进行表象变换。

由无耦合表象的完备性条件

$$\sum_{m_1,m_2}|j_1m_1j_2m_2\rangle\langle j_1m_1j_2m_2|=1,$$

有表象变换：

$$\underbrace{|j_1j_2jm\rangle}_{\text{有耦合表象基矢}}=\sum_{m_1,m_2}|j_1m_1j_2m_2\rangle\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle$$

$$=\sum_{m_1,m_2}\underbrace{\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle}_{\text{表象变换矩阵元，Clebsch-Gordon系数}}\quad\underbrace{|j_1m_1j_2m_2\rangle}_{\text{无耦合表象基矢}}$$

2）耦合表象的本征值 (j,m)

将上式用 $\hat{J}_z$ 作用，

$$\hat{J}_z|j_1j_2jm\rangle=\sum_{m_1,m_2}\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle\left(\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}\right)|j_1m_1j_2m_2\rangle,$$

$$\sum_{m_1,m_2}(m-m_1-m_2)\hbar\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle|j_1m_1j_2m_2\rangle=0$$

在无耦合表象中，基矢 $|j_1m_1j_2m_2\rangle$ 是相互独立的，故上式存立的条件是每个基矢前的系数都必须等于零。即要么 CG 系数=0，要么 $m=m_1+m_2$。我们要求的就是不等于零的 CG 系数，因此取

$m = m_1 + m_2$。

再考虑 j 的取值。设

$$j_{\min} \le j \le j_{\max}\text{，}$$

$$j_{\max} = m_{\max} = (m_1)_{\max} + (m_2)_{\max} = j_1 + j_2\text{。}$$

由无耦合表象维数

$$D = (2j_1+1)(2j_2+1)\text{，}$$

与耦合表象维数

$$D = \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = j_{\max}^2 - j_{\min}^2 + 2j_{\max} + 1$$

必须相等，否则破坏正交性，完备性条件，

$$(2j_1+1)(2j_2+1) = (j_1+j_2)^2 - j^2{}_{\min} + 2(j_1+j_2) + 1\text{，}$$

$$j^2{}_{\min} = (j_1 - j_2)^2\text{，}\quad j_{\min} = |j_1 - j_2|\text{。}$$

故当 j_1, j_2 确定时，总角动量 $\hat{\vec{J}}^2$, $\hat{J}_z$ 的取值：

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2,\quad j = |j_1 - j_2|, \cdots, j_1 + j_2$$

$$J_z = m\hbar,\quad m = m_1 + m_2$$

3）耦合表象的本征态 $|j_1 j_2 jm\rangle$

关键是如何求 CG 系数。不做一般讨论，有专门表可查。

下面以 $\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$ 耦合为例来说明求法。

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}},\quad \hat{\vec{J}}_1 = \hat{\vec{L}},\quad \hat{\vec{J}}_2 = \hat{\vec{S}}\text{，}$$

耦合表象基矢 $\left|l, \frac{1}{2}, j, m_j\right\rangle$，　无耦合表象基矢 $\left|l, m_l, \frac{1}{2}, m_s\right\rangle$。

表象变换：

$$\left|l\,\frac{1}{2}\,jm_j\right\rangle = \sum_{m_l, m_s} C_{m_l, m_s} \left|l, m_l, \frac{1}{2}, m_s\right\rangle$$

$$= \sum_{m_l}\left[A_{m_l}\left|l, m_l, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + B_{m_l}\left|l, m_l, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\right\rangle\right]$$

由于　$m_j = m_l + m_s,\quad m_l = m_j - m_s = \begin{cases} m_j - 1/2, & \text{当} s = 1/2 \\ m_j + 1/2, & \text{当} s = -1/2 \end{cases}$

故 $\left|l\frac{1}{2}jm_j\right\rangle = A\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + B\left|l,m_l+1,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle$

这就是两个表象之间的变换，但 CG 系数 $A,B=?$

由 $\vec{J}^2$ 的本征方程

$$\vec{J}^2\left|l\frac{1}{2}jm_j\right\rangle = j(j+1)\hbar^2\left|l\frac{1}{2}jm_j\right\rangle,$$

代人在无耦合表象的自旋子空间 $\vec{J}^2$ 的矩阵形式

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2+\vec{S}^2+2\vec{L}\bullet\vec{S} = \begin{pmatrix} \hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_z \end{pmatrix},$$

其中 $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ 为轨道角动量上升、下降算符，

以及 $\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$， $\left|l,m_l+1,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle$ 的矩阵形式

$$\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |l,m_l\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \begin{pmatrix}|l,m_l\rangle\\0\end{pmatrix},$$

$$\left|l,m_l+1,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle = |l,m_l+1\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\|l,m_l+1\rangle\end{pmatrix}$$

$\vec{J}^2$ 的本征方程在无耦合表象变成两个方程

$$\begin{cases} A\left[\left(\hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_z\right)-j(j+1)\hbar^2\right]|l,m_l\rangle + B\hbar\hat{L}_-|l,m_l+1\rangle = 0 \\ A\hbar\hat{L}_+|l,m_l\rangle + B\left[\left(\hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_z\right)-j(j+1)\hbar^2\right]|l,m_l+1\rangle = 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} \left\{\left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}+m_l\right)-j(j+1)\right]A+\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)}B\right\}|l,m_l\rangle = 0 \\ \left\{\sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)}A+\left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}-(m_l+1)\right)-j(j+1)\right]B\right\}|l,m_l+1\rangle = 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} \left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}+m_l\right)-j(j+1)\right]A+\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)}B = 0 \\ \sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)}A+\left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}-(m_l+1)\right)-j(j+1)\right]B = 0 \end{cases} \rightarrow A,B$$

j 可能取值： $j=\left|l-\frac{1}{2}\right|$， $l+\frac{1}{2}$ 共两个值。

当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，

$$\frac{A}{B}=\sqrt{\frac{l+m_l+1}{l-m_l}}\,,$$

归一化后： $\underbrace{\left|l\,\frac{1}{2}\,jm_j\right\rangle}_{\text{有耦合表象}}==\underbrace{\sqrt{\frac{l+m_l+1}{2l+1}}}_{CG}\underbrace{\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle}_{\text{无耦合表象}}+\underbrace{\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}}_{CG}\underbrace{\left|l,m_l+1,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle}_{\text{无耦合表象}}$，

同理，当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时，

$$\left|l\,\frac{1}{2}\,jm_j\right\rangle=-\sqrt{\frac{l-m_l}{2l+1}}\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{l-m_l+1}{2l+1}}\left|l,m_l+1,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle。$$

第五章 对称性

对称性是一个体系最重要的性质。前面求解一维 Schroedinger 方程时，我们看到，利用体系相互作用的左右对称性，导致态有确定的宇称，可以大大简化方程的求解。

1.守恒量

若力学量的平均值不随时间变化

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt}=0,$$

则称力学量 F 为守恒量。

由 $\langle F\rangle=\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle$

和 Schrodinger 方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=\hat{H}|\psi\rangle$，

有

$$\begin{aligned}\frac{d\langle F\rangle}{dt}&=\frac{\partial\langle\psi|}{\partial t}\hat{F}|\psi\rangle+\langle\psi|\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{F}\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t}\\&=\left\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{F},\hat{H}]\rangle\end{aligned}$$

若 $\hat{F}$ 不显含时间 t，

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

若 $\hat{F}$ 与 $\hat{H}$ 对易，则 $\hat{F}$ 为守恒量。

例如：

a）对于自由粒子体系，$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}$，动量 $\hat{p}$ 不显含时间 t，且 $[\hat{p},\hat{H}]=0$，有动量守恒；

b）对于一般体系，$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(x)$，$[\hat{p},\hat{H}]\neq0$，动量不守恒；

c）对于中心场体系，$\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(r)=-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{\vec{L}}^2}{2mr^2}+V(r)$，轨道角动量算符 $\hat{\vec{L}}^2$，

$\hat{L}_i$ 均不显含时间 t，且 $[\hat{\vec{L}}^2,\hat{H}]=[\hat{L}_i,\hat{H}]=0$，有轨道角动量及其任意分量守恒；

d）若 $\hat{H}$ 不显含时间 t，$[\hat{H},\hat{H}]=0$，有能量守恒。

故一个力学量是否为守恒量，由体系的性质，即 $\hat{H}$ 的性质来决定。

守恒量的性质：

a）在任意态的平均值与时间无关（定义）；

b）在任意态的取值几率与时间无关

证明：

$\left[\hat{F},\hat{H}\right]=0$，$\hat{F}$，$\hat{H}$ 有共同完备本征矢$|n\rangle$，

$\hat{F}|n\rangle=F_n|n\rangle$，$\hat{H}|n\rangle=E_n|n\rangle$

对于任一态 $|\psi(t)\rangle=\sum_n C_n(t)|n\rangle$，$C_n(t)=\langle n|\psi(t)\rangle$，

$\hat{F}$ 取值为 F_n 的几率为 $|C_n(t)|^2$。

因为 $\frac{d}{dt}C_n(t)=\langle n|\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\frac{1}{i\hbar}\langle n|\hat{H}|\psi(t)\rangle=\frac{E_n}{i\hbar}\langle n|\psi(t)\rangle=\frac{E_n}{i\hbar}C_n(t)$，

故 $C_n(t)=C_n(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$，

$|C_n(t)|^2=|C_n(0)|^2$ 与时间无关。

推论：

a）若体系初始时处于守恒量的本征态，则恒处于该本征态；

b）若体系初始时不处于守恒量的本征态，则恒不处于该守恒量的本征态；

c）量子力学中习惯用描述力学量本征值的量子数来标志状态，例如中心场中的状态$|nlm\rangle$用能量，角动量，角动量分量的量子数描述。但非守恒量的量子数不适合描述状态，因为即使初始状态是这些力学量的本征态，可用这些量子数来描述，但演化以后的状态不再是这些力学量的本征态，不能再用这些量子数来描述。只有守恒量的量子数才是描述状态的好量子数：当体系初始时处于守恒量的本征态，则恒处于该本征态。

注意两个概念：

守恒量： 守恒量在任意态中的平均值及取值几率不随时间变化

定态： 而任意力学量在定态中的平均值及取值几率不随时间变化。

2.对称性与守恒量

定义变换 $\hat{S}$， $|\psi\rangle\to|\psi'\rangle=\hat{S}|\psi\rangle$，

变换前态$|\psi\rangle$ 满足 Schroedinger 方程： $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=\hat{H}|\psi\rangle$。

由左作用不含时间t的变换 $\hat{S}$ ：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}|\psi\rangle=\hat{S}\hat{H}|\psi\rangle=\hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}\hat{S}|\psi\rangle,$$

变换后态$|\psi'\rangle$仍满足 Schroedinger 方程： $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'\rangle=\hat{H}'|\psi'\rangle$， $\hat{H}'=\hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}$。

若$\hat{H}$在变换前后保持不变： $\hat{H}'=\hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}=\hat{H}$， $\hat{S}\hat{H}=\hat{H}\hat{S}$，

即 $\left[\hat{S},\hat{H}\right]=0$，

则$|\psi'\rangle$与$|\psi\rangle$满足相同的 Schroedinger 方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'\rangle=\hat{H}|\psi'\rangle$$

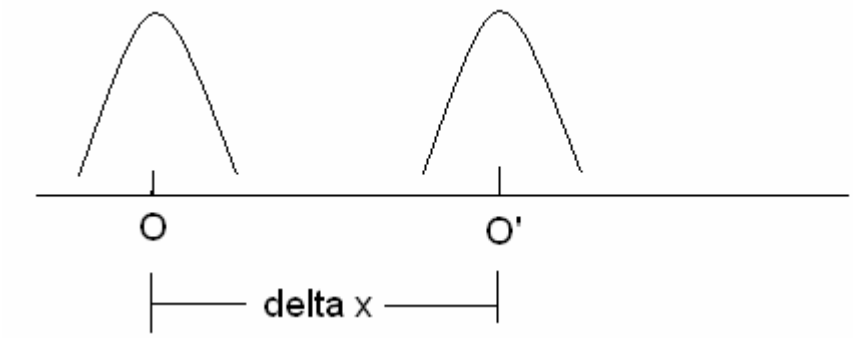
称体系在变换$\hat{S}$下具有不变性，或对称性。

对称性$\left[\hat{S},\hat{H}\right]=0$意味着：若$\hat{S}=\hat{S}^{+}$，$\hat{S}$为力学量，是守恒量；若$\hat{S}\neq\hat{S}^{+}$，但$\hat{S}$由某一力学量$\hat{F}=\hat{F}^{+}$生成，$\hat{S}(\hat{F})$，若$\left[\hat{S},\hat{H}\right]=0$可导致$\left[\hat{F},\hat{H}\right]=0$，$F$为守恒量。

对称性$\rightarrow$守恒量

1）空间平移不变性与动量守恒

$\vec{r}\rightarrow\vec{r}'=\vec{r}+\delta\vec{r}$， $\psi(\vec{r})\rightarrow\psi'(\vec{r})=\hat{S}\psi(\vec{r})$



平移前的坐标系O： $\psi(x)$， $\psi(x')$

平移后的坐标系O'： $\psi'(x)$， $\psi'(x')$

$\because\psi(\vec{r})=\psi'(\vec{r}')=\hat{S}\psi(\vec{r}')=\hat{S}\psi(\vec{r}+\delta\vec{r})$

$\therefore\hat{S}\psi(\vec{r})=\psi(\vec{r}-\delta\vec{r})=\psi(\vec{r})-\delta\vec{r}\bullet\vec{\nabla}\psi(\vec{r})+\frac{1}{2}(\delta\vec{r}\bullet\vec{\nabla})^{2}\psi(\vec{r})+\cdots=e^{-\frac{i}{\hbar}\delta\vec{r}\bullet\hat{\vec{p}}}\psi(\vec{r})$，

空间平移算符

$$\hat{S}=e^{-\frac{i}{\hbar}\delta\vec{r}\bullet\hat{\vec{p}}},\qquad(\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla)$$

由动量算符$\hat{\vec{p}}$生成。

若体系具有空间平移不变性，$\left[\hat{S},\hat{H}\right]=0$，则$\left[\hat{p},\hat{H}\right]=0$，动量守恒。

2）时间平移不变性与能量守恒

$$t\to t'=t+\delta t\ ,\ \ \psi(t)\to\psi'(t)=\hat{S}\psi(t)$$

$$\because \psi(t)=\psi'(t')=\hat{S}\psi(t')=\hat{S}\psi(t+\delta t)\ ,$$

$$\therefore \hat{S}\psi(t)=\psi(t-\delta t)=e^{-\delta t\frac{\partial}{\partial t}}\psi(t)=e^{\frac{i}{\hbar}\delta t\hat{H}}\psi(t)$$

时间平移算符

$$\hat{S}=e^{\frac{i}{\hbar}\delta t\hat{H}},\qquad (i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi)$$

由$\hat{H}$生成。

若体系具有时间平移不变性，$\left[\hat{S},\hat{H}\right]=0$，则$\left[\hat{H},\hat{H}\right]=0$，能量守恒。

3）空间旋转不变性与角动量守恒（略）

4）空间反演不变性与宇称守恒

$$\vec{r}\to\vec{r}'=-\vec{r}\ ,\qquad \psi(\vec{r})\to\psi'(\vec{r})=\hat{I}\psi(\vec{r})$$

$$\because \psi(\vec{r})=\psi'(\vec{r}')=\hat{I}\psi(\vec{r}')=\hat{I}\psi(-\vec{r})\ ,$$

$$\therefore \hat{I}\psi(\vec{r})=\psi(-\vec{r})。$$

对于任意态$\psi(\vec{r})$和$\varphi(\vec{r})$，有

$$\int d^3\vec{r}\psi^*(\vec{r})\left(\hat{I}\varphi(\vec{r})\right)=\int d^3\vec{r}\psi^*(\vec{r})\varphi(-\vec{r})=\int d^3\vec{r}\psi^*(-\vec{r})\varphi(\vec{r})=\int d^3\vec{r}\left(\hat{I}\psi(\vec{r})\right)^*\varphi(\vec{r})\ ,$$

所以$\hat{I}$为厄米算符，表示一力学量，称为宇称。

由 $\hat{I}\psi(\vec{r})=\psi(-\vec{r})$，$\hat{I}^2\psi(\vec{r})=\hat{I}\psi(-\vec{r})=\psi(\vec{r})$，

$\hat{I}^2$的本征值为 1，宇称算符$\hat{I}$的本征值为 1 和 -1，

本征态为 $\psi_s(\vec{r})=\psi_s(-\vec{r})$ 和 $\psi_a(\vec{r})=-\psi_a(-\vec{r})$，

本征方程为 $\hat{I}\psi_s(\vec{r})=\psi_s(\vec{r})$ 和 $\hat{I}\psi_a(\vec{r})=-\psi_a(\vec{r})$。

若体系具有空间反演不变性，$\left[\hat{I},\hat{H}\right]=0$，则

a）宇称守恒；

b）宇称$\hat{I}$与$\hat{H}$有共同本征态。

例如：$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$，若$V(-\vec{r})=V(\vec{r})$，有$\hat{I}\hat{H}\hat{I}^{-1}=\hat{H}$，故宇称守恒，宇称与$\hat{H}$有共同本征态。对于一维束缚态问题，无简并，故$\hat{H}$的所有本征态都是$\hat{I}$的本征态。

例题：

$$\hat{\vec{L}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}\ ,\quad \hat{\vec{p}}=-i\hbar\vec{\nabla}\ ,$$

$$\hat{I}\hat{\vec{L}}\hat{I}^{-1}=\hat{I}\vec{r}\hat{I}^{-1}\times\hat{I}\hat{\vec{p}}\hat{I}^{-1}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}=\hat{\vec{L}}\ ,\quad \left[\hat{I},\hat{\vec{L}}\right]=0\ ,\quad \left[\hat{I},\hat{\vec{L}}^2\right]=0\ ,$$

故$\hat{I}$与$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_z$有共同本征态。

问题：共同本征态＝？

$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_z$的共同本征态是球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，

$$\because Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}\ ,$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{1}{2^l l!}\left(1-\cos^2\theta\right)^{|m|/2}\left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l+|m|}\left(\cos^2\theta-1\right)^l$$

在$\hat{I}$变换$\vec{r}\to-\vec{r}$下，

$$r\to r\ ,\quad \theta\to\pi-\theta\ ,\quad \varphi\to\pi+\varphi\ ,\quad \cos\theta\to-\cos\theta\ ,$$

$$\therefore P_l^{|m|}(\cos\theta)\to(-1)^{l+|m|}P_l^{|m|}(\cos\theta)\ ,\quad e^{im\varphi}\to(-1)^m e^{im\varphi}=(-1)^{|m|}e^{im\varphi}\ ,$$

故

$$\hat{I}Y_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^{l+2|m|}Y_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi)\ ,$$

$\hat{I}$与$\hat{\vec{L}}^2$，$\hat{L}_z$的共同本征态就是球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，$\hat{I}$的本征值为$I=(-1)^l$。

问题：为什么在经典力学中无宇称这一力学量？

回答：在经典力学中无突变，不能从$\vec{r}$突变到$-\vec{r}$。

3.全同粒子对称性

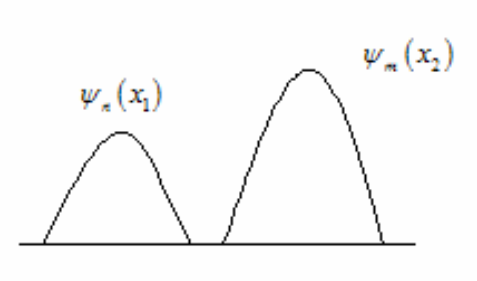
全同粒子：内禀性质（质量，电荷，自旋等）完全相同的粒子。由于经典力学中物理量的连续性，两粒子的性质可以无限接近，但不会全同，总是可以区分的。故在经典力学中无全同粒子的概念。量子力学中物理量的取值可以是分离值，要么完全相同，要么完全不同。因此具有全同粒子的问题。

那么怎么区分全同粒子呢？

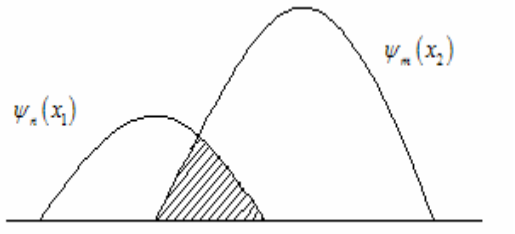
1）全同性原理

在经典力学中即使有“全同”粒子，可以通过轨道区分“全同”粒子。但在量子力学中，无轨道，状态用波函数描述。

设单粒子状态为$\psi_n(x)$



两全同粒子的波函数不重叠时，可区分全同粒子



若在重叠区内发现一个粒子，不能区分它是第一个还是第二个粒子，即波函数重叠时不可区分全同粒子。

交换两个粒子位置时，即将$\{\psi_n(x_1),\psi_m(x_2)\}\to\{\psi_n(x_2),\psi_m(x_1)\}$时，发现粒子的几率分布相同，即状态不改变。

故　　$\{\psi_n(x_1),\psi_m(x_2)\}$与$\{\psi_n(x_2),\psi_m(x_1)\}$描述的是同一状态。

全同性原理：交换两个全同粒子不改变体系的状态。

问题：这一原理对态有有什么限制呢？

2）波函数的交换对称性

对于包含 N 个粒子的体系，态

$$\left|...i...j...\right\rangle,$$

定义交换算符 $\hat{P}_{ij}$ ：

$$\hat{P}_{ij}\left|...i...j...\right\rangle=\left|...j...i...\right\rangle=\lambda\left|...i...j...\right\rangle,$$

第二个等式用到了全同性原理。

因为

$$\hat{P}_{ij}^{2}\left|...i...j...\right\rangle=\hat{P}_{ij}\left|...j...i...\right\rangle=\left|...i...j...\right\rangle,$$

所以 $\hat{P}_{ij}^{2}$ 的本征值为 1， $\hat{P}_{ij}$ 的本征值 $\lambda=\pm1$。

即

$$\hat{P}_{ij}\left|...i...j...\right\rangle=\pm\left|...i...j...\right\rangle。$$

交换对称性：全同粒子体系的波函数在交换任意两个粒子时必须是对称或者是反对称的。

问题：全同粒子体系的波函数可不可以一会儿处于对称态，一会儿处于反对称态呢？

由于

$$\left\langle .i...j.\right|\left(\hat{P}_{ij}\left|.i...j.\right\rangle\right)=\lambda\left\langle .i...j.\right|\left.i...j.\right\rangle=\left(\left\langle .i...j.\right|\hat{P}_{ij}\right)\left|.i...j.\right\rangle,$$

故 $\hat{P}_{ij}$ 是一力学量算符。

若体系的 $\hat{H}$ 满足交换对称性，

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\left(\cdots i\cdots j...\right)\hat{P}_{ij}^{-1}=\hat{H}\left(\cdots j\cdots i\cdots\right)=\hat{H}\left(\cdots i\cdots j\cdots\right),$$

即 $$\left[\hat{P}_{ij},\hat{H}\right]=0,$$

则 $\hat{P}_{ij}$ 是守恒力学量。若体系在初始时处于 $\hat{P}_{ij}$ 的某个本征态（对称态或者反对称态），则恒处于该本征态。即全同粒子体系波函数的对称性不随时间改变。

实验表明，交换对称性由自旋决定：对于玻色子（自旋为整数的粒子）组成的全同粒子系统，状态是交换对称的，对于费米子（自旋为半整数的粒子）组成的全同粒子系统，状态是交换反对称的。

问题：全同粒子系统的状态一方面要满足交换对称性，另一方面要满足 Schroedinger 方程，怎样构造满足二者的态？

3）两全同粒子的态

设　　$\hat{H}(1,2)\psi(1,2)=E\psi(1,2)$，

则　　$\hat{H}(2,1)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$，

若体系的$\hat{H}$满足交换对称性，$\hat{H}(1,2)=\hat{H}(2,1)$，

有　　$\hat{H}(1,2)\psi(2,1)=E\psi(2,1)$。

所以，$\psi(1,2)$与$\psi(2,1)$都是属于$\hat{H}$的同一本征值E的本征态。

若$\psi(1,2)$不满足交换对称性，即$\psi(2,1)\neq\pm\psi(1,2)$，可以构造对称波函数：

玻色子系统：$\psi_{+}(1,2)=\psi(1,2)+\psi(2,1)$，

费米子系统：$\psi_{-}(1,2)=\psi(1,2)-\psi(2,1)$。

它们仍然是系统$\hat{H}$的属于本征值E的本征态：

$\hat{H}\psi_{\pm}(1,2)=E\psi_{\pm}(1,2)$。

例如：若不考虑两粒子的相互作用

$\hat{H}(1,2)=\hat{H}_0(1)+\hat{H}_0(2)$，

设　　$\hat{H}_0\varphi_n(i)=\varepsilon_n\varphi_n(i),\qquad i=1,2$

则　　$\hat{H}\psi(1,2)=E\psi(1,2)$

的解为　　$\begin{cases}E=\varepsilon_n+\varepsilon_m\\ \psi(1,2)=\varphi_n(1)\varphi_m(2)\end{cases}$，

$\psi(1,2)$一般不满足交换对称性。为达到交换对称性要求，我们如下构造态函数：

玻色子系统：$\psi_{+}(1,2)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_n(1)\varphi_m(2)+\varphi_n(2)\varphi_m(1)\right], & n\neq m\\ \varphi_n(1)\varphi_m(2) & n=m\end{cases}$

费米子系统：$\psi_{-}(1,2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_n(1)\varphi_m(2)-\varphi_n(2)\varphi_m(1)\right]=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_n(1) & \varphi_n(2)\\ \varphi_m(1) & \varphi_m(2)\end{vmatrix}$。

对于费米子系统，若两粒子处于同一状态（具有相同量子数）时，$n=m$，$\psi_{-}(1,2)=0,\ \rightarrow$ *Pauli* **不相容原理：两个全同费米子不能处于同一状态。**

以上关于波函数对称性的讨论，可推广到个全同粒子体系 $\rightarrow$ 二次量子化，量子场论

4）全同性原理的观察效应

例 1：两个全同自由粒子的空间波函数

a）不考虑交换对称性：

$$\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\varphi(\vec{k}_1,\vec{r}_1)\varphi(\vec{k}_2,\vec{r}_2)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^3}e^{i\left(\vec{k}_1\bullet\vec{r}_1+\vec{k}_2\bullet\vec{r}_2\right)},$$

引入质心坐标：$\vec{R}=\frac{1}{2}\left(\vec{r}_1+\vec{r}_2\right)$，　相对坐标：$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}$，

总动量：$\vec{K}=\vec{k}_1+\vec{k}_2$，　　相对动量：$\vec{k}=\frac{1}{2}\left(\vec{k}_1-\vec{k}_2\right)$，

波函数为　$\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^3}e^{i\vec{K}\bullet\vec{R}}e^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}$。

在以一个粒子为中心，半径为 r 的球壳内找到另一个粒子的几率为

$$P\left(\mathrm{r}\right)=\int\left|\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)\right|^2d^3\vec{R}r^2d\Omega=Ar^2。$$

b）对称波函数

$$\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\neq\pm\psi\left(\vec{r}_2,\vec{r}_1\right)$$

$$\psi_+\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)+\psi\left(\vec{r}_2,\vec{r}_1\right)\right),$$

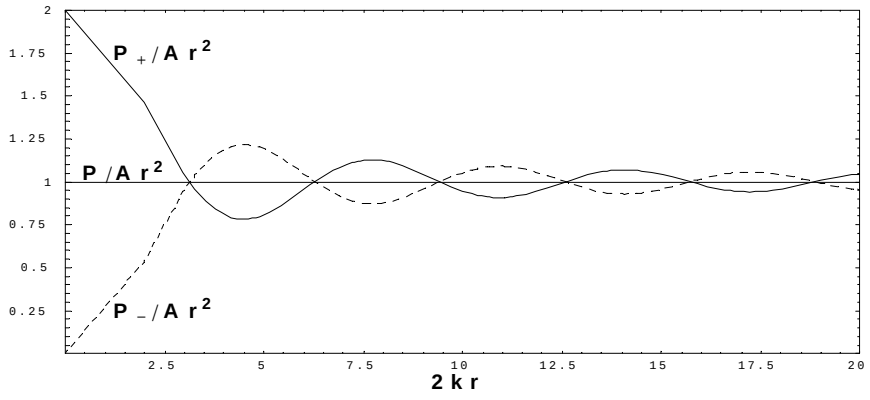
$$\psi_+\left(\vec{R},\vec{r}\right)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^3}e^{i\vec{K}\bullet\vec{R}}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}+e^{-i\vec{k}\bullet\vec{r}}\right)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^3}e^{i\vec{K}\bullet\vec{R}}\sqrt{2}\cos\left(\vec{k}\bullet\vec{r}\right),$$

$$P_+\left(\mathrm{r}\right)=\int\left|\psi_+\left(\vec{R},\vec{r}\right)\right|^2d^3\vec{R}r^2d\Omega=Ar^2\left(1+\frac{\sin 2kr}{2kr}\right)$$

c）反对称波函数

$$\psi_-\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)-\psi\left(\vec{r}_2,\vec{r}_1\right)\right),$$

$$\psi_-\left(\vec{R},\vec{r}\right)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^3}e^{i\vec{K}\bullet\vec{R}}\sqrt{2}i\sin\left(\vec{k}\bullet\vec{r}\right),\qquad P_-\left(\mathrm{r}\right)=Ar^2\left(1-\frac{\sin 2kr}{2kr}\right)$$



说明：对称空间波函数 $\rightarrow$ 两粒子靠近的几率大，

反对称空间波函数 $\rightarrow$ 两粒子靠近的几率小，

似乎在全同粒子间存在一种作用力，对于全同玻色子，是吸引力，费米子是排斥力。这种力称为交换力，它不是一种真正意义上的力，无施力者，在 $r \to \infty$ 时，交换力消失。

例 2：两粒子体系的力学量平均值

设力学量 $\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)$，

不考虑交换对称性，$\langle F \rangle = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$ ；

考虑交换对称性，$\langle F \rangle_{\pm} = \int \psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$

$$= \frac{1}{2}\int [\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

$$\pm\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \pm \psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

$$= \langle F \rangle \pm \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{F}\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right)\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

$$\neq \langle F \rangle$$

4.两全同费米子体系的自旋波函数

总波函数 $\psi\left(\vec{r}_1, s_{1z}; \vec{r}_2, s_{2z}\right)$。

若忽略 $\hat{\vec{L}} \bullet \hat{\vec{S}}$ 耦合，则

$$\psi\left(\vec{r}_1, s_{1z}; \vec{r}_2, s_{2z}\right) = \psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) \chi\left(s_{1z}, s_{2z}\right)$$

(总的 Hilbert 空间是位形空间和自旋空间的直积)

总波函数交换反对称性要求：

a) 空间对称 $\psi_+\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right)$，自旋反对称 $\chi_-\left(s_{1z}, s_{2z}\right)$，

或 b) 空间反对称 $\psi_-\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right)$，自旋对称 $\chi_+\left(s_{1z}, s_{2z}\right)$。

若忽略 $\hat{\vec{S}}_1 \bullet \hat{\vec{S}}_2$ 耦合，总自旋波函数是单费米子自旋算符 $\hat{S}_z$ 的本征态的直积

$$\chi\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \chi\left(s_{1z}\right) \chi\left(s_{2z}\right)。$$

因为单费米子的 $\hat{S}_z$ 只有两个本征态

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}，\ \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}，$$

所以两个费米子体系有 4 个独立的自旋波函数：

$$\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)，\quad \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)，\quad \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)，\quad \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)，$$

可以构成 4 个独立的对称或反对称自旋态：

$$\chi_+^1\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2)，$$

$$\chi_+^2\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2)\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\right)，$$

$$\chi_+^3\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2)，$$

$$\chi_-\left(s_{1z}, s_{2z}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2)\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\right)。$$

但这 4 个自旋态是否是总自旋角动量

$$\hat{\vec{S}}^2 = \left(\hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2\right)^2 = \hat{\vec{S}}_1^2 + \hat{\vec{S}}_2^2 + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + 2\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$$

和 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$

的本征态呢？

本征值：

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad S_z = m\hbar, \quad s = 0,1, \quad m = -s,...s$$
$$S^2 = 2\hbar^2, \quad S_z = \hbar,\ 0,\ -\hbar$$
$$S^2 = 0, \quad S_z = 0$$

因为两自旋子空间相互独立，有

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_+^1 = \left(\hat{\vec{S}}_1^2\chi_{\frac{1}{2}}(1)\right)\chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(1)\left(\hat{\vec{S}}_2^2\chi_{\frac{1}{2}}(2)\right) + 2\left(\hat{S}_{1x}\chi_{\frac{1}{2}}(1)\right)\left(\hat{S}_{2x}\chi_{\frac{1}{2}}(2)\right) + 2\left(\hat{S}_{1y}\chi_{\frac{1}{2}}(1)\right)\left(\hat{S}_{2y}\chi_{\frac{1}{2}}(2)\right) + 2\left(\hat{S}_{1z}\chi_{\frac{1}{2}}(1)\right)\left(\hat{S}_{2z}\chi_{\frac{1}{2}}(2)\right)$$

$$\hat{S}_z\chi_+^1 = \left(\hat{S}_{1z}\chi_{\frac{1}{2}}(1)\right)\chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(1)\left(\hat{S}_{2z}\chi_{\frac{1}{2}}(2)\right)$$

$$\because \quad \hat{\vec{S}}_1^2 = \hat{\vec{S}}_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_{1x} = \hat{S}_{2x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{1y} = \hat{S}_{2y} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_{1z} = \hat{S}_{2z} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$$\therefore \quad \hat{\vec{S}}^2\chi_+^1 = 2\hbar^2\chi_+^1, \quad \hat{S}_z\chi_+^1 = \hbar\chi_+^1,$$

同理可证明

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_+^2 = 2\hbar^2\chi_+^2, \quad \hat{S}_z\chi_+^2 = 0,$$

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_+^3 = 2\hbar^2\chi_+^3, \quad \hat{S}_z\chi_+^3 = -\hbar\chi_+^3$$

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_- = 0, \qquad \hat{S}_z\chi_- = 0。$$

故 χ_+，χ_- 都是 $\hat{\vec{S}}^2$，$\hat{S}_z$ 的本征态：

本征值		本征态	
$\vec{S}^2 = 2\hbar^2$，$S = 1,$	$S_z = \begin{cases}\hbar\\ 0\\ -\hbar\end{cases}$，	χ_+^1 χ_+^2 χ_+^3	对称三重态；
$\vec{S}^2 = 0$，	$S = 0,\ S_z = 0$，	χ_-	反对称单态。

问题：两全同费米子体系的自旋波函数是否一定是上述 4 个态之一呢？

回答：若体系取反对称自旋态，必为 χ_-；若取对称自旋态，可以是 χ_+^1，χ_+^2，χ_+^3 的线形组合，不再是自旋的本征态。

以上分别考虑了空间波函数和自旋波函数的对称性，以下考虑实际的全同粒子体系。

5.原子态

1）氦原子态

设含有 Z 个电子的原子的哈密顿量为

$$\hat{H}=\sum_{j=1}^{z}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\bar{\nabla}_j^{\,2}-\frac{Ze^2}{r_j}\right)+\frac{1}{2}\sum_{j,k=1\ (j\neq k)}^{z}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_j-\vec{r}_k\right|},$$

第一项是电子动能，第二项是电子－原子核相互作用，第三项是两电子之间相互作用，忽略了三体以上相互作用。在第三项中，两电子的相互作用在求和中进行了两次，故有因子 1/2。

由于没考虑 $\hat{\vec{L}}\bullet\hat{\vec{S}}$ 耦合，原子态为

$$\psi\left(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_z\right)\chi\left(s_{1z},...,s_{zz}\right)。$$

对于氦原子，$z=2$，对称或反对称的自旋态上面已给出。若不考虑两电子之间相互作用，空间波函数为

$$\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\psi_{nlm}\left(\vec{r}_1\right)\psi_{n'l'm'}\left(\vec{r}_2\right)，\quad E=\varepsilon_n+\varepsilon_{n'}，\ \varepsilon_n=-\frac{m\left(Ze^2\right)^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}。$$

对于基态，$n=n'=1,l=l'=m=m'=0,$ 对称的空间波函数

$$\psi_+\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\psi_{100}\left(\vec{r}_1\right)\psi_{100}\left(\vec{r}_2\right)=\frac{8}{\pi a^3}e^{-2(r_1+r_2)/a}，\qquad E=-109\ \text{eV}，$$

无反对称的空间波函数。

总的波函数为

$$\psi_+\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\chi\left(s_{1z},s_{2z}\right)。$$

由于两电子相互作用势 $\frac{e^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}>0$ ，实际的基态能量要大于 $-109\ eV$。这时需要用微扰方法来求解基态能。

如果不是基态，必须考虑空间波函数的对称和反对称结构。

2）原子的角动量

系统的行为由价电子决定，可以看成是由全同价电子构成的体系。

考虑有 2 个价电子的原子。

自旋角动量：

	$\hat{\vec{S}}_1$	$\hat{\vec{S}}_2$	$\hat{\vec{S}}=\hat{\vec{S}}_1+\hat{\vec{S}}_2$
量子数	$s_1=\frac{1}{2}$	$s_2=\frac{1}{2}$	$S=0,1$

轨道角动量：

$$\hat{\vec{L}}_1 \qquad \hat{\vec{L}}_2 \qquad \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{L}}_1 + \hat{\vec{L}}_2$$

量子数 $l_1 = l \qquad l_2 = l \qquad L = |l_1 - l_2|, \cdots, l_1 + l_2 = 0, \cdots, 2l$

总角动量 ： $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$，

量子数 $j = |L - S|, \cdots, L + S = \begin{cases} L & S = 0 \\ L-1, L, L+1 & S = 1 \end{cases}$。

问题：交换对称性对于 L 和 S 的取值有无限制？

总的波函数应该是反对称的。

空间波函数可分成质心与相对两部分。

质心部分 $\Phi(\vec{R})$， $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$，交换两个电子时， $\vec{R} \to \vec{R}$，是交换对称的，

相对部分 $\Psi(\vec{r}) = R_{NL}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi)$，交换两个电子时， $\vec{r} \to -\vec{r}$，故交换算符等价于宇称算符，

$\hat{P}_{12} \Leftrightarrow \hat{I}$，由上一节的结果，

$$\hat{P}_{12} Y_{LM}(\theta, \varphi) = (-1)^L Y_{LM}(\theta, \varphi)。$$

故 L 为偶数时，空间波函数是对称的； L 为奇数时，空间波函数是反对称的。

考虑总波函数的反对称要求：

空间对称，自旋反对称，此时 L 为偶数， $S = 0$ ；

或空间反对称，自旋对称，此时 L 为奇数， $S = 1$。

不论何种情形，都有 $L + S$ 为偶数。表明受波函数交换对称性的限制， L 和 S 不能任意组合。

6.Pauli 效应导致的压强

固体中的电子可近似看成是自由电子气。

设固体的范围为

$$0 < x < L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$$

对于每个电子：

固体内： $-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi = E\psi$

固体外： $\psi = 0$

分离变量： $\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$

$$= (A_x \sin k_x x + B_x \cos k_x x)(A_y \sin k_y y + B_y \cos k_y y)(A_z \sin k_z z + B_z \cos k_z z)$$

$$k_x=\frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar}，\quad k_y=\frac{\sqrt{2mE_y}}{\hbar}，\quad k_z=\frac{\sqrt{2mE_z}}{\hbar}，$$

$E=E_x+E_y+E_z$，E_x，E_y，E_z 为分离变量常数。

由连续性条件：

$$\psi(0,y,z)=\psi(L_x,y,z)=0，\ \psi(x,0,z)=\psi(x,L_y,z)=0，\ \psi(x,y,0)=\psi(x,y,L_z)=0，$$

单电子空间态函数

$$\psi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=\sqrt{8/V}\sin k_xx\sin k_yy\sin k_zz，$$

$$k_x=\frac{n_x\pi}{L_x}，\quad k_y=\frac{n_y\pi}{L_y}，\quad k_z=\frac{n_z\pi}{L_z}，\quad n_x,n_y,n_z=1,2,3\cdots，$$

$V=L_xL_yL_z$ 是固体体积，

单电子能量

$$E_{n_xn_yn_z}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)=\frac{\hbar^2}{2m}k^2。$$

每个单电子态，即确定 k_x，k_y，k_z，在动量空间的体积为

$$\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z=\frac{\pi^3}{L_xL_yL_z}=\frac{\pi^3}{V}。$$

设固体中有 N 个原子，Nq 个电子。每个确定电子动量态最多只能有 2 个电子（一个自旋为 $\frac{1}{2}$，一个自旋为 $-\frac{1}{2}$），则 Nq 个电子至少占据 $Nq/2$ 个电子动量态。基态所占据的电子动量空间体积为

$$\frac{1}{8}\left(\frac{4\pi}{3}k_F^3\right)=\frac{Nq}{2}\left(\frac{\pi^3}{V}\right)，$$

其中 k_F 为费米动量，即电子最大动量，1/8 是考虑了动量空间中 $k_x>0$，$k_y>0$，$k_z>0$ 的限制。故电子在坐标空间的数密度

$$n=\frac{Nq}{V}=\frac{k_F^3}{3\pi^2}。$$

由于动量为 k 厚度为 dk 的球壳内对应的电子态数为

$$2\frac{\frac{1}{8}\left(4\pi k^2\right)dk}{\pi^3/V}=\frac{V}{\pi^2}k^2dk，$$

基态的总能量为

$$E=\int_0^{k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\frac{V}{\pi^2}k^2dk=\frac{\hbar^2k_F^5V}{10\pi^2m},$$

能量密度

$$\varepsilon=\frac{E}{V}=\frac{\hbar^2k_F^5}{10\pi^2m},$$

由热力学关系

$$\varepsilon=-P+\mu_F n,$$

化学势 μ_F 就是单电子的最高能量

$$\mu_F=E_F=\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2,$$

故基态的压强为

$$P=\frac{2}{3}\varepsilon。$$

注意：这个压强不是由于电子间的相互作用引起的，也不是由于热运动引起的，而完全是由于全同粒子效应，即 Pauli 不相容原理引起的，是量子效应。