《量子力学 I》知识梳理

第〇章　绪论

本章为知识背景，详细内容见原子物理前三章。

一、量子物理的发端：黑体辐射

1、黑体的概念：最好的吸收体与辐射体，吸收一切外来辐射，并在热平衡时以相同强度向外辐射电磁波。
2、黑体辐射的对称性：无论黑体形状如何，辐射总是各向同性。
3、黑体辐射能谱公式
（1）辐射态密度：正比于ν^2。
（2）Wien 公式：$\rho_T(\nu)=C\nu^3 e^{-\frac{\alpha\nu}{kT}}$

物理意义：模式数正比于ν^2，单频电磁波能量正比于ν，以及玻尔兹曼分布$e^{-\frac{\alpha\nu}{kT}}$。

（3）Rayleigh-Jeans 公式：$\rho_T(\nu)=\dfrac{8\pi\nu^2}{c^3}kT$

物理意义：能量均分，每个模式的平均能量均为$\dfrac{1}{2}kT$。

（4）公式与实验的符合情况：Wien 公式高频下符合，R-J 公式低频下符合；R-J 公式在高频发散（紫外灾难）。

两个公式对模式数并无异议，关键在于对平均能量的计算；认为每个模式的能量都是$\dfrac{1}{2}kT$显然是不可能正确的。

（5）Planck 公式：$\rho_T(\nu)\propto\dfrac{\nu^3}{e^{\frac{\alpha\nu}{kT}}-1}$。

最初 Planck 通过插值得到该公式。回头思考，得到其物理意义：电磁波能量量子化。频率为ν的电磁波，能量$\varepsilon=nh\nu$。平均能量通过玻尔兹曼分布得到。

$$\frac{h\nu^3}{e^{\frac{\alpha\nu}{kT}}-1}=\frac{\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu e^{\frac{-nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{\frac{-nh\nu}{kT}}}\nu^2$$

电磁场强度在电磁波情形下只可取分立值。
★局限性：只认识到电磁波能量的不连续，但没有改变对电磁波本质的认识。

二、量子物理为人所接受：光电效应

1、光电效应的奇特现象：阴极板有截止频率，在该频率以下，入射光再大也打不出光电子。（电流与ν有关，而不是与 n 有关）
2、爱因斯坦的粒子说：光能量是量子化的，传递过程也是量子化，因此光应该是一种粒子——光子。
3、证明光的粒子性：康普顿散射，说明光子有动量与动能。

4、光子所满足的关系：$E=h\nu=\hbar\omega$，$\vec{p}=\hbar\vec{k}=\frac{h}{\lambda}\hat{k}=\frac{E}{c}\hat{k}$。

三、光量子与原子结构

1、由巴尔末凑出的氢光谱经验公式：波数$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)$。

这只是氢光谱中落在可见光范围内的部分，称为巴耳末系。

2、玻尔原子模型：辐射前后能量差是量子化的，所以原子本身就是量子化的。

（1）能量量子化：$E_n=\frac{E_1}{n^2}$，$E_m-E_n=\frac{hc}{\lambda}=hcR\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right)$。（预测分立光谱）

（2）角动量量子化：$mvr=n\hbar$。

四、波粒二象性

1、体现实物粒子波动性的实验：电子的干涉与衍射。

2、德布罗意所提出的物质波假设：物质既具有粒子性也具有波动性，在有些时候体现粒子性，有些时候体现波动性。

3、对玻尔公式的改写：$mvr=n\hbar\Rightarrow 2\pi r=\frac{nh}{mv}=n\frac{h}{p}\equiv n\lambda$。

角动量量子化等价于驻波条件。

4、物质波公式：$E=h\nu=\hbar\omega$，$\vec{p}=\hbar\vec{k}=\frac{h}{\lambda}\hat{k}$。

注意，$p=\frac{E}{c}$只对光子（极端相对论粒子）适用，因为对实物粒子不适用$c=\lambda\nu$。

首先，实物粒子不可能达到光速；其次，物质波不是普通的波动，很难对物质波定义波速。能量-频率关系与动量-波长关系只能分开来。

第一章 波函数

一、一维薛定谔方程与波函数的引入

1、一维薛定谔方程：假设波函数具有形式$\psi(x,t)=Ae^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}=Ae^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x-Et)}$。对时间和位置求导，得到$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\psi$，$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi$。根据$E=\frac{p^2}{2m}+V$得到：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{1}{\psi}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{1}{\psi}+V\Rightarrow\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi}$$

这就是一维薛定谔方程。

注：（1）薛定谔方程不是严格导出的，是先知道波动形式后知道波动方程。它是公理而不是定理，不能从更基本的定律导出。

（2）上述方程用$\frac{p^2}{2m}$表示动能，因此是非相对论的，对光子等粒子不适用。

（3）由于物质波的意义不明，尚不存在波速的概念，因此不宜对时间和空间都求两次导得到经典波动方程的形式。我们在此必须另选 $E=\frac{p^2}{2m}+V$ 这条约束关系得到新的波动方程。也正是由于时间与空间的导数不同阶，方程中出现虚数 i，所以波函数必须写成复数形式，投影到实轴是无意义的。（也可以认为方程不齐次所以不可以直接对复数解取实部）

2、玻恩统计诠释：光是振荡的电磁场，其模方表征光在某处的强度，等价于光子出现在该处的概率密度；波函数也是振荡的一种“场”，其模方也应该表征概率密度，即粒子某时出现在某处的概率密度。

★不能说粒子像蛋黄一样被打散到整个空间。实际上粒子总是完整的，只是观测时它可能作为一个整体出现在不同的地方。

3、坍缩：如果对粒子进行测量，那么波函数会坍缩到某一个状态，之后就会发生新的演化，导致再也无法观察到原先的波函数。

量子力学发展到今天，仍然是不完备的，没有人能说得出坍缩为什么会发生。所以，让一个人完全学懂量子力学，可以说是不可能的，量子力学 I 课程也只是在默许这些假设的基础上进行进一步的操作，更多强调量子力学的工具性。

4、三维波函数：只要把空间部分进行改写即可：

$$\psi(x,t)=Ae^{\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=Ae^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=Ae^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x+p_y y+p_z z-Et)}$$

又 $E=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}+V$，所以有 $\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi}$。

5、波函数的性质（都是解题隐含条件！）

首先定义两种类型的状态。

①束缚态：粒子无法到无穷远处，在无穷远点出现的概率趋于 0。

②散射态：粒子可以到无穷远处，在无穷远点出现的概率是有限值。

请注意，波动力学的很多结论不是对任何状态都成立的，并且往往只对束缚态成立。

（1）自然条件：对于**束缚态**，粒子无法运动到无穷远处，故波函数及其各阶导数在无穷远处趋于 0。如果考虑波的扩散，那么在 n 维情形下还有更高要求：

$$\lim_{r\to\infty} r^n\psi(\vec{r},t)=0$$

只有满足这个条件，波函数才可归一化，而该条件在束缚态一般默认满足。

（2）归一性：对于**束缚态**，概率都分布在有限空间内，必须守恒。$\int|\psi(\vec{r},t)|^2\,\mathrm{d}\tau=1$。

①薛定谔方程本身是线性的，不能自动保证解的归一化，但是只要知道解在全空间的积分不随时间变化，就可以找到不变的积分常数将其归一化：

$$\tilde{\psi}(\vec{r},t)=\frac{\psi(\vec{r},t)}{\sqrt{\int|\psi(\vec{r},t)|^2\,\mathrm{d}\tau}}$$

②可归一化解在全空间的积分不随时间变化：$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau=0$。

【证明】首先由薛定谔方程得到$\boxed{\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi}$。两边取共轭，得到$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi^*$。（在目前的范围内，取共轭就是把 i 换成-i，并且给所有的复数加上*。）于是有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau=\int\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)\mathrm{d}\tau=\int\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)\mathrm{d}\tau=\int\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}+\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\mathrm{d}\tau$$

$$=\int\left[\psi\left(-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi^*\right)+\psi^*\left(\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi\right)\right]\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)\mathrm{d}\tau=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\oint_{S_\infty}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot\mathrm{d}\vec{S}=0$$

最后一行，对一维情形可以直接凑导数，三维情形则是利用 Green 恒等式：

$$\int(\Phi\nabla^2\Psi-\Psi\nabla^2\Phi)\mathrm{d}\tau=\oint(\Phi\nabla\Psi-\Psi\nabla\Phi)\cdot\mathrm{d}\vec{S}$$

（3）单值性：波函数必须是单值函数。

（4）连续性★

①在任何地方，波函数本身是连续的。

②在势能非无穷大的地方，波函数的一阶导数连续。

物理原因：导数与能量、动量相关。不连续意味着高一阶的导数无穷大，从而能量、动量发散，物理上不允许。

二、物理量的数字特征

根据波函数的物理意义可以得到以下结果。

1、均值：$\langle f\rangle=\int\psi^*f\psi\mathrm{d}\tau$。

根据概率论，我们知道波函数是位置与时间的函数，因此已经被写成这种函数的物理量在积分号中可以与波函数直接相乘：

$$\langle f(\vec{r},t)\rangle=\int f(\vec{r},t)\psi^*\psi\mathrm{d}\tau=\int f(\vec{r},t)|\psi(\vec{r},t)|^2\mathrm{d}\tau\text{。}$$

例如位置：$\langle\vec{r}\rangle=\int\vec{r}|\psi(\vec{r},t)|^2\mathrm{d}\tau$。

但是有些物理量并不能写成位置的函数，例如，动量在量子力学中反映物质波的波长，它与位置是在两个不同空间中存在的，甚至可以说是独立的（现在可以尝试重新理解，分析力学中为什么认为坐标与动量是独立的）。因此，它并不是位置的函数。对这类物理量必须从已解决的物理量入手（如位置），下新的定义进行计算。

以下计算均在三维情形下进行，如果感觉不适，可先尝试推导一维情形的相关结论，但由于全空间内的重积分可以进行累次积分，所以三维情形本质上和一维是一样的，只是说理略有麻烦。

定义动量均值$\langle\vec{p}\rangle=m\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{d}t}$。为了意义更清楚，这里不使用爱因斯坦求和约定。

$$\langle\vec{p}\rangle = m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \vec{r}\,\psi^*\psi\mathrm{d}\tau = m\int \vec{r}\,\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)\mathrm{d}\tau = m\cdot\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int \vec{r}\left(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*\right)\mathrm{d}\tau$$

$$= \frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sum_{i,j}\int x_i\vec{e}_i\left(\psi^*\partial_j\partial_j\psi - \psi\partial_j\partial_j\psi^*\right)\mathrm{d}\tau.$$

在求和中，若 $i\neq j$，设$\{i,j,k\}=\{1,2,3\}$（即$\{i,j,k\}$是$\{1,2,3\}$的一个排列），有

$$\int x_i\partial_j\left(\psi^*\partial_j\psi - \psi\partial_j\psi^*\right)\mathrm{d}\tau = \int x_i\mathrm{d}x_i\int\partial_j\left(\psi^*\partial_j\psi - \psi\partial_j\psi^*\right)\mathrm{d}x_j\int\mathrm{d}x_k$$

$$= \int\left(\psi^*\partial_j\psi - \psi\partial_j\psi^*\right)\Big|_{x_j=-\infty}^{\infty}\cdot x_i\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_k = 0.$$

若 $i=j$，设$\{i,m,n\}=\{1,2,3\}$，有

$$\int x_i\partial_i\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}\tau = \int x_i\partial_i\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_m\mathrm{d}x_n$$

$$= \int\left[x_i\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\Big|_{x_i=-\infty}^{\infty} - \int\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}x_i\right]\mathrm{d}x_m\mathrm{d}x_n$$

$$= -\int\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_m\mathrm{d}x_n.$$

而 $\int\psi\partial_i\psi^*\mathrm{d}x_i = \psi^*\psi\big|_{x_i=-\infty}^{\infty} - \int\psi^*\partial_i\psi\mathrm{d}x_i = -\int\psi^*\partial_i\psi\mathrm{d}x_i$，所以

$$\int x_i\partial_i\left(\psi^*\partial_i\psi - \psi\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}\tau = -2\int\psi^*\partial_i\psi\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_m\mathrm{d}x_n = -2\int\psi^*\partial_i\psi\mathrm{d}\tau.$$

代入原式，有

$$\langle\vec{p}\rangle = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sum_i\int x_i\vec{e}_i\left(\psi^*\partial_i\partial_i\psi - \psi\partial_i\partial_i\psi^*\right)\mathrm{d}\tau = -\mathrm{i}\hbar\sum_i\vec{e}_i\int\psi^*\partial_i\psi\mathrm{d}\tau = \int\psi^*\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla\right)\psi\mathrm{d}\tau.$$

因此，动量在积分中对波函数的作用相当于算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$。

启示：对于不能写成位置、时间函数的物理量，我们应当用对应的算符来计算它的平均值。

（1）动量算符 $\hat{\vec{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$，速度算符 $\hat{\vec{v}} = \hat{\vec{p}}/m = -\dfrac{\mathrm{i}\hbar}{m}\nabla$；

（2）角动量算符 $\hat{\vec{L}} = \vec{r}\times\hat{\vec{p}} = -\mathrm{i}\hbar(\vec{r}\times\nabla)$；

（3）能量算符（哈密顿算符）$\hat{H} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m} + V$（根据薛定谔方程，有时也写成 $\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$，但未必方便）。

其他可以写成位置、时间函数的物理量不必算符化，而是直接作为数字乘到表达式里，例如位置 $\vec{r}$、势能 V。

2、方差：根据概率论中的定义，有两种计算方法。

（1）$\sigma_f^2 = \left\langle\left(f - \langle f\rangle\right)^2\right\rangle = \int\psi^*\left(f - \langle f\rangle\right)^2\psi\mathrm{d}\tau.$

（2）$\sigma_f^2 = \left\langle f^2\right\rangle - \langle f\rangle^2 = \int\psi^* f^2\psi\mathrm{d}\tau - \left(\int\psi^* f\psi\mathrm{d}\tau\right)^2.$

三、概率流

对于**束缚态**，概率归一化，是个守恒量。既然局部概率可能随时间变化，那么这种变化必然引起其他地方总概率的相反变化，从而保证守恒。

考察粒子处于三维区域 D 内的概率随时间的变化：

$$\frac{\mathrm{d}P_D}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_D|\psi(\vec{r},t)|^2\,\mathrm{d}\tau$$

其表达式的推导与前面 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int|\psi|^2\,\mathrm{d}\tau=0$ 类似，只不过积分区域不是全空间，所以结果中不可以舍去边界项。

$$\frac{\mathrm{d}P_D}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_D|\psi|^2\,\mathrm{d}\tau=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int_D(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)\mathrm{d}\tau=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\oint_S(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot\mathrm{d}\vec{S}.$$

因此单位时间内流入/流出该区域的概率取决于边界上的矢量函数：

$$\vec{J}(\vec{r},t)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi\right)=\frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi)$$

称其为概率流密度，表示单位时间内流出单位面积的概率。写成公式：

$$\frac{\mathrm{d}P_D}{\mathrm{d}t}=-\oint_S\vec{J}\cdot\mathrm{d}\vec{S}.$$

这里取外法向为正。

与此同时，根据高斯公式得到流守恒方程：$\nabla\cdot\vec{J}+\frac{\partial\rho}{\partial t}=0.$ 其中ρ为概率密度。

四、不确定关系

1、重谈薛定谔方程的解

薛定谔方程是从平面波导出的，平面波具有固定的动量与能量。但是，特解可以线性叠加，因此薛定谔方程的一般解是不同动量、能量的平面波的叠加，这样的波就不是平面波，不具有确定的频率与波长，在空间的分布也是有限的。

2、狭义的不确定关系

对于粒子的概率分布，其坐标方差与同方向动量方差的乘积存在一个有限的最小值：$\sigma_x^2\sigma_{p_x}^2\geq\frac{\hbar^2}{4}$。写成标准差：$\sigma_x\sigma_{p_x}\geq\frac{\hbar}{2}$。

（1）目前可以接受的推导方式：x 与 p_x 互为傅里叶变换，对$\psi(x)$做变换得到的函数$\varphi(p)$就是波函数中不同动量（波长）的贡献大小。利用傅里叶变换的 Plancherel 恒等式与某些积分的正定性可以得到不确定关系。（详见数理方法第 8 章课件）

（2）目前可以读取的物理意义：坐标与共轭的动量是无法同时取得准确值的，如果其中一者完全确定，则另一者完全不确定。

后一句话的数学语言：$\delta(x)$ 的傅里叶变换是 1。完全集中的位置分布对应于全频域无差别的动量贡献。没有哪个动量比其他动量更特殊，所以会说动量“完全不确定”。

（3）不确定关系也叫“测不准关系”，但测不准的原因并不是仪器精度，而是

物理量本来就不确定，无论多么精密的仪器也还是测不出固定值。

五、Ehrenfest 定理

1、基本内容：在定义$\langle\vec{p}\rangle=m\frac{\mathrm{d}\langle\vec{r}\rangle}{\mathrm{d}t}$的情形下，力学量的期望值满足经典力学规律。

2、举例：$\frac{\mathrm{d}\langle\vec{p}\rangle}{\mathrm{d}t}=\langle-\nabla V\rangle$。（一维情况即格里菲斯习题 1.7）

【证明】

$$\frac{\mathrm{d}\langle\vec{p}\rangle}{\mathrm{d}t}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi^*\nabla\psi\mathrm{d}\tau=-\mathrm{i}\hbar\int\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi+\psi^*\nabla\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\mathrm{d}\tau$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\int\left[\left(-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi^*\right)\nabla\psi+\psi^*\nabla\left(\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V\psi\right)\right]\mathrm{d}\tau$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\int\left[-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*\nabla\psi+\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\psi^*\nabla\left(\nabla^2\psi\right)-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\psi^*(\nabla V)\psi\right]\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\int\left[\psi^*\nabla^2(\nabla\psi)-\nabla\psi\nabla^2\psi^*\right]\mathrm{d}\tau-\int\psi^*(\nabla V)\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S_\infty}\mathrm{d}\vec{S}\cdot\left[\psi^*\nabla(\nabla\psi)-\nabla\psi\nabla\psi^*\right]-\langle\nabla V\rangle$$

$$=\langle-\nabla V\rangle.$$

这里用到两个数学结论：

（1）对标量函数ψ，$\nabla\left(\nabla^2\psi\right)=\nabla^2(\nabla\psi)$。

（2）对于矢量函数$\vec{F}$与标量函数G，有推广的 Green 恒等式：

$$\int\left[G\nabla^2\vec{F}-\vec{F}\nabla^2G\right]\mathrm{d}\tau=\oint\mathrm{d}\vec{S}\cdot\left[G\nabla\vec{F}-\vec{F}\nabla G\right]$$

其中第二个结论的等号右边已经写成了并矢的形式；两个结论都可以通过爱因斯坦求和法则计算得到。第二个结论代入$\begin{cases}\vec{F}=\nabla\psi\\G=\psi^*\end{cases}$即可完成上面证明的最后几步。

第二章 定态

一、分离变量解**一维**薛定谔方程

1、薛定谔方程可分离变量的条件：势能中不含时间。

2、分离变量的具体过程：已知方程$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V(x)\psi$。

令$\psi(x,t)=\phi(x)\tau(t)$，得到$\mathrm{i}\hbar\phi(x)\tau'(t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x)\tau(t)+V(x)\phi(x)\tau(t)$。

分离位置和时间：$\mathrm{i}\hbar\dfrac{\tau'(t)}{\tau(t)}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\phi''(x)}{\phi(x)}+V(x)\equiv E$。

3、时间部分：不依赖于势能。$\tau'(t)=-\mathrm{i}\dfrac{E}{\hbar}\tau(t)$。解得$\tau(t)=\exp\left(-\mathrm{i}\dfrac{Et}{\hbar}\right)$。

4、空间部分满足的微分方程：$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\phi''(x)+V(x)\phi(x)=E\phi(x)$，即$\hat{H}\phi(x)=E\phi(x)$，称为定态薛定谔方程。

最终得到整体解：$\psi(x,t)=\phi(x)\exp\left(-\mathrm{i}\dfrac{Et}{\hbar}\right)$。

5、为什么 E 必然为实数：对于**稳定**的状态，若 E 有虚部，即 $E=E_0+\mathrm{i}\Gamma$（E_0 与 Γ 为实数），则

$$\psi(x,t)=\phi(x)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{E_0t}{\hbar}\right)\exp\left(\frac{\Gamma t}{\hbar}\right)$$

这样的函数是不能归一化的，因为$\int|\psi(x,t)|^2\mathrm{d}\tau=\int|\phi(x)|^2\mathrm{d}\tau\cdot\exp\left(\dfrac{2\Gamma t}{\hbar}\right)$会随时间变化，要么发散，要么变成 0。所以，对于**稳定状态**（没有衰变的状态，也是我们研究的绝大多数情形），E 必然是实数。（格里菲斯习题 2.1(a)）

6、对于**束缚态**，E 的值必然大于空间内势能的最小值，这一点与经典力学一致。

【证明】若不然，则恒有 $K(x)\equiv E-V(x)<0$。

$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\phi''(x)=K(x)\phi(x)\Rightarrow\phi''(x)$总与$\phi(x)$同号$\Rightarrow$正反馈，$\pm\infty$至少有一处发散。

★对于散射态没有这样的结论，因为散射态波函数不能保证在无穷远处不发散。但是，我们讨论散射态的时候其实已经暗含了粒子能量很高，因此实际上也没必要担心散射态的能量会违反上述结论。

★上述的发散主要是指无穷远处的发散，但有人可能会考虑有限远处发散的概率分布。例如，考虑概率密度函数 $\rho(x)=\dfrac{1}{\pi\sqrt{A^2-x^2}}(-A<x<A)$，它在数学上是合法的概率分布，也是归一化的，但是在 $\pm A$ 处发散。这样的情况不是量子力学的，因为量子力学要求波函数在整个实数域上连续。（事实上这个函数是格里菲斯习题 1.11(a)的答案，它根本就不是一个量子的情景。）

★在引出 E 之后，可以定量判断束缚态与散射态：

束缚态——$E<V(\infty)$。散射态——$E>V(+\infty)$或$E<V(-\infty)$。

7、E 的物理意义：就是该状态所具有的能量。

【证明】首先，$\left\langle\hat{H}\right\rangle=\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}x=\int\psi^*E\psi\mathrm{d}x=E$。

其次，$\left\langle\hat{H}^2\right\rangle=\int\psi^*\hat{H}^2\psi\mathrm{d}x=\int\psi^*E^2\psi\mathrm{d}x=E^2$。

因此，能量平均值为 E，并且方差为 0。这说明粒子的能量完全确定，是 E。这就是为什么分离变量解叫做“定态”；通过这一点也可以发现，由于能量作为自

然界实在的物理量必然是实数，所以稳定状态的 E 不会有虚部。

8、定态的更多性质

（1）时间只能改变波函数的相位，对应的概率分布是“定”的。

（2）所有物理量的**期望值**都是“定”的。

（3）能量的**取值**（而不仅仅是期望）是“定”的。

（4）不同能量对应的定态满足正交归一性：$\int \psi_m{}^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn}$。

（5）薛定谔方程的通解是这些分离变量解的线性叠加：

$$\psi(x,t)=\sum_n C_n\phi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_nt}{\hbar}\right)$$

其中叠加系数 C_n 为复数（可以有相位差别）。

①如果知道 $\psi(x,0)=\sum_n A_n\phi_n(x)$，则直接可以写出 $\psi(x,t)=\sum_n A_n\phi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_nt}{\hbar}\right)$。能够这样做的依据是我们已经知道了级数的各项为正交归一的定态。

②当考虑概率密度时，要对级数取模方，会出现各项的交叉，对应于**干涉项**，其物理原因是不同频率的平面波成分有不同的演化速率，从而导致概率密度随时间振荡——这种体系不具有确定不变的能量。

例如：$\psi(x,t)=C_1\phi_1\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_1t}{\hbar}\right)+C_2\phi_2\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_2t}{\hbar}\right)$，则

$$\rho(x,t)=|\psi(x,t)|^2=|C_1\phi_1|^2+|C_2\phi_2|^2+2\mathrm{Re}\left[C_1{}^*C_2\phi_1{}^*\phi_2\exp\left(-\frac{\mathrm{i}(E_2-E_1)t}{\hbar}\right)\right]$$

假如 C_1,C_2,ϕ_1,ϕ_2 为实数，则 $\rho(x,t)=|C_1\phi_1|^2+|C_2\phi_2|^2+2C_1C_2\phi_1\phi_2\cos\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}$。第三项是个明显的时间振荡。

二、具体例子

本章下面要做的是研究各种特殊案例。由于薛定谔方程中唯一可以改变的就是势能，所以主要讨论一些不同类型的势场。在这里，我们不再详细求解，只是给出有实用性的结论；量子力学可解体系太少，所以计算问题总是翻来覆去、乐此不疲地考察以下的几种情形（主要是这些一维体系），或只做一些很小的改动。

★基本思路：分段写出薛定谔方程的通解，根据边条确定待定常数。待定常数包括若干个积分常数，还有分离变量常数 E（有时以波矢的形式出现）。未知数个数必须与边条方程数相等，如果方程不够则需要自己添加新条件进行进一步研究。一般优先解出能量，再考虑能否解出积分常数。

（一）无限深方势阱

1、势能函数：$V(x)=\begin{cases}V_0, 0\le x\le a\\ \infty, \text{其他}\end{cases}$

这是一个**宽为 *a* 的**无限深方势阱，注意不要盲目套公式（例如把宽变成 $2a$）。

2、用到的边条：$\phi(0)=\phi(a)=0$。

3、结果：$\phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$，$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+V_0$。

4、物理意义：驻波条件，导致波长、能量等取分立值。

5、经典极限：若 n 很大/m 很大/a 很大，则能级之间的**相对差异**逐渐减小，趋向于连续。

6、零点能：量子力学专有概念，是指量子体系能量下限与对应经典能量下限的差，一般大于 0。（如果量子力学中的粒子具有经典力学的最低能量，那么它实际上是个静止粒子。量子力学中，根据不确定关系，静止粒子是不允许的。）

7、隧穿：无穷大势能无法隧穿，波函数在这些位置为 0。

8、从这个问题可以看到势能绝对大小没有什么直接作用，势能零点的改变只是在能量中会引入一个常数项。

（二）有限深方势阱

1、势能函数：$V(x)=\begin{cases}-V_0, -a\le x\le a\\ 0, \text{其他}\end{cases}$（**宽为 *2a* 的**的势阱）

2、束缚态：$-V_0<E<0$，$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx}, -a\le x\le a\\ Ce^{-lx}, x>a\\ De^{lx}, x<-a\end{cases}$

其中 $k=\sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}}$，$l=\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$；这里已经事先考虑波函数在无穷远处趋于 0。

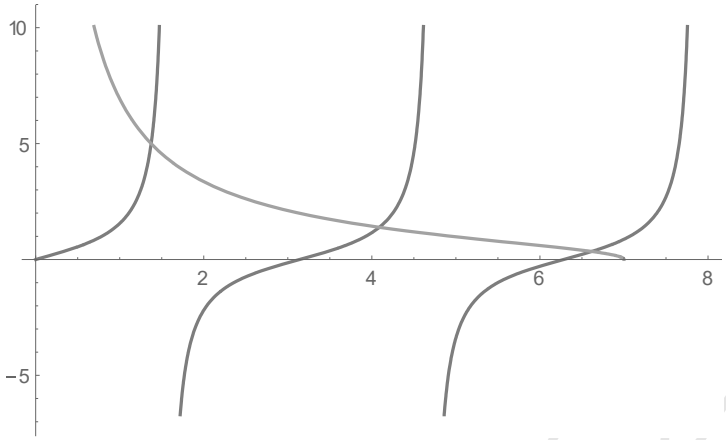
3、边条：$\begin{cases}\phi(-a^+)=\phi(-a^-)\\ \phi(a^+)=\phi(a^-)\\ \phi'(-a^+)=\phi'(-a^-)\\ \phi'(a^+)=\phi'(a^-)\end{cases}$，只有四个，但是未知数包括积分常数 A, B, C, D 以及能量 E，方程数是不够的，必须添加更多条件才能得解。一般我们添加的条件是波函数具有奇宇称或偶宇称。添加对称性条件之后，尽管积分常数的求解还是很麻烦，但是能量容易确定了。

（1）偶宇称：$\phi(x)=\begin{cases}A'\cos kx, -a\le x\le a\\ Ce^{-lx}, x>a\\ Ce^{lx}, x<-a\end{cases}$

能级方程：$\sqrt{\left(\frac{z_0}{z}\right)^2-1}=\tan z$，其中 $z=ka$，$z_0=\sqrt{k^2+l^2}a=\sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$。

其来源是 $la=ka\tan ka$。

得到的解：$E=\frac{z^2\hbar^2}{2ma^2}-V_0$。当 $N\pi\le z_0<(N+1)\pi$ 时出现 $N+1$ 个解。

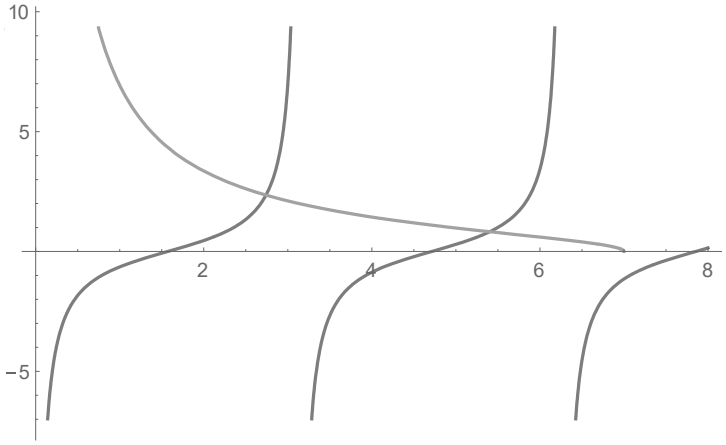


极限：$V_0\to\infty\Rightarrow z\to\frac{n\pi}{2}\Rightarrow E\to\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}-V_0$（$n$ 为奇数）。偶宇称情形对应无穷深方势阱的奇数能级（宽为 $2a$）。

$V_0\to 0\Rightarrow z\to 0\Rightarrow E\to 0$，但是只要 z_0 为有限值，则一定会有至少一个能级。

（2）奇宇称：$\phi(x)=\begin{cases}B'\sin kx,\ -a\le x\le a\\ Ce^{-lx},\ x>a\\ -Ce^{lx},\ x<-a\end{cases}$

能级方程：$\sqrt{\left(\frac{z_0}{z}\right)^2-1}=-\cot z$。当 $\left(N-\frac{1}{2}\right)\pi\le z_0<\left(N+\frac{1}{2}\right)\pi$ 时出现 N 个解。



极限：$V_0\to\infty\Rightarrow z\to n\pi\Rightarrow E\to\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}-V_0=\frac{(2n)^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}-V_0$。奇宇称情形对应无穷深方势阱的偶数能级（宽为 $2a$）。

4、隧穿：即使粒子能量低于势阱外的势能，粒子依然有一定概率出现在该处（经典力学不允许）。千万不要像经典力学那样，认为粒子在靠近势垒时会减速并折

返；粒子在体现波动性的时候不吃这一套。也就是说，不能认为粒子是通过“运动”到达高势能处的，因为波函数在这些区间内是衰逝波，没有传播，所以粒子在这些地方实际上是没有动量的。只能说这里的介质“不够硬”，粒子通过它的波动性在一定程度上可以打入内部，但是无法进行有效的振荡。（类比：电动力学中的趋肤效应）

5、散射态：$E>0$，$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{\mathrm{i}kx}+Be^{-\mathrm{i}kx}, & -a\le x\le a\\ Ce^{\mathrm{i}lx}+De^{-\mathrm{i}lx}, & x>a\\ Fe^{\mathrm{i}lx}+Ge^{-\mathrm{i}lx}, & x<-a\end{cases}$

（1）可以看到这个波函数不可归一化，因为它是散射态，在无穷远处的概率有限大。

（2）散射态的波函数是分段的平面波，类似于光在不同介质中的传播。一般借用此模型来研究概率波的反射与折射。

假设粒子从-∞处来，则系数可以少一个：$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{\mathrm{i}kx}+Be^{-\mathrm{i}kx}, & -a\le x\le a\\ Ce^{\mathrm{i}lx}+De^{-\mathrm{i}lx}, & x>a\\ Fe^{\mathrm{i}lx}, & x<-a\end{cases}$

根据四个边条，消去 C 与 D，并得到 B、F 与 A 的相对大小。

透射系数

$$t=\frac{F}{A}=\frac{e^{-2\mathrm{i}la}}{\cos 2ka-\mathrm{i}\dfrac{k^2+l^2}{2kl}\sin 2ka}$$

透射率

$$T=|t|^2=\left[1+\frac{V_0^2}{4E(E+V_0)}\sin^2\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)}\right]^{-1}$$

最大值为 1，此时 $\dfrac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)}=n\pi\Rightarrow E=\dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}-V_0$.

（驻波条件正好就是薄膜干涉的增透条件）

（三）δ势阱

1、势能函数：$V(x)=-\alpha\delta(x)$，其中$\alpha>0$。

★一个有趣的问题：α具有什么量纲？（能量×长度，因为δ函数本身是个密度函数，具有长度倒数的量纲。）

2、束缚态：$E<0$，在 0 两侧都是衰逝波。$\phi(x)=\begin{cases}Ce^{-kx}, & x>0\\ Ce^{kx}, & x<0\end{cases}$

其中 $k=\sqrt{\dfrac{2m|E|}{\hbar^2}}$；这里已经考虑到自然条件与 0 处波函数的连续。因此，最终的

波函数必然是偶宇称的。

3、最重要的一个边条：0 两侧波函数一阶导数的差值。

要想让δ函数发挥作用，就必须做积分。

薛定谔方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x)-\alpha\delta(x)\phi(x)=E\phi(x)$。两边在$(-\varepsilon,+\varepsilon)$上积分，令$\varepsilon\to 0^+$，

可得$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\phi'(0^+)-\phi'(0^-)\right]-\alpha\phi(0)=0\Rightarrow\boxed{\phi'(0^+)-\phi'(0^-)=-\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\phi(0)}$

由此可得束缚态$k=\frac{m\alpha}{\hbar^2}\Rightarrow E=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$。$\delta$势阱只有一个束缚态。

再根据波函数归一性，可以得到$\phi(x)=\sqrt{\frac{m\alpha}{\hbar^2}}e^{-\frac{m\alpha}{\hbar^2}|x|}$。

4、散射态：0 两侧均是平面波。$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{\mathrm{i}kx}+Be^{-\mathrm{i}kx},\ x>0\\ Ce^{\mathrm{i}kx}+De^{-\mathrm{i}kx},\ x<0\end{cases}$

还是研究反射与透射：$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{\mathrm{i}kx}+Be^{-\mathrm{i}kx},\ x>0\\ Ce^{\mathrm{i}kx},\ x<0\end{cases}$

边条要求：$\begin{cases}\phi(0^+)=\phi(0^-)\\ \phi'(0^+)-\phi'(0^-)=-\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\phi(0)\end{cases}$

令$\beta=\frac{2m\alpha}{\hbar^2}$，有反射系数$r=\frac{B}{A}=\frac{\mathrm{i}\beta}{1-\mathrm{i}\beta}$，透射系数$t=\frac{C}{A}=\frac{1}{1-\mathrm{i}\beta}$。

透射率$T=\frac{1}{1+\beta^2}$，发现它与α正负号无关，故强度相同的δ势阱与δ势垒具有相同的透射率。

5、有限深势阱趋于δ势阱

用极限方式研究δ函数，一般是将δ函数等效成无限窄高的面积为 1 的矩形。

在有限深势阱的结论中，令$a=\frac{\alpha}{2V_0}$，再令$V_0\to\infty$，也即$a\to 0$。此时，有

$$z_0=\sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}=\sqrt{\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2V_0}}\to 0$$

因此，奇宇称波函数不存在，偶宇称波函数仍有一个。重新书写能级方程：

$$\sqrt{\left(\frac{z_0}{z}\right)^2-1}=\tan z\Rightarrow\sqrt{\frac{|E|}{V_0-|E|}}=\tan\sqrt{\frac{2m(V_0-|E|)a^2}{\hbar^2}}$$

考虑到能级有限，即$V_0>>|E|$，以及$(V_0-|E|)a^2=\left(\frac{\alpha}{2}-|E|a\right)a\to 0$，近似有

$$\sqrt{\frac{|E|}{V_0}}=\sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}\Rightarrow E=-\frac{2m(V_0a)^2}{\hbar^2}=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$$

从而束缚态能量趋向于δ势阱。

在上述处理过程中，我们没有直接套用有限深势阱中所讨论的$V_0 \to \infty$的结论，这是因为当时的 a 与 V_0 无关，是有限量，与这里是不同的；在这里，必须考虑 a 与 V_0 同时出现的极限行为。此时，尽管 z 趋向于 0，但是对应的能量并不趋于 0，这一点非常关键，所以只能谨慎一些，回到原始的能级方程做近似；之前的结论都忽略了一些无穷小，所以不能照搬。

（四）自由空间

1、势能函数：$V(x)=0,\ -\infty<x<\infty$

2、由于势能是常数，所以不会存在束缚态，只存在 $E>0$ 的散射态：

$$\phi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

能量 $E=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$。由于没有任何边条限制，k 可以任取，从而 E 也是连续取值的。

3、自由粒子的定态是平面波，无法归一化，但是可以构造归一化的通解。设粒子波矢（动量）的归一化分布函数为 $C(k)$，则 $\psi(x,t)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}C(k)e^{ikx}e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t}\mathrm{d}k$ 是归一的。

【证明】$\int|\psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\dfrac{1}{2\pi}\int\left(\int C^*(k)e^{-ikx}e^{i\frac{\hbar k^2t}{2m}}\mathrm{d}k\right)\left(\int C(k')e^{ik'x}e^{-i\frac{\hbar k'^2t}{2m}}\mathrm{d}k'\right)\mathrm{d}x$

$=\dfrac{1}{2\pi}\int C^*(k)C(k')e^{i(k'-k)x}e^{i\frac{\hbar(k^2-k'^2)t}{2m}}\mathrm{d}x\mathrm{d}k\mathrm{d}k'=\dfrac{1}{2\pi}\int 2\pi\delta(k'-k)C^*(k)C(k')e^{i\frac{\hbar(k^2-k'^2)t}{2m}}\mathrm{d}k\mathrm{d}k'$

$=\dfrac{1}{2\pi}\int 2\pi C^*(k)C(k)\mathrm{d}k=\int|C(k)|^2\mathrm{d}k=1.$

事实上，$C(k,t)$本就是$\psi(x,t)$的傅里叶变换。$C(k,t)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x,t)e^{-ikx}\mathrm{d}x$。

4、色散关系：$\omega=\dfrac{\hbar k^2}{2m}$。当频谱分布比较集中时：

（1）相速度 $v_{\mathrm{p}}(k)=\dfrac{\omega(k)}{k}=\dfrac{\hbar k}{2m}=\dfrac{p}{2m}$，各个 k 都有不同的相速度，是对应平面波中相位向前传递的速度；

（2）群速度 $v_{\mathrm{g}}(k)=\dfrac{\mathrm{d}\omega(k)}{\mathrm{d}k}=\dfrac{\hbar k}{m}=\dfrac{p}{m}$。它是波包（包络线）向前移动的速度。

因此，与经典力学定义的速度一致的应该是群速度而非相速度。物理意义：经典力学中粒子的位置相当于量子力学中粒子最可能出现的地方，是一个波包，所以运动并不对应波函数相位的传递，而是对应粒子“最可能出现的位置”的移动，是波包的移动，因此与群速度一致。只有相位传递而没有波包的移动，那么粒子还是以绝对大的概率出现在原来的位置，是不会有宏观运动的。

5、波矢分布函数可以用来求动量的平均值：

$$\langle p\rangle=\int\psi^{*}\left(-\mathrm{i}\hbar\right)\frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}x=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\pi}\int\left(\int C^{*}(k)e^{-\mathrm{i}kx}e^{\mathrm{i}\frac{\hbar k^{2}}{2m}t}\mathrm{d}k\right)\mathrm{i}k\left(\int C(k')e^{\mathrm{i}k'x}e^{-\mathrm{i}\frac{\hbar k'^{2}}{2m}t}\mathrm{d}k'\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int\hbar kC^{*}(k)C(k')e^{\mathrm{i}(k'-k)x}e^{\mathrm{i}\frac{\hbar(k^{2}-k'^{2})}{2m}t}\mathrm{d}x\mathrm{d}k\mathrm{d}k'$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int\hbar kC^{*}(k)C(k')e^{\mathrm{i}\frac{\hbar(k^{2}-k'^{2})}{2m}t}2\pi\delta(k'-k)\mathrm{d}k\mathrm{d}k'=\int\hbar k\left|C(k)\right|^{2}\mathrm{d}k.$$

再一次体现出 $C(k)$是$\psi(x)$的傅里叶变换，是波函数所对应的动量（波矢）分布函数，相当于将位置、时间的波函数变换成了动量表示形式下的波函数。

6、我们已经在多个模型的散射态中推出了平面波的状态，但它的能量无穷大，在物理上是无法实现的，只能说我们可以将其当成一种理想模型来处理。

（五）谐振子模型

1、势能函数：$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^{2}x^{2}$（势能在无穷远处发散，只会有束缚态）

2、谐振子模型的解析解法：直接利用微分方程级数解得到结果。

（1）能级 $E_{n}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，$n$ 为自然数。这是为了让级数解不发散。

（2）归一化波函数：$\phi_{n}(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^{n}n!}}H_{n}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\exp\left(-\frac{m\omega x^{2}}{2\hbar}\right)$，其中厄米多项式 $H_{n}(\xi)=(-1)^{n}e^{\xi^{2}}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^{n}e^{-\xi^{2}}$。所以，把波函数写成 $\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ 的函数，有

$$\phi_{n}(\xi)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^{n}n!}}(-1)^{n}e^{\frac{\xi^{2}}{2}}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^{n}e^{-\xi^{2}}$$

（3）几个低阶厄米多项式：
$$\begin{cases}H_{0}(\xi)=1\\H_{1}(\xi)=2\xi\\H_{2}(\xi)=4\xi^{2}-2\\H_{3}(\xi)=8\xi^{3}-12\xi\\H_{4}(\xi)=16\xi^{4}-48\xi^{2}+12\\H_{5}(\xi)=32\xi^{5}-160\xi^{3}+120\xi\end{cases}$$

（4）积累一些厄米多项式的公式。

①不含导数的递推关系：$H_{n+1}(\xi)=2\xi H_{n}(\xi)-2nH_{n-1}(\xi)$；

②含导数的递推关系：$\frac{\mathrm{d}H_{n}(\xi)}{\mathrm{d}\xi}=2nH_{n-1}(\xi)$；

③生成函数：$e^{-z^{2}+2z\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^{n}}{n!}H_{n}(\xi)$。

3、谐振子模型的代数解法：升降算符。

（1）首先要认清两点：

①升降算符避免了暴力的解析求解，因此从考试方面来看，几乎所有与谐振子相关的考题都是考察升降算符的，会避开直接对厄米多项式的计算。因此，做谐振子问题首选升降算符，这种做法也更物理。

②升降算符不是谐振子独有的处理方法，在数学上可以对一大类的函数使用这种做法，只是谐振子的升降算符意义最明确，操作也最简单。

（2）升降算符的引入：是为了把 x 和 $\hat{p}$ 这两个算符映照成另外两个算符，对哈密顿算符进行另一种不同的分解，挖掘出更深刻的物理。

定义：$\hat{a}_{\pm}=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\mp \mathrm{i}\hat{p}+m\omega x)=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\mp\frac{\partial}{\partial x}+m\omega x)$。

（3）升降算符不对易：由于 $[x,\hat{p}]=\mathrm{i}\hbar$，所以可以得到 $[\hat{a}_{-},\hat{a}_{+}]=\hat{a}_{-}\hat{a}_{+}-\hat{a}_{+}\hat{a}_{-}=1$。

（4）升降算符与哈密顿算符的关系：$\hat{H}=\hbar\omega\left(\hat{a}_{+}\hat{a}_{-}+\frac{1}{2}\right)=\hbar\omega\left(\hat{a}_{-}\hat{a}_{+}-\frac{1}{2}\right)$；反过来可以得到 $\hat{a}_{+}\hat{a}_{-}=\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}-\frac{1}{2}$，$\hat{a}_{-}\hat{a}_{+}=\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}+\frac{1}{2}$。

（5）升降算符的物理意义：作用在定态上会得到能量升/降 $\hbar\omega$ 的定态。

【证明】因为 $\hat{H}\phi_n=E_n\phi_n$，所以

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

$$=\hat{a}_{+}(E_n+\hbar\omega)\phi_n=(E_n+\hbar\omega)(\hat{a}_{+}\phi_n)=E_{n+1}(\hat{a}_{+}\phi_n).$$

由此可见，$\hat{a}_{+}\phi_n=C_n\phi_{n+1}$，同理有 $\hat{a}_{-}\phi_n=D_n\phi_{n-1}$。

（6）进一步定量计算上面的系数。这里需要用一个引理：

$$\int f^*(\hat{a}_{\pm}g)\mathrm{d}x=\int(\hat{a}_{\mp}f)^*g\mathrm{d}x$$

【证明】$\int f^*(\hat{a}_{\pm}g)\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(\mp\int f^*g'\mathrm{d}x+m\omega\int f^*xg\mathrm{d}x\right)$

$$=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(\mp f^*g\big|_{-\infty}^{\infty}\pm\int(f^*)'g\mathrm{d}x+m\omega\int f^*xg\mathrm{d}x\right)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(\pm\int(f^*)'g\mathrm{d}x+m\omega\int(xf)^*g\mathrm{d}x\right)=\int(\hat{a}_{\mp}f^*)g\mathrm{d}x=\int(\hat{a}_{\mp}f)^*g\mathrm{d}x.$$

由这个定理很容易得到系数：

$$|C_n|^2=\int(C_n\phi_{n+1})^*C_n\phi_{n+1}\mathrm{d}x=\int(\hat{a}_{+}\phi_n)^*\hat{a}_{+}\phi_n\mathrm{d}x=\int(\hat{a}_{-}\hat{a}_{+}\phi_n)^*\phi_n\mathrm{d}x$$

$$=\int\left[\left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right)\phi_n\right]^*\phi_n\mathrm{d}x=\int\left(\frac{E_n}{\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right)\phi_n^*\phi_n\mathrm{d}x=n+1\Rightarrow C_n=\sqrt{n+1}.$$

同理：$D_n=\sqrt{n}$。

★量子力学中，系数多为复数，因此只知道模方其实不能完全确定它的值，但是为了方便起见一般就取正实数（即模值）；如果你担心相位的忽略会导致差错，

那么也可代入其他方法的结果（如这里的厄米多项式）来试探正确性，并在必要时作出补偿。

（7）用升降算符计算波函数：因为我们已经可以用升降算符构造递推关系，所以只要把能量最低的基态解析地求出，就可以用升降算符推到上面的所有状态。基态是能量最低态，因此再降一级的波函数不可以实现：$\hat{a}_-\phi_0=0$。解得

$$\phi_0=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

其他的波函数：$\phi_n=\frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}_+^n\phi_0$。

（8）波函数的宇称：ϕ_n 奇偶性与 n 的奇偶性相同。

（9）要善于使用升降算符计算位置与动量的数字特征，而非用厄米多项式死算。

$$\hat{a}_\pm=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\mp\mathrm{i}\hat{p}+m\omega x)\Rightarrow\boxed{\begin{cases}x=\sqrt{\dfrac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_++\hat{a}_-)\\ \hat{p}=\mathrm{i}\sqrt{\dfrac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}_+-\hat{a}_-)\end{cases}}$$

例如：

$$\langle x\rangle_n=\int\phi_n^*\,x\phi_n\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\int\phi_n^*(\hat{a}_++\hat{a}_-)\phi_n\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\int\phi_n^*\left(\sqrt{n+1}\phi_{n+1}+\sqrt{n}\phi_{n-1}\right)\mathrm{d}x=0$$

$$\langle x^2\rangle_n=\int\phi_n^*\,x^2\phi_n\mathrm{d}x=\frac{\hbar}{2m\omega}\int\phi_n^*(\hat{a}_++\hat{a}_-)^2\phi_n\mathrm{d}x$$

$$=\frac{\hbar}{2m\omega}\int\phi_n^*\left(\hat{a}_+^2+\hat{a}_-^2+\hat{a}_+\hat{a}_-+\hat{a}_-\hat{a}_+\right)\phi_n\mathrm{d}x$$

$$=\frac{\hbar}{2m\omega}\int\phi_n^*\left[\sqrt{(n+1)(n+2)}\phi_{n+2}+\sqrt{n(n-1)}\phi_{n-2}+(2n+1)\phi_n\right]\mathrm{d}x=\frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1).$$

因此位置的方差$\left(\sigma_x^2\right)_n=\frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1)$。

$$\langle\hat{p}\rangle_n=\int\phi_n^*\,\hat{p}\phi_n\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\int\phi_n^*(\hat{a}_+-\hat{a}_-)\phi_n\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\int\phi_n^*\left(\sqrt{n+1}\phi_{n+1}-\sqrt{n}\phi_{n-1}\right)\mathrm{d}x=0$$

$$\langle\hat{p}^2\rangle_n=\int\phi_n^*\,\hat{p}^2\phi_n\mathrm{d}x=-\frac{\hbar m\omega}{2}\int\phi_n^*(\hat{a}_+-\hat{a}_-)^2\phi_n\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{\hbar m\omega}{2}\int\phi_n^*\left(\hat{a}_+^2+\hat{a}_-^2-\hat{a}_+\hat{a}_--\hat{a}_-\hat{a}_+\right)\phi_n\mathrm{d}x$$

$$=-\frac{\hbar m\omega}{2}\int\phi_n^*\left[\sqrt{(n+1)(n+2)}\phi_{n+2}+\sqrt{n(n-1)}\phi_{n-2}-(2n+1)\phi_n\right]\mathrm{d}x=\frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1).$$

因此动量的方差$\left(\sigma_{\hat{p}}^2\right)_n=\frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1)$。

不确定关系：$\left(\sigma_x^2\right)_n\left(\sigma_{\hat{p}}^2\right)_n=\frac{\hbar^2}{4}(2n+1)^2\geq\frac{\hbar^2}{4}$。当且仅当 $n=0$（基态）时取等号。

4、经典概率分布

原则上说，经典粒子的运动是有确定轨迹的，不适合谈概率；但是，对于谐振子这种周期运动，我们可以用粒子在某区间内停留的时间去对应一个概率，相当于粒子振动相位未知时测量到它在某处的概率；粒子在该点邻域停留的时间越长，发现它在这里的概率就越大。

由 $x = A\cos\omega t$，$v = -\omega A\sin\omega t = -\omega\sqrt{A^2 - x^2}$ 可以得到概率密度表达式：

$$\rho(x) = \left|\frac{\mathrm{d}t/(T/2)}{\mathrm{d}x}\right| = \left|\frac{1}{vT}\right| = \frac{2}{\omega T\sqrt{A^2 - x^2}} = \frac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}}$$

这里使用 $\frac{T}{2}$ 而不是 T，这是因为半个周期即可覆盖整个运动范围，另外的半个周期实际上是重复的。

该概率分布的特点：范围有限；在端点处发散（之前已讨论过）。

第三章 形式理论

一、矩阵力学的基本思想、矢量空间

1、海森堡在波动力学之前就独立发展了矩阵力学，但在这里我们将结合波动力学的视角来理解他的思路。

我们知道，薛定谔方程是偏微分方程，其通解是一些定态（固定的）波函数的线性叠加。因此，如果考虑其解所构成的函数空间，那么这些定态波函数就是正交归一的基（如果我们把积分定义成内积就可以这样说），而通解在这个空间中就可以和叠加系数构成的“坐标向量”构成一一对应。对于一个给定的势场，定态的函数形式是不变的，只有叠加系数可能随时间变化，这就使得函数问题可以用线性代数来进行研究。

2、假设一个势场中薛定谔方程的解是 $\psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n\phi_n(\vec{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_n t}{\hbar}\right)$。

令这些分离变量解为自然基：$|\psi_n\rangle = \vec{e}_n = \sum_i \delta_{in}\vec{e}_i$。

其中右矢 $|\psi_n\rangle$ 指代列向量，其内部可以填任何名字以指代所要研究的向量。

那么通解将可以表示为 $|\psi\rangle = \sum_n C_n|\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdots \end{pmatrix}$

这个空间可能是无穷维的，因为基（定态）可以是无穷多个，如无穷深势阱（可列无限多），以及自由粒子（不可列无限多）。但是无论维度是多少，我们都可以采用类似的方式处理。

3、左矢：代表右矢的共轭转置（厄米共轭，用+表示），是行向量。

$$\langle\psi|=|\psi\rangle^{+}=\sum_n C_n{}^*|\psi_n\rangle^{+}=(C_1{}^*,C_2{}^*,...)$$

4、内积：与线性代数中定义的复向量内积一致。

（1）定义：若$|\psi\rangle=\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\...\end{pmatrix}$，$|\phi\rangle=\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\...\end{pmatrix}$，则$\langle\psi|\phi\rangle=|\psi\rangle^{+}|\phi\rangle=\sum_n C_n{}^*D_n$。

线性代数中：$(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})=\boldsymbol{y}^{\mathrm{H}}\boldsymbol{x}=\sum_n y_n^*x_n$。

（2）内积的基本性质：
$$\begin{cases}\text{共轭交换性：}\langle\psi|\phi\rangle=\langle\phi|\psi\rangle^*\\ \text{右侧线性：}\langle\psi|a\phi+b\zeta\rangle=a\langle\psi|\phi\rangle+b\langle\psi|\zeta\rangle\\ \text{左侧线性：}\langle a\psi+b\zeta|\phi\rangle=a^*\langle\psi|\phi\rangle+b^*\langle\zeta|\phi\rangle\\ \text{正定性：}\langle\psi|\psi\rangle\geq 0\end{cases}$$

只要满足这些性质的运算就是内积。对于一个特定的空间，内积的定义可能不止一种，但目前公认的函数空间的内积是积分：$\langle f|g\rangle=\int f^*(\vec{r},t)g(\vec{r},t)\mathrm{d}\tau$。它是满足上面所有性质的。

（3）定义了加法、数乘、内积的空间叫做内积空间。量子力学中研究**束缚态**所使用的内积空间，是平方可积函数空间 $L_2(a,b)$的子空间，是由薛定谔方程定态解所张成的线性空间。（散射态波函数并不平方可积，但是可以认为有类似的内积空间来描述一个体系的定态与一般态。）

（4）投影：基函数正交，$\langle\psi_m|\psi_n\rangle=\delta_{mn}$。

对于一般的函数，有$C_n=\langle\psi_n|\psi\rangle=\int\psi_n{}^*\psi\mathrm{d}\tau$。即$|\psi\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle$。

如果基矢没有归一化：$|\psi\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle\frac{\langle\psi_n|\psi\rangle}{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}$。

（5）Schwarz 不等式：$|\langle f|g\rangle|^2\leq\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle$。

（6）外积：量子力学中的外积不是叉乘，而是相当于电动力学中的并矢。

$$|\psi\rangle\langle\phi|=\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\...\end{pmatrix}(D_1{}^*,D_2{}^*,...)=\begin{pmatrix}C_1D_1{}^* & C_1D_2{}^* & ...\\ C_2D_1{}^* & C_2D_2{}^* & ...\\ ... & & \end{pmatrix}=\sum_{m,n}C_mD_n^*\vec{e}_m\vec{e}_n$$

在电动力学中我们已经知道$\sum_n\vec{e}_n\vec{e}_n=\vec{\vec{I}}$（单位阵），所以可以验证出前面的式子：

当各个基都归一化时，$\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle=\left(\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\right)|\psi\rangle=\vec{\vec{I}}|\psi\rangle=|\psi\rangle$。

5、其他相关概念：线性独立、归一化、正交、正交归一、完备、基……

二、算符与矩阵

1、在量子力学所讨论的范围内，波函数都是归一化的，所以一般的叠加态尽管

在算符的作用下将会随时间演化，但是对应坐标向量的长度不会变，也就对应于矢量空间内的旋转。旋转操作在线性代数中可以通过矩阵来实现，因此算符在矩阵力学中的表现形式就是一个线性变换的矩阵。

2、均值在矩阵力学中的表述形式：$\left\langle \hat{Q} \right\rangle = \int \psi^* \hat{Q} \psi \mathrm{d}\tau = \left\langle \psi \middle| \hat{Q}\psi \right\rangle$。

3、算符的厄米性

实际物理量的均值都是实数，故

$$\left\langle \hat{Q} \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{Q}\psi \right\rangle = \left\langle \hat{Q} \right\rangle^* = \int \psi \hat{Q}^* \psi^* \mathrm{d}\tau = \int \left(\hat{Q}\psi\right)^* \psi \mathrm{d}\tau = \left\langle \hat{Q}\psi \middle| \psi \right\rangle$$

（1）由此定义：满足$\left\langle \psi \middle| \hat{Q}\psi \right\rangle = \left\langle \hat{Q}\psi \middle| \psi \right\rangle$的算符叫做<u>厄米算符</u>。

（2）我们希望有一个看起来更广泛的定义：$\left\langle \psi \middle| \hat{Q}\phi \right\rangle = \left\langle \hat{Q}\psi \middle| \phi \right\rangle$，但其实这个定义和前面的完全等价。

【证明】在此只证明从一个函数推广到多个函数的情形（反过来很简单）。

对任意的复函数f与g，构造函数$h = f + g$，则有$\begin{cases} \left\langle f \middle| \hat{Q}f \right\rangle = \left\langle \hat{Q}f \middle| f \right\rangle \\ \left\langle g \middle| \hat{Q}g \right\rangle = \left\langle \hat{Q}g \middle| g \right\rangle \\ \left\langle h \middle| \hat{Q}h \right\rangle = \left\langle \hat{Q}h \middle| h \right\rangle \end{cases}$。

又$\left\langle h \middle| \hat{Q}h \right\rangle = \left\langle f+g \middle| \hat{Q}(f+g) \right\rangle = \left\langle f \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \left\langle g \middle| \hat{Q}g \right\rangle + \left\langle g \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \left\langle f \middle| \hat{Q}g \right\rangle$；

$\left\langle \hat{Q}h \middle| h \right\rangle = \left\langle \hat{Q}(f+g) \middle| f+g \right\rangle = \left\langle \hat{Q}f \middle| f \right\rangle + \left\langle \hat{Q}g \middle| g \right\rangle + \left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle + \left\langle \hat{Q}f \middle| g \right\rangle$。

所以$\left\langle g \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \left\langle f \middle| \hat{Q}g \right\rangle = \left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle + \left\langle \hat{Q}f \middle| g \right\rangle$。（*）

再构造$j = f + \mathrm{i}g$，则有$\left\langle j \middle| \hat{Q}j \right\rangle = \left\langle \hat{Q}j \middle| j \right\rangle$。

而$\left\langle j \middle| \hat{Q}j \right\rangle = \left\langle f+\mathrm{i}g \middle| \hat{Q}(f+\mathrm{i}g) \right\rangle = \left\langle f \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \left\langle g \middle| \hat{Q}g \right\rangle - \mathrm{i}\left\langle g \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \mathrm{i}\left\langle f \middle| \hat{Q}g \right\rangle$；

$\left\langle \hat{Q}j \middle| j \right\rangle = \left\langle \hat{Q}(f+\mathrm{i}g) \middle| f+\mathrm{i}g \right\rangle = \left\langle \hat{Q}f \middle| f \right\rangle + \left\langle \hat{Q}g \middle| g \right\rangle - \mathrm{i}\left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle + \mathrm{i}\left\langle \hat{Q}f \middle| g \right\rangle$。

所以$-\left\langle g \middle| \hat{Q}f \right\rangle + \left\langle f \middle| \hat{Q}g \right\rangle = -\left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle + \left\langle \hat{Q}f \middle| g \right\rangle$。（**）

由（*）和（**）得到，$\begin{cases} \left\langle f \middle| \hat{Q}g \right\rangle = \left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle \\ \left\langle g \middle| \hat{Q}f \right\rangle = \left\langle \hat{Q}g \middle| f \right\rangle \end{cases}$。

这一结论对任意复函数f与g都成立。

（3）“可观测物理量的期望为实数”，这是量子力学的公设之一，它符合了我们的一般观感；在讨论量子力学时质疑这条公理性的结论是不合适的。

（4）典型的非厄米算符

①求导算符$\hat{D}_x = \dfrac{\partial}{\partial x}$。

【证明】$\left\langle \psi \middle| \hat{D}_x \phi \right\rangle = \int \psi^* \dfrac{\partial \phi}{\partial x} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \int \left(\psi^* \phi \Big|_{x=-\infty}^{\infty} - \int \phi \dfrac{\partial \psi^*}{\partial x} \mathrm{d}x \right) \mathrm{d}y\mathrm{d}z$

$$=\int\left(-\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^{*}\phi\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=\left\langle-\hat{D}_x\psi\middle|\phi\right\rangle\neq\left\langle\hat{D}_x\psi\middle|\phi\right\rangle.$$

②虚数单位 i。

【证明】$\langle\psi|\mathrm{i}\phi\rangle=\mathrm{i}\int\psi^{*}\phi\mathrm{d}\tau=\int(-\mathrm{i}\psi)^{*}\phi\mathrm{d}\tau=\langle-\mathrm{i}\psi|\phi\rangle\neq\langle\mathrm{i}\psi|\phi\rangle$。

因此，对于非厄米算符$\hat{Q}$，可定义其厄米共轭$\hat{Q}^{+}$：$\left\langle\psi\middle|\hat{Q}\psi\right\rangle=\left\langle\hat{Q}^{+}\psi\middle|\psi\right\rangle$。故满足$\hat{Q}=\hat{Q}^{+}$的算符是厄米算符（坐标、时间、能量、动量、角动量、实常数）。

对于上面的两个算符，有$\hat{D}_x^{+}=-\hat{D}_x$，$\mathrm{i}^{+}=-\mathrm{i}$。

还有两个结论：

①$\hat{a}_{\pm}^{+}=\hat{a}_{\mp}^{+}$。

【证明】上一章已经做了证明——$\int f^{*}(\hat{a}_{\pm}g)\mathrm{d}x=\int(\hat{a}_{\mp}f)^{*}g\mathrm{d}x$。

②$(\hat{Q}\hat{R})^{+}=\hat{R}^{+}\hat{Q}^{+}$。

【证明】$\left\langle\psi\middle|\hat{Q}\hat{R}\phi\right\rangle=\left\langle\psi\middle|\hat{Q}(\hat{R}\phi)\right\rangle=\left\langle\hat{Q}^{+}\psi\middle|\hat{R}\phi\right\rangle=\left\langle\hat{R}^{+}(\hat{Q}^{+}\psi)\middle|\phi\right\rangle=\left\langle\hat{R}^{+}\hat{Q}^{+}\psi\middle|\phi\right\rangle$。

4、本征态

（1）上一章讲到的定态实为厄米算符的本征函数：$\hat{Q}\phi=q\phi$，对应的状态$|\phi\rangle$叫做本征态。可以证明一般算符$\hat{Q}$的本征态对应的Q值完全确定。

【证明】$\sigma_{\hat{Q}}^{2}=\langle\phi|\hat{Q}^{2}|\phi\rangle-\left|\langle\phi|\hat{Q}|\phi\rangle\right|^{2}=q^{2}-q^{2}=0$。

（2）本征态与本征值可能分立也可能连续；将本征值构成的集合叫做**谱**。

（3）厄米算符的本征值必为实数。

【证明】设$\hat{Q}\phi=q\phi$，则由$\left\langle\hat{Q}\phi\middle|\phi\right\rangle=\left\langle\phi\middle|\hat{Q}\phi\right\rangle$直接可得$q^{*}=q$，从而$q$为实数。

（4）厄米算符不同本征值对应的本征态相互正交。

【证明】设$\hat{Q}\phi_{1,2}=q_{1,2}\phi_{1,2}$，则由$\left\langle\hat{Q}\phi_1\middle|\phi_2\right\rangle=\left\langle\phi_1\middle|\hat{Q}\phi_2\right\rangle$可知$(q_2-q_1)\langle\phi_1|\phi_2\rangle=0$。此时，只要$q_1\neq q_2$，则$\langle\phi_1|\phi_2\rangle=0$。

★一般的线性代数书上也只是讲到这里为止，有求知欲者可能会追问，同一本征值对应的本征态是否相互正交？这是不能确定的，但是假如这个本征值是本征方程的重根，那么这同一个本征值可能会存在若干个正交本征态，我们可以通过 Schmidt 正交化把这个子空间的正交基构造出来。

$$\begin{cases}|\psi_1\rangle=|\phi_1\rangle\\ |\psi_2\rangle=|\phi_2\rangle-\dfrac{\langle\psi_1|\phi_2\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}|\psi_1\rangle\\ |\psi_3\rangle=|\phi_3\rangle-\dfrac{\langle\psi_1|\phi_3\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}|\psi_1\rangle-\dfrac{\langle\psi_2|\phi_3\rangle}{\langle\psi_2|\psi_2\rangle}|\psi_2\rangle\\ \cdots\end{cases}$$

6、狄拉克正交化——散射态（非归一化）的正交性

（1）动量算符的本征方程（一维情形）： $\hat{p}\phi(x)=-\mathrm{i}\hbar\phi'(x)=p\phi(x)$

本征值 p 可取任意实数，对应本征态 $\phi_p(x)=A\exp\left(\mathrm{i}\frac{px}{\hbar}\right)$（平面单色波）。

这些状态不是归一化的。它们满足的不是正交归一，而是狄拉克正交性：

$$\left\langle\phi_p\middle|\phi_{p'}\right\rangle=A^2\int\exp\left(\mathrm{i}\frac{(p'-p)x}{\hbar}\right)\mathrm{d}x=2\pi\hbar A^2\delta(p'-p)$$

一般我们不希望等号右边系数太复杂，所以统一取 $A=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$，有

$$\left\langle\phi_p\middle|\phi_{p'}\right\rangle=\delta(p'-p)$$

也即此时本征函数与自己的内积不再是 1 而是∞，这就是不归一的体现；而两个不同波长的波在整个空间内是不契合的，它们无法贡献出有效的积分项。

（2）位置算符 x 的本征方程： $x\phi(x)=X\phi(x)$ 。其中 X 是本征值。

很显然，我们要求 $\phi(x)=\begin{cases}0,\ x\neq X\\ \text{未知},\ x=X\end{cases}$

与此同时，我们不希望 $\int|\phi(x)|^2\mathrm{d}x=0$，这相当于没有概率分布。为了在 X 这个局域点就产生非 0 的积分，我们只能让 $\phi(X)=\infty$。满足这种条件的函数只能是：

$$\phi_X(x)=\delta(x-X)$$

可以看出这个函数的得出是半猜测性的，而δ函数体现的点分布也具有很形象的意义。而且，这个函数可以满足狄拉克正交性，因此我们认为它是对的：

$$\left\langle\phi_X\middle|\phi_{X'}\right\rangle=\int\delta(x-X)\delta(x-X')\mathrm{d}x=\delta(X-X')$$

有一种疑问：为什么物理学家能够自然接受这个平方不可积的本征函数？这可能是因为我们已经预测到位置本征函数无法归一化——粒子的位置完全确定，所以动量完全不确定，它必须具有无穷大的能量（正比于动量平方的均值），这当然不属于我们一般能接受的、可实现的归一化状态。

（3）狄拉克正交性的产生原因：本征值可以取任意实数，构成连续谱。

分立谱所构成的空间是有限维或可列无限维，至少我们可以一个个数出所有的本征态；而上述两个算符的本征态所构成的空间是不可列无穷维的，这个无穷的程度与实数一样严重，是稠密的，所以实在无法像正常的矢量空间一样去看待。

①有限维或可列无限维空间：基的叠加就是级数形式。

$|\psi\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle$, $\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|=\hat{I}$, $\langle\psi_m|\psi_n\rangle=\delta_{mn}$. 其中 $\hat{I}$ 表示恒等算符，作用在任何矢量上还得到矢量本身。

②不可列无限维空间：基的叠加通过积分实现。

$|\psi\rangle=\int|q\rangle\langle q|\psi\rangle\mathrm{d}q$, $\int|q\rangle\langle q|\mathrm{d}q=\hat{I}$, $\langle q|q'\rangle=\delta(q'-q)$.

对于不可数的体系，我们只能用δ函数来区分不同取值，而不是分立谱的δ_{mn}；除此之外，分立谱可数的若干个概率值变成了概率密度，也只有δ函数才能让基对自己的内积得出一个有限值。

7、表象

（1）连续谱中的$\langle q|\psi\rangle$是 q 的函数，反映了在 q 附近的**投影密度**，也就是“波函数”。例如：$\psi(x,t)=\langle x|\psi\rangle=\int\psi(x',t)\delta(x'-x)\mathrm{d}x'$。写成矢量形式：

$$|\psi(x,t)\rangle=\int\psi(x',t)|x'\rangle\mathrm{d}x'=\int|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle\mathrm{d}x'$$

这里右矢$|\psi(x,t)\rangle$表示抽象的状态，而函数$\psi(x',t)$则是它在实空间内的波函数。这个矢量形式，看上去积分中已经没有 x 而只有 x’，实际上 x 隐含在了态矢中：

$$|x'\rangle\mapsto\delta(x-x')$$

在这里不使用等号，因为函数与矢量客观上确实不是一回事；但是，我们必须有这样一种体会——所谓的波函数，只不过是描述了一个状态在不同位置本征态上的投影；在某处投得越多，则出现在这里的概率越大，体现为波函数强度更高。波动力学，实际上就是以各种δ函数为基展开了粒子的状态，波函数是无穷多个δ函数的线性叠加。很遗憾，我们对连续的基不太熟悉，所以觉得难以接受。

（2）如果我们将一个状态在算符$\hat{Q}$的本征态下展开，则称我们在$\hat{Q}$表象下描述这一状态。

①在上一章求解势场的束缚态时，我们可以将波函数写成分立能态的叠加，最终的演化也主要取决于各个组合系数$\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\\cdots\end{pmatrix}$。这个坐标向量$\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\\cdots\end{pmatrix}$就是能量表象下的状态。

②刚才讲到，波函数就是把粒子处在各个位置的概率幅（投影）描述了出来，因此关于位置、时间的波函数是一种位置表象。

③对位置波函数做傅里叶变换，可以得到一个动量空间的分布函数 $C(p)$，它体现了粒子波函数取不同波长平面波的概率密度，是粒子取得不同动量的概率幅（投影）。因此，函数 $C(p)$就是动量表象下的状态。

总而言之，波动力学与矩阵力学本质是一致的，甚至可以说波动力学在数学上归属于矩阵力学。对于分立谱，我们直接用组合系数构成矢量来表示状态；对于连续谱，相当于这个矢量的分量个数与实数一样多，最终进化成一个连续函数。因此，我们以后完全可以把函数就看成稠密基下的坐标向量。

8、物理量的均值

对于物理量 Q 的均值，我们一般就在其表象下展开。

（1）连续谱：

$$\left\langle \hat{Q} \right\rangle = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \left(\int \langle q | \langle q | \psi \rangle^* \mathrm{d}q \right) \hat{Q} \left(\int | q' \rangle \langle q' | \psi \rangle \mathrm{d}q' \right) = \left(\int \langle q | \langle q | \psi \rangle^* \mathrm{d}q \right) \left(\int \hat{Q} | q' \rangle \langle q' | \psi \rangle \mathrm{d}q' \right)$$
$$= \left(\int \langle q | \psi(q)^* \mathrm{d}q \right) \left(\int q' | q' \rangle \psi(q') \mathrm{d}q' \right) = \int q' \langle q | q' \rangle \psi(q)^* \psi(q') \mathrm{d}q \mathrm{d}q'$$
$$= \int q' \psi(q)^* \psi(q') \delta(q - q') \mathrm{d}q \mathrm{d}q' = \int q |\psi(q)|^2 \mathrm{d}q.$$

其中$\psi(q)$是在Q表象下的波函数，我们看到其模方的地位与概率密度等同。也就是说，测量值（有坍缩）在q附近的概率密度为$|\psi(q)|^2$（有坍缩）。

由此可见，测量本身就等效于一种投影。

（2）分立谱：

$$\left\langle \hat{Q} \right\rangle = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \sum_{m,n} C_m^* C_n \langle \psi_m | \hat{Q} | \psi_n \rangle = \sum_{m,n} C_m^* C_n q_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 q_n$$

测量会使得状态坍缩到Q的某个本征态，而$|C_n|^2 = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2$就处在分立事件概率的位置，它应该就是测得$q_n$的概率。

★注意：如果在不是Q的表象下算Q的均值，必须先将Q算符化才可以计算，如第一章中在位置表象下计算动量均值；如果在Q自己的表象下计算其均值，那么就如上所示，和普通的概率论问题没什么不同。

9、将算符写成矩阵

（1）分立谱：假设$|\psi\rangle = \sum_m a_m |\psi_m\rangle$, $|\hat{Q}\psi\rangle = \sum_l b_l |\psi_l\rangle$，则有

$$|\hat{Q}\psi\rangle = \sum_m a_m |\hat{Q}\psi_m\rangle = \sum_l b_l |\psi_l\rangle$$

两边在$|\psi_n\rangle$上投影：$\sum_m a_m \langle \psi_n | \hat{Q} | \psi_m \rangle = b_n$。这个式子像极了矩阵乘法：

$$\sum_m a_m Q_{nm} = b_n$$

其中$Q_{nm} = \langle \psi_n | \hat{Q} | \psi_m \rangle$。因此，我们可以构造矩阵$\boldsymbol{Q} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \cdots \\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots \\ \cdots & & \end{pmatrix}$，这样就可以把上述变换过程写为$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \cdots \\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots \\ \cdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdots \end{pmatrix}$。由此，我们证明了算符与矩阵的对应。

（2）连续谱：$|\psi\rangle = \int A(q') |q'\rangle \mathrm{d}q'$, $|\hat{Q}\psi\rangle = \int B(q'') |q''\rangle \mathrm{d}q$，则

$$|\hat{Q}\psi\rangle = \int A(q') \hat{Q} |q'\rangle \mathrm{d}q' = \int B(q'') |q''\rangle \mathrm{d}q''$$

注意这里的q可能不是Q对应的表象，只是为了与之前保持形式一致才这样写。

两边在$|q\rangle$上投影：$\int A(q') \langle q | \hat{Q} | q' \rangle \mathrm{d}q' = \int B(q'') \langle q | q'' \rangle \mathrm{d}q'' = B(q)$。

积分本质上就是求和，所以我们可以认为这是在连续基上的一个矩阵乘法：

$$\int A(q') Q_{q,q'} \mathrm{d}q' = B(q)$$

对于连续谱来说，矢量的分量个数与实数一样多，所以进化成了连续函数；而矩阵 Q 的行数与列数都等于实数的个数，是一个不可列无穷维的矩阵，其中与 q 和 q'对应的矩阵元是 $Q_{q,q'}=\langle q|\hat{Q}|q'\rangle$。

例如：将动量在坐标表象下写成矩阵。

$$\langle x|\hat{p}|x'\rangle=\int\delta(x''-x)(-\mathrm{i}\hbar)\delta'(x''-x')\mathrm{d}x''=-\mathrm{i}\hbar\delta'(x-x').$$

（3）厄米算符对应的矩阵是厄米矩阵。

【证明】$Q_{mn}=\langle\psi_m|\hat{Q}|\psi_n\rangle=\langle\hat{Q}\psi_m|\psi_n\rangle=\langle\psi_n|\hat{Q}\psi_m\rangle=\langle\psi_n|\hat{Q}|\psi_m\rangle^*=Q_{nm}{}^*$。

三、用矩阵力学得出不确定关系

1、对易子：$[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$。

（1）反对称性：$[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$。

（2）线性：$[\hat{A},\alpha\hat{B}+\beta\hat{C}]=\alpha[\hat{A},\hat{B}]+\beta[\hat{A},\hat{C}]$。

（3）分部法则：$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$。

（4）坐标表象下的对易子：$[f(x),\hat{p}]=\mathrm{i}\hbar f'(x)$。特别地：$[x,\hat{p}]=\mathrm{i}\hbar$。

2、一般结论：对于厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，$\sigma_{\hat{A}}^2\sigma_{\hat{B}}^2\geq\left|\frac{1}{2\mathrm{i}}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle\right|^2$。

【证明】基本技巧是利用 Schwarz 不等式。

定义 $f=(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle)\psi$，$g=(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle)\psi$，则

$\sigma_{\hat{A}}^2=\langle\psi|\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)^2|\psi\rangle=\left\langle\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\psi\middle|\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\psi\right\rangle=\langle f|f\rangle$。

同理，$\sigma_{\hat{B}}^2=\langle g|g\rangle$。

而 $\langle f|g\rangle=\langle\psi|\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)\psi\rangle=\langle\hat{A}\hat{B}\rangle-\langle\hat{A}\rangle\langle\hat{B}\rangle$。

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

（均值为实数，所以两个均值可交换）

因此，有

$$\sigma_{\hat{A}}^2\sigma_{\hat{B}}^2=\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle\geq|\langle f|g\rangle|^2\geq|\mathrm{Im}\langle f|g\rangle|^2=\left|\frac{1}{2\mathrm{i}}(\langle f|g\rangle-\langle g|f\rangle)\right|^2=\left|\frac{1}{2\mathrm{i}}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle\right|^2.$$

代入位置与动量，可以得到：$\sigma_x^2\sigma_{\hat{p}}^2\geq\left|\frac{1}{2\mathrm{i}}(\mathrm{i}\hbar)\right|^2=\frac{\hbar^2}{4}\Rightarrow\sigma_x\sigma_p\geq\frac{\hbar}{2}$.

3、有些原子物理教材喜欢搞朦胧，把这个关系式的右边写得不那么精确，如 $\sigma_x\sigma_p\geq\hbar$，$\sigma_x\sigma_p\geq h$ 等等。事实上，等式右边只有 $\frac{\hbar}{2}$ 才是完全严格的，因为它可以取到等号。

取等条件：$\langle f|g\rangle$ 为纯虚数（第二个不等号取等），并且 f 与 g 线性相关（第一

个不等号取等）。对应的数学语言如下：

$f=Cg$，且$\langle f|g\rangle=C^*\langle g|g\rangle$为纯虚数$\Rightarrow C$为纯虚数$\Rightarrow f=\mathrm{i}ag$（$a$为实常数）.

我们或许会想到谐振子的基态正好在这里取了等号，不妨验证一下在该状态下 f 与 g 是否满足上述关系。

4、不确定关系的数学表述：两个非对易算符不存在相同的本征函数系，也就是不可能同时测准。

5、时间演化与能量-时间不确定关系

（1）狭义的能量-时间不确定关系：如果把能量算符写成含时形式：$\hat{H}=\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$，则可以得到$[\hat{H},t]=\mathrm{i}\hbar$。代入前述不等式可以得到$\sigma_{\hat{H}}\sigma_t\geq\dfrac{\hbar}{2}$。

这一条狭义不确定关系的物理意义：粒子存在的时间长短取决于时域上波的宽度，也就取决于 t 的标准差；能量越确定，则粒子出现时间的方差越大，也即粒子具有更长的寿命。基态寿命无穷长，能量完全确定。

（2）海森堡公式：描述物理量均值随时间的变化。

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle=\left\langle\frac{\partial\psi}{\partial t}\middle|\hat{Q}|\psi\right\rangle+\left\langle\psi|\hat{Q}\middle|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle+\left\langle\psi|\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}|\psi\right\rangle$$

$$=\left\langle\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}\psi\middle|\hat{Q}|\psi\right\rangle+\left\langle\psi|\hat{Q}\middle|\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}\psi\right\rangle+\left\langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\right\rangle=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\psi|(\hat{Q}\hat{H}-\hat{H}\hat{Q})|\psi\rangle+\left\langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\right\rangle$$

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

一般而言$\hat{Q}$不显含时间：$\boxed{\dfrac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}=\dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle[\hat{Q},\hat{H}]\rangle}$

其形式非常类似于经典力学中的泊松括号：$\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=[f,\hat{H}]$。

事实上，经典力学中泊松括号的定义就与量子力学的对易子有些类似，都是一些轮换式相减，并且都涉及到求导操作（量子力学中很多算符对应求导操作）。

（3）由海森堡公式可以推导出 Ehrenfest 定理，如$\dfrac{\mathrm{d}\langle\vec{p}\rangle}{\mathrm{d}t}=\langle-\nabla V\rangle$。

（4）能量与任意不含时厄米算符的不确定关系——广义的能量-时间不确定关系

$$\sigma_{\hat{H}}^2\sigma_{\hat{Q}}^2\geq\left|\frac{1}{2\mathrm{i}}\langle[\hat{H},\hat{Q}]\rangle\right|^2=\left|-\frac{1}{2\mathrm{i}}\mathrm{i}\hbar\left\langle\frac{\mathrm{d}\hat{Q}}{\mathrm{d}t}\right\rangle\right|^2=\frac{\hbar^2}{4}\left\langle\frac{\mathrm{d}\hat{Q}}{\mathrm{d}t}\right\rangle^2\Rightarrow\boxed{\sigma_{\hat{H}}\frac{\sigma_{\hat{Q}}}{\left|\dfrac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}\right|}\geq\frac{\hbar}{2}}$$

我们由此可以定义物理量$\hat{Q}$的寿命：$\Delta t=\dfrac{\sigma_{\hat{Q}}}{\left|\dfrac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}\right|}$，它的意义是$\hat{Q}$相对原先值偏离一个不确定值所需要的时间。

如果取$\hat{Q}=t$，容易验证它回到之前的狭义不确定关系。

（4）对于能量本征态，$\sigma_{\hat{H}}=0\Rightarrow\dfrac{\sigma_{\hat{Q}}}{\left|\dfrac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}\right|}\to\infty\Rightarrow\dfrac{\mathrm{d}\langle\hat{Q}\rangle}{\mathrm{d}t}=0.$

也就是说，**能量本征态中，不显含时间的物理量的均值都不随时间变化**。

第四章 三维空间的薛定谔方程

一、球坐标解三维薛定谔方程

1、三维定态薛定谔方程：$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{r})+V(\vec{r})\phi(\vec{r})=E\phi(\vec{r})$。

2、球坐标下的 Laplace 算符：

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

其中，有$\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right)+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}=-\dfrac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$。

【证明】$\hat{\vec{L}}=-\mathrm{i}\hbar(\vec{r}\times\nabla)=-\mathrm{i}\hbar\left[r\hat{e}_r\times\left(\hat{e}_r\partial_r+\dfrac{1}{r}\hat{e}_\theta\partial_\theta+\dfrac{1}{r\sin\theta}\hat{e}_\varphi\partial_\varphi\right)\right]=-\mathrm{i}\hbar\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta-\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)$.

$\hat{L}^2=\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{L}}=-\hbar^2\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta-\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)\cdot\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta-\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)$

$=-\hbar^2\left[\hat{e}_\varphi\cdot\partial_\theta\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta\right)-\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\cdot\partial_\varphi\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta\right)-\hat{e}_\varphi\cdot\partial_\theta\left(\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\hat{e}_\theta\cdot\partial_\varphi\left(\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)\right]$

注意几个单位矢量是显含位置的：$\begin{cases}\hat{e}_r=(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta)\\\hat{e}_\theta=(\cos\theta\cos\varphi,\cos\theta\sin\varphi,-\sin\theta)\\\hat{e}_\varphi=(-\sin\varphi,\cos\varphi,0)\end{cases}$

故$\begin{cases}\partial_\theta\hat{e}_\varphi=0\\\partial_\varphi\hat{e}_\varphi=(-\cos\varphi,-\sin\varphi,0)=\hat{e}_z\times\hat{e}_\varphi\\\partial_\theta\hat{e}_\theta=(-\sin\theta\cos\varphi,-\sin\theta\sin\varphi,-\cos\theta)=-\hat{e}_r\\\partial_\varphi\hat{e}_\theta=(-\cos\theta\sin\varphi,\cos\theta\cos\varphi,0)=\cos\theta\hat{e}_\varphi\end{cases}$

代入上式，得到

$\hat{e}_\varphi\cdot\partial_\theta\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta\right)=\hat{e}_\varphi\cdot\hat{e}_\varphi\partial_\theta\partial_\theta=\partial_\theta\partial_\theta$;

$\hat{e}_\theta\cdot\partial_\varphi\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta\right)=\hat{e}_\theta\cdot(\hat{e}_z\times\hat{e}_\varphi)\partial_\theta+\hat{e}_\theta\cdot\hat{e}_\varphi\partial_\varphi\partial_\theta=-\cos\theta\partial_\theta$;

$\hat{e}_\varphi\cdot\partial_\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)=\hat{e}_\varphi\cdot\hat{e}_\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{1}{\sin\theta}\right)\partial_\varphi-\frac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\varphi\cdot\hat{e}_r\partial_\varphi+\hat{e}_\varphi\cdot\hat{e}_\theta\partial_\theta\partial_\varphi=0$;

$\hat{e}_\theta\cdot\partial_\varphi\left(\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right)=\hat{e}_\theta\cdot\hat{e}_\varphi\cos\theta\partial_\varphi+\hat{e}_\theta\cdot\hat{e}_\theta\partial_\varphi\partial_\varphi=\partial_\varphi\partial_\varphi$.

代入这些结果即可证明 $\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}=-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$。

3、分离变量：$\phi(\vec{r})=R(r)Y(\theta,\varphi)$。

条件：球对称势能，$V(\vec{r})=V(r)$。

（1）角向方程：$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}Y=\lambda Y$。

①该方程的解为：分离变量常数——$\lambda=-l(l+1)$（l为自然数）；解为球谐函数，

$$Y(\theta,\varphi)=Y_l^m(\theta,\varphi)=\varepsilon_m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{\mathrm{i}m\varphi}.\ (m=-l,-l+1,...,+l)$$

其中，$\varepsilon_m=\begin{cases}(-1)^m,\ m\geq 0\\ 1,\ m<0\end{cases}$

引入 l 与 m 的原因：保证函数有界（自然条件），并满足周期性边界条件。

球谐函数的数学形式很麻烦，但是依然有一定的物理意义。它表明了波函数不同的对称性，反映了一个球的不同变形方式。

②球谐函数的正交归一性：

$$\int Y_l^{m*}(\theta,\varphi)Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_l^{m*}(\theta,\varphi)Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

③球谐函数同时也是角动量 z 分量 $\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 的本征函数：$\hat{L}_zY_l^m=m\hbar Y_l^m$。

④动力学上的意义：对于本征函数 Y_l^m，对应的状态具有固定的轨道角动量大小：

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$$

在任意一根轴上的投影 $L_z=m\hbar$。

★一定会有人对此感到疑惑：为什么角动量在任意轴上的投影可以都是 $m\hbar$？如果同时考察三根互相垂直的轴，它们的投影都是 $m\hbar$，是不是违反勾股定理？事实上，从 $\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 就可以看出来，所谓的“轴”实际上是球坐标系所选取的θ零点位置，也就是相应直角坐标系的 z 轴。在原点给定的情况下，不论 z 轴取什么方向，角向方程都一样，解出的本征函数都是 Y_l^m，都满足 $L_z=m\hbar$，所以才有这样的结论。但是，在不同的轴上看，其实已经是在两个不同的坐标系下讨论问题，所以“同时取几根轴考察”这件事本身就是不能做的，因为两个坐标系下的结果不具有兼容性，而且同时测量两个不同方向时它们之间会互相干扰。应该在不同的时刻各取一根轴进行考察，然后发现结果相同。

（2）径向方程：$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)]R=l(l+1)R$

化简：令 $u=Rr$，则 $-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r)+\left[V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]u(r)=Eu(r)$。

类似于一维薛定谔方程，而 $V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$ 相当于有效势能，包括了因角动量守恒而出现的第二项。

二、氢原子的本征态

1、基本假设：不考虑质子的运动，认为其静止。（相当于质子质量无限大，如果不能这样认为，则以质子为参考系，电子的质量使用约化质量。）

2、势能函数：$V_{\text{eff}}(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\hbar^2}{2mr^2}$。

3、径向方程的化简：$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u$。

其中，$\rho=\kappa r$，$\rho_0=\frac{2}{\kappa}\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}=\frac{2}{\kappa a_0}$，$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$（玻尔半径），$\kappa=\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$。

4、径向方程的解：$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}e^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$。

n 为正整数，且 $0\leqslant l\leqslant n-1$；$n$ 的出现也是为了让级数不发散。

（1）拉盖尔多项式：$L_q(x)=e^x\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^q(e^{-x}x^q)$

关联拉盖尔多项式：$L_{q-p}^p(x)=(-1)^p\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^p L_q(x)$

（2）拉盖尔多项式的递推关系：$L_n^\alpha(x)=L_n^{\alpha+1}(x)-L_{n-1}^{\alpha+1}(x)$

正交性：$\int x^\alpha e^{-x}L_n^\alpha(x)L_m^\alpha(x)\mathrm{d}x=\frac{(n+\alpha)!}{n!}\delta_{mn}.$

拉盖尔多项式性质的详细讨论在书籍上不容易找到（除非查阅专门的特殊函数书籍），而氢原子中求径向分布的相关期望值无法使用升降算符，还要将拉盖尔多项式进行平方，十分麻烦（Mathematica 也算不出来），所以要尽量使用递推关系和正交性来做计算。

例如：$\boxed{\langle r\rangle_{nl}=\frac{na_0}{2}\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}\int_0^\infty\rho^{2l+3}e^{-\rho}\left[L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\right]^2\mathrm{d}\rho=\frac{a_0}{2}[3n^2-l(l+1)].}$

还有：$\boxed{\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl}=\frac{1}{n^2a_0},\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl}=\frac{1}{n^3(l+1/2)a_0^2},\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl}=\frac{1}{n^3l(l+1)(l+1/2)a_0^3}}$。

（3）氢原子的前几个径向波函数

$R_{10}(r)=\dfrac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}$；

$R_{20}(r)=\dfrac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left(1-\dfrac{2r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$，$R_{21}(r)=\dfrac{1}{\sqrt{24a_0^3}}\dfrac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}$；

$R_{30}(r)=\dfrac{2}{\sqrt{27a_0^3}}\left[1-\dfrac{2r}{3a_0}+\dfrac{2}{27}\left(\dfrac{r}{a_0}\right)^2\right]e^{-\frac{r}{3a_0}}$，$R_{31}(r)=\dfrac{8}{27\sqrt{6a_0^3}}\left(1-\dfrac{r}{6a_0}\right)\dfrac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{3a_0}}$，

$R_{32}(r)=\dfrac{4}{81\sqrt{30a_0^3}}\left(\dfrac{r}{a_0}\right)^2e^{-\frac{r}{3a_0}}$.

5、前几个球谐函数

$Y_0^0=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$；

$Y_1^0=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$，$Y_1^{\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$；

$Y_2^0=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$，$Y_2^{\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$，$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm2i\varphi}$.

6、为了方便，规定径向与角向函数分别归一：$\int_0^\infty|R(r)|^2\,r^2\mathrm{d}r=1$，$\int|Y|^2\,\mathrm{d}\Omega=1$.

请注意，并不是$\int_0^\infty|R(r)|^2\,4\pi r^2\mathrm{d}r=1$，这是因为以往的球对称概率分布没有让角向分布归一，也即 $Y=1$，所以得到了 4π的角向积分；但是现在角向函数可能不对称，并且也必须归一化，所以这个角向积分值不能直接变成 4π，而是回到了球谐函数里面。我们可以看到球谐函数的系数中总是出现$\sqrt{\dfrac{1}{\pi}}$，就是为了这一点。

7、能量与简并

前面引出量子数 n，是因为只有让 $\rho_0=2n$ 才能让级数不发散。所以，我们要求 $\kappa_n=\dfrac{1}{na_0}$，从而可以得到

$$E_n=-\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2n^2ma_0^2}=-\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=\frac{E_1}{n^2}=-\frac{13.6\mathrm{eV}}{n^2}$$

氢原子只有一个电子，不涉及各种复杂的耦合作用，所以它的能级只和 n 这一个量子数相关。（当然，这里未考虑电子自旋）

总而言之，氢原子中电子的波函数与三个量子数有关：

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}e^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^lL_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)\varepsilon_m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

只要 n 相同，那么能量就相同，它们是能量简并态。因此，在只考虑轨道运动的情形下，能级简并度为$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$。

7、氢原子是最简单的原子，其结论与玻尔模型一致，也与光谱经验公式契合。我们可以进而考虑类氢原子：$V(r)=-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$。

由于其他物理量中不出现 Z，所以只需把氢原子计算结果中的 e^2 都换成 Ze^2 就可以得到类氢原子的结果。

（1）能量增大：$E_n=-\dfrac{Z^2me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2}=\dfrac{Z^2E_{1\mathrm{H}}}{n^2}=-\dfrac{Z^2}{n^2}\times 13.6\mathrm{eV}.$

即能级绝对值扩大 Z^2 倍。

（2）半径减小：半径 r 并不是确定的，但是径向波函数整体会向内收缩（吸引力增强的缘故）。显然，a_0 应该减小为 a_0/Z，所以有

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}e^{-\frac{Zr}{na_0}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

第五章 角动量与自旋

一、角动量算符及其性质

1、角动量算符的定义：$\hat{\vec{L}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}=-\mathrm{i}\hbar(\vec{r}\times\nabla).$

在直角坐标中的形式：

$$\hat{\vec{L}}=(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y,z\hat{p}_x-x\hat{p}_z,x\hat{p}_y-y\hat{p}_x)=-\mathrm{i}\hbar(y\partial_z-z\partial_y,z\partial_x-x\partial_z,x\partial_y-y\partial_x).$$

在球坐标中的形式：$\hat{\vec{L}}=-\mathrm{i}\hbar(\vec{r}\times\nabla)=-\mathrm{i}\hbar\left(\hat{e}_\varphi\partial_\theta-\dfrac{1}{\sin\theta}\hat{e}_\theta\partial_\varphi\right).$

由此：$\begin{cases}\hat{L}_x=\hat{e}_x\cdot\hat{\vec{L}}=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\partial_\theta+\cot\theta\cos\varphi\partial_\varphi\right),\\ \hat{L}_y=\hat{e}_y\cdot\hat{\vec{L}}=-\mathrm{i}\hbar\left(\cos\varphi\partial_\theta-\cot\theta\sin\varphi\partial_\varphi\right),\\ \hat{L}_z=\hat{e}_z\cdot\hat{\vec{L}}=-\mathrm{i}\hbar\partial_\varphi.\end{cases}$

2、角动量的对易关系

（1）位置与动量的对易关系：$[x_i,\hat{p}_j]=\mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$，$[\hat{p}_i,\hat{p}_j]=0$，$[x_i,x_j]=0$。

（2）不同角动量分量之间的对易关系：满足轮换对称。

$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z$，$[\hat{L}_y,\hat{L}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_x$，$[\hat{L}_z,\hat{L}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y$. 也即$[\hat{L}_i,\hat{L}_j]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_k\varepsilon_{ijk}$.

不同的角动量分量无法同时取得本征态。

（3）总角动量平方：$\hat{L}^2=\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{L}}=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$。其具体形式见上一章。

它与三个角动量分量都对易：$[\hat{L}_i,\hat{L}^2]=0.$ 即角动量的大小与取向可以同时固定。

如果简写：$[\hat{\vec{L}},\hat{L}^2]=0.$ 但是这样写容易引起误解：如果整个角动量矢量都可以与

角动量平方同时取得本征态，是不是意味着角动量的三个分量可以同时取得本征态？其实，在对易子里面写矢量本就是一个很不讨喜的写法，因为我们实际上并没有对矢量算符定义过对易子。因此，我们倾向于认为这个角动量矢量算符在这里只是一种形式上的写法，把三个分量式都包括了进来而已；实际上我们并不是去测量整个角动量矢量并定义它的本征态，因为它的三个分量本就是不兼容的。

3、角动量的本征值与本征态

（1）角动量升降算符：$\hat{L}_{\pm}=\hat{L}_x\pm \mathrm{i}\hat{L}_y$。二者满足以下关系：

①$[\hat{L}_+,\hat{L}_-]=2\hbar\hat{L}_z$，$[\hat{L}_{\pm},\hat{L}_z]=\mp\hbar\hat{L}_{\pm}$，$[\hat{L}_{\pm},\hat{L}^2]=0$。

②$\hat{L}^2=\frac{1}{2}\left(\hat{L}_+\hat{L}_-+\hat{L}_-\hat{L}_+\right)+\hat{L}_z^2=\hat{L}_+\hat{L}_-+\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z=\hat{L}_-\hat{L}_++\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z$。

③$\hat{L}_{\pm}^{+}=\hat{L}_{\mp}$。

（2）升降算符对角动量本征态的作用

在前一章中我们通过解偏微分方程得到了$\hat{L}^2$与$\hat{L}_z$的共同本征态：Y_l^m。我们现在尝试从头开始，利用升降算符导出这些结论。

①设$\hat{L}^2Y=\lambda Y$，$\hat{L}_zY=\mu Y$，则$\begin{cases}\hat{L}^2\left(\hat{L}_+Y\right)=\hat{L}_+\left(\hat{L}^2Y\right)=\lambda\left(\hat{L}_+Y\right)\\ \hat{L}_z\left(\hat{L}_+Y\right)=\left(\hat{L}_+\hat{L}_z+\hbar\hat{L}_+Y\right)=(\mu+\hbar)\left(\hat{L}_+Y\right)\\ \hat{L}^2\left(\hat{L}_-Y\right)=\hat{L}_-\left(\hat{L}^2Y\right)=\lambda\left(\hat{L}_-Y\right)\\ \hat{L}_z\left(\hat{L}_-Y\right)=\left(\hat{L}_-\hat{L}_z-\hbar\hat{L}_-Y\right)=(\mu-\hbar)\left(\hat{L}_-Y\right)\end{cases}$

可见角动量升降算符不改变体系角动量的大小，但是改变方向；投影变化以$\hbar$为单位。

②物理分析：由于$L^2\geq L_z^2$，所以$\mu^2\leq\lambda$。

因此，μ有下限和上限，也对应边缘的本征态：$\begin{cases}\hat{L}_zY_t=0\\ \hat{L}_zY_b=0\end{cases}$

对这两个状态作用角动量平方算符：

$\hat{L}^2Y_t=\left(\hat{L}_-\hat{L}_++\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z\right)Y_t=\left(\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z\right)Y_t=\mu_t(\mu_t+\hbar)Y_t=\lambda Y_t.$

$\hat{L}^2Y_b=\left(\hat{L}_+\hat{L}_-+\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z\right)Y_b=\left(\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z\right)Y_b=\mu_b(\mu_b-\hbar)Y_b=\lambda Y_b.$

所以$\lambda=\mu_t(\mu_t+\hbar)=\mu_b(\mu_b-\hbar)=-\mu_b(-\mu_b+\hbar)$。根据二次函数的性质，有$\mu_t=-\mu_b$或$\mu_t+(-\mu_b)=-\hbar$；后者不可能成立，因为$\mu_t>\mu_b$。所以有

$$\begin{cases}\mu_t=-\mu_b\\ \mu_t-\mu_b=N\hbar\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}\mu_t=l\hbar\\ \mu_b=-l\hbar\\ \lambda=l(l+1)\hbar^2\end{cases}.\left(l=\frac{N}{2}\text{为整数或半整数}\right)$$

因此，$\mu=-l\hbar,(-l+1)\hbar,...,l\hbar$。

半整数之前在氢原子中并没有解出过，因为不满足周期性边界条件；它可能对应其他未知的物理背景。

（3）可以看到角动量投影的最大值确实不超过总角动量的大小，但是无法取到等号，原因在于三个角动量分量不确定，存在一种等效的排斥。

二、自旋

1、自旋的含义：电子不是无穷小的质点，它除了做轨道运动之外还会有内禀运动，被称为自旋。

自旋的理论看起来很完善，实则没有明确的物理含义可以用来理解，我们至今难以知道自旋到底对应什么运动（它并不能被看成经典情形下的刚体自转）；对自旋的运算也总是局限在算符操作上，我们甚至不知道自旋算符的具体形式是什么，它和位置、动量等物理量有什么联系。

2、对自旋的研究只是把轨道角动量的算符性质进行了拓展。

我们强行假设，自旋也具有一个内禀角动量$\vec{S}$，对应三个分量算符和一个平方算符，甚至也可以构造相应的升降算符。它满足两条对易关系：

$$[\hat{S}_i,\hat{S}_j]=\mathrm{i}\hbar\hat{S}_k\varepsilon_{ijk},\ [\hat{S}_i,\hat{S}^2]=0.$$

这两条关系也是轨道角动量所满足的，同时可以说明，只要满足这两条关系，那么这批算符将与轨道角动量体现出相同的行为。

（1）自旋角动量的大小：$\hat{S}^2\chi=s(s+1)\hbar^2\chi$，这里 s 为整数或半整数。因为这是内禀性质，所以我们**默认**单个粒子的自旋大小永远不变。

（2）自旋角动量的投影：$\hat{S}_z\chi=m_s\hbar\chi$（$m=-s,-s+1,...,+s$）。

3、1/2 自旋

（1）角动量大小：$\left|\vec{S}\right|=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$。角动量投影：$S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$。

因此这种粒子只有自旋向上和向下两种状态：$\left|\uparrow\right\rangle$与$\left|\downarrow\right\rangle$。

（2）S_z表象

在不考虑耦合时，自旋是一个“与世隔绝”的自由度，我们在这个自由度中只需要关注自旋角动量的大小和方向，即“自旋空间”、“内禀空间”。因此，只需要选取适当的自旋本征态，就可以用矩阵力学的方式描述其中的规律。

①1/2 自旋粒子的内禀空间是二维的：$\left|\uparrow\right\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\left|\downarrow\right\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$。

在这组基下可以写出自旋算符的矩阵形式：

$\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$；$\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$；$\hat{S}_+=\hbar\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}$；$\hat{S}_-=\hbar\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}$。

其中，升降算符的矩阵元由如下公式得到：

$$\hat{S}_\pm\left|s,m_s\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\sqrt{s(s+1)-m_s(m_s\pm1)}\left|s,m_s\pm1\right\rangle$$

这一规律对轨道角动量也适用。

由升降算符可以得到另两个角动量分量：$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$；$\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix}$。

将三个角动量分量的矩阵都除以$\frac{\hbar}{2}$，得到泡利矩阵：

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}.$$

②x 与 y 方向自旋的本征值：直接求相应矩阵的本征值即可。可以发现都是$\pm\frac{\hbar}{2}$。

③自旋为什么没有经典对应

【解释一】如果把自旋看成经典力学中刚体的自转，那么对于电子这种半径极小的粒子，它的自转速度将会超光速。

【解释二】宏观转动的角动量与$\hbar$相比是很大的，角动量量子数可以非常大，导致量子效应体现不出来；但是自旋角动量总是很小，具有很强的不确定性，所以无法过渡成经典的模型。

4、磁矩及其与磁场的相互作用

（1）对于含有电荷的体系，一旦运动起来，就会产生磁矩。在其他学科中已经推导过，轨道磁矩$\vec{\mu}_L=\frac{q}{2m}\vec{L}$；通过实验已经得出，电子自旋磁矩$\vec{\mu}_S=-\frac{e}{m}\vec{S}$；其他微观粒子的自旋磁矩也必须由事实得到，如质子自旋磁矩$\vec{\mu}_p\approx-2.79\frac{e}{m_p}\vec{S}$。

统一写为：$\vec{\mu}=\gamma\vec{S}$。γ称为旋磁比，在这个定义之下可能是负数。

（2）自旋磁矩在匀强磁场下的演化

先看体系的能量：$\hat{H}=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=-\gamma\vec{B}\cdot\hat{\vec{S}}=-\gamma B_j\hat{S}_j$。（使用爱因斯坦求和约定）

从而

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle\hat{\vec{S}}\right\rangle=-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle[\hat{H},\hat{\vec{S}}]\right\rangle=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle[\gamma B_j\hat{S}_j,\hat{S}_k\vec{e}_k]\right\rangle=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\gamma B_j\left\langle[\hat{S}_j,\hat{S}_k]\right\rangle\vec{e}_k=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\gamma B_j(\mathrm{i}\hbar)\left\langle\hat{S}_l\right\rangle\varepsilon_{jkl}\vec{e}_k$$

$$=-\varepsilon_{jlk}\gamma B_j\left\langle\hat{S}_l\right\rangle\vec{e}_k=-\gamma\vec{B}\times\left\langle\hat{\vec{S}}\right\rangle.$$

等式两边乘以γ：$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle=-\gamma\vec{B}\times\langle\vec{\mu}\rangle.$

磁矩均值满足经典规律，绕磁场做进动。

另一种视角：$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{S}\rangle=\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle=-\vec{B}\times\langle\vec{\mu}\rangle.$ 力矩的均值是$-\vec{B}\times\langle\vec{\mu}\rangle=\langle\vec{\mu}\rangle\times\vec{B}$，对应于经典力学的角动量定理。

（3）自旋磁矩在非均匀磁场中的受力

$$\left\langle\vec{F}\right\rangle=-\left\langle\nabla\hat{H}\right\rangle=\left\langle\nabla\left(\vec{\mu}\cdot\vec{B}\right)\right\rangle=\left\langle(\vec{\mu}\cdot\nabla)\vec{B}\right\rangle.$$

若 $\vec{B}=B_z\hat{z}$，则 $\vec{F}=\mu_z\dfrac{\partial B_z}{\partial z}\hat{z}=\gamma S_z\dfrac{\partial B_z}{\partial z}\hat{z}=m_s\gamma\hbar\dfrac{\partial B_z}{\partial z}\hat{z}$.

自旋 s 的粒子，其 m_s 有 $2s+1$ 个取值，所以在磁场中将会有 $2s+1$ 种不同的偏转轨迹。（斯特恩盖拉赫实验：单电子体系产生偶数个条纹——导致自旋假设的提出。）

5、两个自旋的叠加

考虑电子 e 与质子 p 构成的体系。二者均是 1/2 自旋，可以构成四种状态：

$$\left|\uparrow_{\mathrm{e}}\uparrow_{\mathrm{p}}\right\rangle,\ \left|\downarrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle,\ \left|\uparrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle,\ \left|\downarrow_{\mathrm{e}}\uparrow_{\mathrm{p}}\right\rangle$$

它们构成自旋空间的四个标准正交基。其中，对电子的操作与对质子的操作完全独立（直积），电子的算符与质子的算符也总是对易。

考虑二者合成的总自旋角动量：$\hat{\vec{S}}=\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}+\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}$。尝试求解相关本征值与本征态。

（1）与经典情形类似，总角动量的投影就是两个角动量各自投影之和：

$$\hat{S}_z=\hat{S}_{\mathrm{e}z}+\hat{S}_{\mathrm{p}z}\Rightarrow m_s=m_{\mathrm{e}s}+m_{\mathrm{p}s}$$

由此，上述四个基的本征值为 0 或±1（其中有两个基对应 0）。

（2）对于总角动量的大小，有

$$\hat{S}^2=\left(\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}+\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\right)^2=\hat{S}_{\mathrm{e}}^2+\hat{S}_{\mathrm{p}}^2+2\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}=\hat{S}_{\mathrm{e}}^2+\hat{S}_{\mathrm{p}}^2+2\sum_i\hat{S}_{\mathrm{e}i}\hat{S}_{\mathrm{p}i}$$

最后一项涉及点乘，必然出现 x 与 y 分量。前述四个基矢是 $\hat{S}_{\mathrm{e}}^2$、$\hat{S}_{\mathrm{p}}^2$、$\hat{S}_{\mathrm{e}z}\hat{S}_{\mathrm{p}z}$ 的本征态，但它们不全是 $\hat{S}_{\mathrm{e}x}\hat{S}_{\mathrm{p}x}+\hat{S}_{\mathrm{e}y}\hat{S}_{\mathrm{p}y}$ 的本征态，所以它们不都是 $\hat{S}^2$ 的本征态。尽管我们承认总角动量的 $\hat{S}^2$ 与 $\hat{S}_z$ 是对易的，不否认它们共同本征态的存在，但至少不是刚才的这一组。因此，如果要考虑质子与电子整体的状态，必须换一组新的基，使得这组基都是总的 $\hat{S}^2$ 与 $\hat{S}_z$ 的共同本征态。这组本征态应该可以直接用总角动量的量子数标定：$\left|s,m_s\right\rangle$。

我们考虑这两个新量子数的取值。由于 m_s 的取值为 0 或±1，所以我们可以预测 s 不会超过 1（否则将有大于 1 的 m_s 出现），也就是取 0 或 1。这两个量子数正好构成四种状态：$\left|1,1\right\rangle,\ \left|1,0\right\rangle,\ \left|1,-1\right\rangle,\ \left|0,0\right\rangle$，它们就是我们需要的四个共同本征态。考虑这四种状态与原先四个基的变换关系：

首先，$\left|1,1\right\rangle=\left|\uparrow_{\mathrm{e}}\uparrow_{\mathrm{p}}\right\rangle,\ \left|1,-1\right\rangle=\left|\downarrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle$，这是因为只有自旋朝向相同才能达到最大的投影值。但是，另两个中间的本征态就需要通过其他方式得到。例如升降算符：

$\left|1,0\right\rangle\sim\hat{S}_+\left|1,-1\right\rangle=(\hat{S}_{\mathrm{e}+}+\hat{S}_{\mathrm{p}+})\left|\downarrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle\sim\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle+\left|\downarrow_{\mathrm{e}}\uparrow_{\mathrm{p}}\right\rangle\right)$。

但是升降算符只能处理同一个 s 下的状态，因此无法解决 $\left|0,0\right\rangle$ 的归属，还需要另找方法。事实上，当我们已经知道四个基中的三个时，通过正交化就可以直接求出最后一个：$\left|0,0\right\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow_{\mathrm{e}}\downarrow_{\mathrm{p}}\right\rangle-\left|\downarrow_{\mathrm{e}}\uparrow_{\mathrm{p}}\right\rangle\right)$。

其中，三个态 $s=1$，称为三重态；$|0,0\rangle$ 则是单重态。

（3）任意两个角动量 $\hat{\vec{L}}_1$ 与 $\hat{\vec{L}}_2$ 的叠加都可以使用同样思路，最终的结论也具有普适性：总角动量 $l=|l_1-l_2|,|l_1-l_2|+1,...,l_1+l_2$。在原子物理中我们已经介绍了这个结论，并且是使用排列组合的方法说明的，但是当时并不能认识到某些新本征态的是老本征态的叠加，而只是根据 m_1 与 m_2 的取值把老本征态直接归入新的 l，“人满了就发车”，根本没有做基的变换。尽管结果正确，但物理图像是错误的。

第六章 全同粒子

一、全同的概念与性质

1、全同的含义：两个例子的构成、颜色、大小一样，如两个电子、两个中子等。

2、量子力学第五公设：全同粒子不可分辨。

（1）物理原因：两个全同粒子的波函数会相互交叠，此时无法通过任何方式区分这两个粒子，也无法确定测量到的究竟是哪个粒子。

（2）有些时候会讨论定域、非定域的问题。在波函数交叠很小、波包距离非常远时，我们可以认为这种不可分辨性消失了；但大部分情况下我们并不这样考虑，尤其是在相距很近的分子等体系中。

二、两个全同粒子的联合波函数

1、我们希望描述两个粒子的概率分布，因此需要考虑二者各自的位置：

$$\psi=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$$

（1）归一性：$\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=1$。

（2）能量：$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$。

当势能不显含时间时，同样可以分离变量求解；两粒子的联合位置分布同样满足定态薛定谔方程。

2、交换对称性

（1）假设有两个全同粒子 1 和 2，分别占据状态 a 和 b。由于不可分辨，我们无法知道究竟是哪个粒子占据 a、哪个占据 b。两种不可分辨的情形，其总概率幅等于各自概率幅之和。在这里不能将概率进行叠加，而是将波函数进行叠加，因为“不可分辨”，也即可能会产生干涉。这件事必须从物理上理解，因为数学家在概率论中并不研究概率幅的问题。

（2）总体的位置波函数：$\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)+e^{\mathrm{i}\theta}\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$。这里有一个相位差$\theta$的自由度。

（3）交换算符：$\hat{P}\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$。

①由于交换两次之后必然恢复原状，故$\hat{P}^2\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\equiv\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$。也就是说$\hat{P}^2$的本征值为1，任意一个双粒子波函数都是它的本征函数（其实就相当于单位阵）。因此，$\hat{P}$的本征值为±1。

②$\hat{P}$的两种本征态：$\hat{P}\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$或$\hat{P}\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$。

代入$\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)+e^{i\theta}\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$，可以得到$e^{i\theta}=\pm1$。即

$$\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\pm\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$$

取+，交换对称，玻色子；取-，交换反对称，费米子。

③大部分情况下，能量算符中交换1和2没有任何区别，因此$[\hat{H},\hat{P}]=0$，从而交换性质是守恒的，玻色子不会变成费米子，费米子不会变成玻色子。

（4）交换性质与自旋的联系：自旋整数的粒子为玻色子，自旋半整数为费米子。

（5）泡利不相容原理：如令a与b为同一状态，则$\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)=0$。因此，两个费米子不可以处在同一状态上。一般而言，这会导致两个费米子的最低能态比其他类型的粒子更高。

★统计关联：粒子的属性与其统计性质相关。

这种关联性可以等效成一种作用力，费米子存在等效排斥，玻色子存在等效吸引。

三、交换力

1、等效作用力的定量表示，就是考虑粒子之间的平均间距与经典情形相比更大还是更小。需要研究两粒子的平均间距；对于一维而言，是

$$\left\langle(x_1-x_2)^2\right\rangle=\left\langle x_1^2\right\rangle+\left\langle x_2^2\right\rangle-2\langle x_1x_2\rangle$$

这里的关键在于$\langle x_1x_2\rangle$，它与$\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle$的关系决定了两粒子的关联程度。

2、经典粒子：$\phi(x_1,x_2)=\phi_a(x_1)\phi_b(x_2)$。

$$\left\langle(x_1-x_2)^2\right\rangle_{\mathrm{C}}=\iint(x_1^2+x_2^2-2x_1x_2)|\phi_a(x_1)|^2|\phi_b(x_2)|^2\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2=\left\langle x^2\right\rangle_a+\left\langle x^2\right\rangle_b-2\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b.$$

这里，两个粒子毫无关联，1与2的积分可完全分开，故$\langle x_1x_2\rangle=\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle=\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b$。

3、玻色子：$\phi(x_1,x_2)=\phi_a(x_1)\phi_b(x_2)+\phi_a(x_2)\phi_b(x_1)$。

$$\left\langle(x_1-x_2)^2\right\rangle_{\mathrm{B}}=\frac{1}{2}\iint(x_1^2+x_2^2-2x_1x_2)|\phi_a(x_1)\phi_b(x_2)+\phi_a(x_2)\phi_b(x_1)|^2\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2$$

$$=\left\langle x^2\right\rangle_a+\left\langle x^2\right\rangle_b-2\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b-2\left|\langle x\rangle_{ab}\right|^2.$$

这里在取模方时出现了交叉项（干涉项），存在交叠积分：$\langle x\rangle_{ab}\equiv\int x\phi_a(x)\phi_b^*(x)\mathrm{d}x.$

4、费米子：$\left\langle(x_1-x_2)^2\right\rangle_{\mathrm{F}}=\left\langle x^2\right\rangle_a+\left\langle x^2\right\rangle_b-2\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b+2\left|\langle x\rangle_{ab}\right|^2.$

5、共价键——以氢分子为例

（1）化学键本质上是微观粒子之间的作用力。离子键是带电的阴阳粒子直接吸

引；共价键中原子是中性的，但是可以在两个带正电的原子核中间形成浓密的电子云，促进两个原子核靠近，形成一种稳定状态。

（2）假设两个处于基态的氢原子要构成氢分子。考虑两个电子的联合波函数：

$$\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_2)\pm\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_2)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_1)$$

当两个氢原子靠近时，我们无法分辨两个电子分别是谁的。

因此，如果我们希望在 $\vec{r}$ 的位置找到一个电子，该电子可能是 1 也可能是 2：

$$\rho(\vec{r})=\int|\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|^2\delta(\vec{r}-\vec{r}_1)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2+\int|\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|^2\delta(\vec{r}-\vec{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$=\int|\phi(\vec{r},\vec{r}_2)|^2\mathrm{d}\tau_2+\int|\phi(\vec{r}_1,\vec{r})|^2\mathrm{d}\tau_1=2\int|\phi(\vec{r},\vec{r}_2)|^2\mathrm{d}\tau_2$$

$$=2\left|\phi_{100}(\vec{r}-\vec{R}_1)\right|^2+2\left|\phi_{100}(\vec{r}-\vec{R}_2)\right|^2\pm2\phi_{100}(\vec{r}-\vec{R}_1)\phi_{100}(\vec{r}-\vec{R}_2)\int\phi_{100}^*(\vec{r}_2-\vec{R}_2)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_1)\mathrm{d}\tau_2+\text{c.c.}$$

玻色子取+，两核之间更密；费米子取-，两核外侧更密。

但是，电子是费米子，为何还是两核之间更密？原因在于未考虑自旋交换对称性。

由于轨道运动与自旋运动相互独立，有 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{S}_1,\vec{S}_2)=\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi(\vec{S}_1,\vec{S}_2)$。其中：

$$\begin{cases}\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_2)\pm\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_2)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_1)\\ \chi(\vec{S}_1,\vec{S}_2)=\chi_a(\vec{S}_1)\chi_b(\vec{S}_2)\pm\chi_b(\vec{S}_1)\chi_a(\vec{S}_2)\end{cases}$$

空间波函数与自旋波函数都具有一定的交换性质。如果这两者都考虑，那么可以重新定义两种粒子——玻色子，空间与自旋交换性质相同；费米子，空间与自旋交换对称性相反。

这样一来，只要让两个电子的自旋波函数交换反对称，即

$$\chi(\vec{S}_1,\vec{S}_2)=\chi_a(\vec{S}_1)\chi_b(\vec{S}_2)-\chi_b(\vec{S}_1)\chi_a(\vec{S}_2)$$

例如取 $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle-\left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)$ 这一自旋状态。

那么空间波函数就可以取 $\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_2)+\phi_{100}(\vec{r}_1-\vec{R}_2)\phi_{100}(\vec{r}_2-\vec{R}_1)$，从而空间上两个原子核之间的电子云会更密，促进吸引。

6、氦原子的状态

氦原子有两个电子。在激发态下（避免违反泡利原理，认为是 100 与 *nlm* 态），二者可能处于两类不同的状态：

（1）空间波函数交换对称，自旋波函数交换反对称。

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{S}_1,\vec{S}_2)=[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{nlm}(\vec{r}_2)+\phi_{nlm}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle-\left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)$$

该状态被称为 Para-Helium，吸引更紧密，能量更高。

（2）空间波函数交换反对称，自旋波函数交换对称。

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{S}_1,\vec{S}_2)=[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{nlm}(\vec{r}_2)-\phi_{nlm}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)]\cdot\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle\right)\\ |\uparrow\uparrow\rangle\\ |\downarrow\downarrow\rangle\end{cases}$$

这三种状态被称为 Ortho-Helium，能量较低。

（3）氦离子的形成，不一定需要外界输入能量。由于最开始的几个能级相差很大，所以激发态与基态之间的能级差往往比激发态与自由状态（0 能量）的能量差更大。此时，一个电子从激发态跃迁回基态，就可以使另一个激发态的电子直接升高至自由状态，即发生电离。

第七章 不含时微扰法

一、非简并微扰

1、我们知道，薛定谔方程作为偏微分方程，可解情形很少。但是，从近似角度考虑，可将复杂的哈密顿看成简单哈密顿加上一个微小变化，对该微小变化导致的影响进行展开。

2、考虑一个原先具有 $\hat{H}_0$ 能量的体系，它具有初始的本征能量与本征态：

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

这里没有简并情况，即 $\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle=\delta_{mn}$。

假设加入了有一个具有某种形式的微扰能量：$\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'$

这样写是基于三种想法：

（1）在哈密顿中加入一个可变参量λ，可以处理形式相同但幅度不同的所有微扰，是做一类问题而非一个问题；

（2）在做展开时，可直接以λ为变量做展开，体现出近似的阶数；

（3）原则上只有在$\lambda \ll 1$ 时级数才收敛，但我们强行不考虑敛散性的问题，默认最后取$\lambda=1$ 是可行的。（也可以认为λ本就不需要很小，越高阶的能量修正越趋近于 0，级数会自然收敛。）

3、将本征能量与本征函数展开：$\begin{cases}E_n=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2E_n^{(2)}+\ldots\\ \psi_n=\psi_n^{(0)}+\lambda\psi_n^{(1)}+\lambda^2\psi_n^{(2)}+\ldots\end{cases}$

代入加微扰后的薛定谔方程 $\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n$。得到如下关系：

0阶，$\hat{H}_0\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$;

1阶，$\hat{H}_0\psi_n^{(1)}+\hat{H}'\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}+E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$;

2阶，$\hat{H}_0\psi_n^{(2)}+\hat{H}'\psi_n^{(1)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}+E_n^{(1)}\psi_n^{(1)}+E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$;

...

4、一阶能量修正

1 阶方程投影到$\psi_m^{(0)}$，得

$$\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)} \delta_{mn}$$

令 $m=n$，结合 $\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left\langle \hat{H}_0 \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = E_m^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$，可得

$$\boxed{E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = \hat{H}'_{nn}}$$

物理意义：相当于 n 状态下微扰哈密顿的平均值，也即将微扰哈密顿均匀分布在区间中时它的值，而不考虑区间内能量的变化。

5、一阶波函数修正

在上述方程中，如果 $m \neq n$，可得 $\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$。

从而 $\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \dfrac{\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \dfrac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$。故 $\boxed{\left| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{m \neq n} \dfrac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left| \psi_m^{(0)} \right\rangle}$。

这里没有考虑 $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 的贡献，但实际上就可以认为 $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 对一阶波函数并无修正。可以这样考虑：既然一阶修正是个微小的函数，它在各个基上投影的大小应该都是很小的，即 $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle << 1$。但是，作为第 n 个波函数的一阶修正，$\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 已经出现在 0 阶项，所以一阶修正里面 $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 的贡献已经被 0 阶的 $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 淹没了，也即

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \ldots = 1 + \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \ldots \approx 1$$

其他波函数对一级修正的贡献由于没有体现在 0 阶项中，还是需要保留。总而言之，就是每个本征态的贡献取最低阶项，而 $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ 最早出现在 0 阶，其他波函数最早出现在 1 阶，这就导致了对待二者的区别。

6、二阶能量修正

2 阶方程投影到$\psi_m^{(0)}$，得

$$\left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi_n^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(2)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(2)} \delta_{mn}$$

令 $m=n$，得

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle \approx \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_m^{(0)} \right\rangle$$

即 $\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \dfrac{\left| H'_{mn} \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$。

物理意义：在微扰作用下，粒子未必能稳定地待在一个本征态，而是会有跃迁，跃迁的强度（矩阵元）对应能量修正的大小。

7、实例：电极化问题——磁化率的求解。（$\vec{P} = \chi \vec{E}$）

考虑谐振子+微弱电场：$\hat{H}_0 = -\dfrac{\hbar^2}{2m} \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{1}{2} m \omega^2 x^2$，$\hat{H}' = -qEx$。

①矩阵元：

$$H'_{mn}=-qE\langle m|x|n\rangle=-qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle m|(\hat{a}_{+}+\hat{a}_{-})|n\rangle=-qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle m|\left(\sqrt{n+1}|n+1\rangle+\sqrt{n}|n-1\rangle\right)$$

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

说明：*H*'矩阵没有对角元，从而没有一阶能量修正，只有二阶。

②二阶能量修正：

$$E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{n,n+1}|^2}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}+\frac{|H'_{n,n-1}|^2}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}=q^2E^2\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\frac{n+1}{-\hbar\omega}+\frac{n}{\hbar\omega}\right)=-\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}.$$

③一级波函数修正：

$$|\psi_n^{(1)}\rangle=\sum_{m\neq n}\frac{\hat{H}'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle=\frac{\hat{H}'_{n,n+1}}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}}|\psi_{n+1}^{(0)}\rangle+\frac{\hat{H}'_{n,n-1}}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}|\psi_{n-1}^{(0)}\rangle$$

$$=\frac{qE}{\hbar\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n+1}|\psi_{n+1}^{(0)}\rangle-\sqrt{n}|\psi_{n-1}^{(0)}\rangle\right)$$

④在不加微扰时电子平均位于 0 处，加微扰后有所偏移：

$$\Delta x_n=\langle\psi_n|x|\psi_n\rangle-\langle\psi_n^{(0)}|x|\psi_n^{(0)}\rangle=\langle\psi_n|x|\psi_n\rangle=\frac{qE}{m\omega^2}$$

都是同一个值。故 $P=q\Delta x=\frac{q^2E}{m\omega^2}\Rightarrow\chi=\frac{q^2}{m\omega^2}$.

二、简并微扰

1、在非简并微扰中，因为不同本征态能量不同，所以分母 $E_n^{(0)}-E_m^{(0)}$ 非 0，式子有意义。但是，对于存在简并的情形，显然不可以这样处理。

2、一般而言，同一能量下各个简并态之间的作用远远强于其他能级上各状态对它们的作用。因此，在简并微扰下，我们不再考虑全体状态，而是考虑同一能量下各个正交本征态构成的子空间。

在这个子空间里，所有状态都拥有一样的能量，所以无论选谁为基都是没有区别的，但是有方便与不方便之分——我们需要求解 *H*'的本征值与本征矢，从而直接算出加入微扰后的一级能量和对应的本征态，但是如果基选得不好，*H*'可能是非对角化的（因为 H_0 的本征态未必是 *H*'的本征态），会比较麻烦。H_0 对基的选取是随意的，但是 *H*'的要求可能比较高，它的存在可能会使得这个体系的本征态变得唯一。

3、考虑到计算的复杂性，我们希望一开始就选择最好的基，让 *H*'可以直接对角化，从而可以很方便地得出本征能量，而对应的本征态就是已经选出的这些基。能够做到这一点的充分条件是：**找到一个算符 $\hat{A}$ 使得** $[\hat{A},\hat{H}_0]=[\hat{A},\hat{H}']=0$。对易意味着具有共同本征态，从而可以以 $\hat{A}$ 为第三方更方便地寻找需要的本征态。它的物理意义是，我们可以通过 $\hat{A}$ 算符给这些本征态添加信息，从而将它们区分开

来。例如，氢原子同一能层 n 下的各状态能量都一样，它们对哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 而言是无差别的，但是对 $\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$、$\hat{S}_z$ 而言是有差别的。我们通过添加量子数 l、m、m_s 来区分这些状态，并以它们为基，这样或许就可以得到一个对角化的 H'，因为这些附加的标识很可能就会影响到这些状态的能量，使得它们在微扰下成为非简并本征态（也就是所谓的“能级分裂”）。如果没有这些算符帮助我们进行鉴别，我们的寻找将是效率低下的。

★另一种理解：能够和两部分哈密顿都对易的算符，必然是与总哈密顿对易的，这就意味着这一物理量在加入微扰后是守恒的；也只有守恒的物理量，才能够用来对状态进行标识。

当然，有些时候比较幸运，即使没有选择正确的基，H'依然是对角化的，这需要做具体计算方能知晓。

4、Stark 效应（不考虑自旋）

Stark 效应是指原子在电场下出现的能级分裂。考虑氢原子的第二能层，在不加电场时它是四重简并：200、210、211、21 -1。

微扰哈密顿 $\hat{H}'=-eEz$；在子空间内的矩阵元为

$$-eE\langle 2l'm'|z|2lm\rangle=-eE\langle 2l'm'|r\cos\theta|2lm\rangle=-eE\int R_{2l'}(r)R_{2l}(r)r\mathrm{d}r\int Y_{l'}^{m'*}Y_l^m\cos\theta\mathrm{d}\Omega.$$

注意到 $\cos\theta=Y_1^0$，以及 $\boxed{\left\langle Y_l^m\middle|Y_{l'}^{m'}\middle|Y_{l''}^{m''}\right\rangle\propto\delta_{l,l'\pm l''}\delta_{m,m'+m''}}$，可以发现很多矩阵元都是 0。（做复杂问题一定先找到尽可能多的 0，简化计算。）

很遗憾，$\hat{H}'=-3eEa_0\begin{pmatrix}0&1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}$，并不对角化，只能强算本征值与本征态。

其本征值为 0 和 $\pm 3eEa_0$，能级一分为三；我们还可以求出相应的本征值：

（1）0，对应 211 和 21 -1；

（2）+$3eEa_0$，对应 200-210；

（3）-$3eEa_0$，对应 200+210。

5、相对论修正、L-S 耦合与塞曼效应

（1）氢原子中存在很多微扰。例如，运动电子存在相对论能量修正；电子的轨道磁矩与自旋磁矩存在相互作用；当外加 z 方向磁场时两个磁矩还会受到磁场的作用。考虑三者的哈密顿量：

$$\begin{cases}\hat{H}'_r=-\dfrac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}\\ \hat{H}'_{so}=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{2m^2c^2r^3}\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{L}}\\ \hat{H}'_Z=\dfrac{eB}{2m}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)\end{cases}$$

（2）仅相对论修正：该微扰与 $\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 对易，因此仍可以选用氢原子的本征态。

$$\langle nlm|\hat{H}_r'|nlm\rangle=-\langle nlm|\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}|nlm\rangle=-\frac{1}{2mc^2}\langle nlm|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)^2|nlm\rangle$$

$$=-\frac{1}{2mc^2}\langle nlm|\left(\hat{H}_0-V\right)^2|nlm\rangle=-\frac{1}{2mc^2}\langle nlm|E_n^2-2E_nV+V^2|nlm\rangle$$

$$=-\frac{1}{2mc^2}\left[E_n^2+2E_n\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl}+\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl}\right]=-\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(\frac{4n}{l+1/2}-3\right).$$

该修正与量子数 m 无关，说明没有完全解除简并。

（3）仅 L-S 耦合：该微扰虽然与 $\hat{L}^2$、$\hat{S}^2$ 对易，但是与 $\hat{L}_z$、$\hat{S}_z$ 不对易，所以不可以使用原先的本征态，原因在于轨道与自旋之间发生相互作用，二者并不是守恒的（主要是方向会变）。但是，若令 $\hat{\vec{J}}=\hat{\vec{L}}+\hat{\vec{S}}$，则 $\hat{J}^2$、$\hat{J}_z$ 可以与微扰对易，也就是只有总角动量是守恒的。此时，我们取总角动量的本征态 $|n,l,s,j,m_j\rangle$，则微扰哈密顿是对角化的：

$$\langle n,l,s,j,m_j|\hat{H}_{so}'|n,l,s,j,m_j\rangle=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{1}{m^2c^2}\langle n,l,s,j,m_j|\frac{\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{L}}}{r^3}|n,l,s,j,m_j\rangle$$

$$=\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\frac{1}{m^2c^2}\langle n,l,s,j,m_j|\frac{\hat{J}^2-\hat{S}^2-\hat{L}^2}{r^3}|n,l,s,j,m_j\rangle$$

$$=\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar^2}{m^2c^2}\langle n,l,s,j,m_j|\frac{j(j+1)-s(s+1)-l(l+1)}{r^3}|n,l,s,j,m_j\rangle$$

$$=\frac{E_n^2}{mc^2}\cdot n\cdot\frac{j(j+1)-s(s+1)-l(l+1)}{l(l+1)(l+1/2)}.$$

不同的总角动量大小会导致不同的能量，因为它反映了两个角动量之间的夹角，这个夹角会影响到二者的点乘。

★将相对论修正与 L-S 耦合修正相加，可得 $\boxed{E_{fs}=\frac{E_n^2}{mc^2}\left(3-\frac{4n}{j+1/2}\right).}$ 这一能量修正称为精细结构。而总能量则为

$$\boxed{E_n^t=\frac{E_1}{n^2}\left[1+\frac{2|E_1|}{mc^2}\frac{1}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)\right]}$$

其中有一个常数 $\boxed{\alpha=\sqrt{\frac{2|E_1|}{mc^2}}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}}$，称为精细结构常数，约为 1/137。

（4）塞曼效应：外磁场可有可无，但是原子精细结构不可能避免，因此需要比较外磁场作用与精细结构的相对大小。

①弱磁场，塞曼作用能远小于精细结构修正。此时，精细结构的影响占主导，因此使用精细结构中的基 $|n,l,s,j,m_j\rangle$。

此时，为了方便，将塞曼能量写成$\frac{eB}{2m}(\hat{J}_z+\hat{S}_z)$。基$\left|n,l,s,j,m_j\right\rangle$是不同$m_s$状态的叠加，所以它没有$m_s$这个量子数，但能量中又不可避免地出现了$\hat{S}_z$，所以在遇到它时只能把$\left|n,l,s,j,m_j\right\rangle$写成不同$\left|n,l,m,s,m_s\right\rangle$的线性组合，才能计算。这个线性组合的表达式是：$\boxed{\left|n,l,s,j,m_j\right\rangle=\sum_{m+m_s=m_j}C_{m,m_s}^{j,m_j}\left|n,l,m,s,m_s\right\rangle}$

其中C_{m,m_s}^{j,m_j}称为C-G系数。对于1/2自旋，若$l\geqslant1$，可以较好地写出：

$$\boxed{\left|n,l,\frac{1}{2},l\pm\frac{1}{2},m_j\right\rangle=\pm\sqrt{\frac{l\pm m_j+1/2}{2l+1}}\left|n,l,m_j-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{l\mp m_j+1/2}{2l+1}}\left|n,l,m_j+\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle}$$

因此$\left\langle n,l,s,j,m_j\left|\hat{S}_z\right|n,l,s,j,m_j\right\rangle=\pm\frac{m_j}{2l+1}\hbar$.

从而

$$E_Z=\frac{eB}{2m}\left\langle n,l,s,j,m_j\left|\left(\hat{J}_z+\hat{S}_z\right)\right|n,l,s,j,m_j\right\rangle=\frac{eB\hbar}{2m}m_j\left(1\pm\frac{1}{2l+1}\right)$$

定义朗德因子$g=1\pm\frac{1}{2l+1}$，玻尔磁子$\mu_B=\frac{\hbar e}{2m}$，则

$$\boxed{E_Z=m_jg\mu_BB}$$

★我们现在要求的相当于是该能态上平均的塞曼能量。量子力学这里，我们使用了最直接的矩阵元方式来计算；原子物理中的做法可能更加形象，是直接将电子的总角动量对时间求平均，然后利用$E_Z=-\left\langle\vec{\mu}_J\right\rangle\cdot\vec{B}$得到了同样的结果。我们也可以验证，原子物理中的公式$g=\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\frac{s(s+1)-l(l+1)}{j(j+1)}$在$s=\frac{1}{2}$时与这里的公式是一致的。

②强磁场，塞曼能量远大于精细结构修正。此时优先考虑与塞曼效应能量相对易的基。由于$\hat{j}^2$与$\hat{L}_z$、$\hat{S}_z$不对易，所以$\left|n,l,s,j,m_j\right\rangle$不适用；而$\left|n,l,m,s,m_s\right\rangle$涉及的几个算符没有这个问题，因此应当选择$\left|n,l,m,s,m_s\right\rangle$。

此时，需要把塞曼能量还原成$\frac{eB}{2m}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)$，然后可以方便地计算能量：

$$E_Z=\left\langle n,l,m,s,m_s\left|H_Z'\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle=\frac{eB}{2m}\left\langle n,l,m,s,m_s\left|(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle$$

$$=(m+2m_s)\mu_BB.$$

我们会发现其结果与弱场完全不同，主要原因在于强场和弱场对应于不同的本征态，或者说不同的基。原则上二者的过渡应该是平缓的，但我们取了极端，改变了考虑问题的先后顺序，所以看起来似乎不是那么有关联。

★在强磁场下，本征态改变，必须重新计算精细结构：

$$E_{fs}'=\left\langle n,l,m,s,m_s\left|(\hat{H}_r'+\hat{H}_{so}')\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle$$

$$=\left\langle n,l,m,s,m_s\left|\hat{H}_r'\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle+\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2}\left\langle n,l,m,s,m_s\left|\frac{\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{L}}}{r^3}\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle$$

$$=-\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(\frac{4n}{l+1/2}-3\right)+\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 m^2c^2}\left\langle n,l,m,s,m_s\left|\frac{2\hat{S}_z\hat{L}_z+\hat{S}_+\hat{L}_-+\hat{S}_-\hat{L}_+}{r^3}\right|n,l,m,s,m_s\right\rangle$$

$$=-\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(\frac{4n}{l+1/2}-3\right)+\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 m^2c^2}mm_s\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl}$$

$$=-\frac{E_1}{n^2}\frac{\alpha^2}{n^2}\left[\frac{l(l+1)-mm_s}{l(l+1)(l+1/2)}n-\frac{3}{4}\right].$$

③中等磁场：三种修正量级差不多。此时，已经很难从主导因素上决定究竟选择哪一组基，而只能从计算方便程度出发，我们希望把较为复杂的哈密顿量对角化。我们认为精细结构比较复杂，因此使用$\left|n,l,s,j,m_j\right\rangle$这组基。此时塞曼能算符不可能对角化，我们只能直接计算其本征值与本征态。

6、超精细结构

超精细结构是考虑了质子的自旋（核自旋），并计算电子磁矩在质子磁场中的能量。

（1）质子的磁矩：$\vec{\mu}_{\mathrm{p}}=\dfrac{e}{2m_{\mathrm{p}}}g_{\mathrm{p}}\vec{S}_{\mathrm{p}}$，其中$g_{\mathrm{p}}\sim 5.58$。

（2）质子激发的磁场：$\vec{B}_{\mathrm{p}}=\dfrac{\mu_0}{4\pi}\dfrac{3(\vec{\mu}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{r})\hat{r}-\vec{\mu}_{\mathrm{p}}}{r^3}+\dfrac{2}{3}\mu_0\vec{\mu}_{\mathrm{p}}\delta(\vec{r})$。

第二项是考虑到了磁偶极子内部的电场。之所以考虑这一项，是因为电子现在以电子云的形式存在，有一定概率落在原点处。

（3）超精细相互作用的哈密顿量：

$$\hat{H}_{hf}=-\vec{\mu}_{\mathrm{e}}\cdot\vec{B}_{\mathrm{p}}=\frac{\mu_0 g_{\mathrm{p}}e^2}{8\pi m_{\mathrm{p}}m_{\mathrm{e}}}\frac{3(\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{r})(\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}\cdot\hat{r})-\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}}{r^3}+\frac{\mu_0 g_{\mathrm{p}}e^2}{3m_{\mathrm{p}}m_{\mathrm{e}}}\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}\delta(\vec{r})$$

（4）考虑最简单的基态情形，此时质子和电子的状态都要讨论：

$$\psi_{\mathrm{pe}}=\psi_{100}(\vec{r})\left|S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}\left|S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\right\rangle$$

而两粒子的自旋分为四种情形，在无微扰时它们是简并的；在引入超精细相互作用之后，四者成为子空间的正交基。

首先：

$$\left\langle 100,S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\left|\frac{3(\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{r})(\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}\cdot\hat{r})-\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}}{r^3}\right|100,S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\right\rangle=\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\left\langle 100,S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\left|\frac{3\hat{r}\hat{r}-\vec{\vec{I}}}{r^3}\right|100,S_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{p}}\right\rangle\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}=0$$

这是由于空间对称性。对于经典体系，电子无法与质子重合，因此其附加能量就是 0；也就是说，超精细结构是纯粹的量子效应。

其次，上面说到的四种情形本质上就是两粒子角动量叠加的结果，包括单重

态和三重态，可以用总角动量的$|s,m_s\rangle$来表示。由此来求下一项：

$$\langle s,m_s|\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}\delta(\vec{r})|s,m_s\rangle=|\psi_{100}(0)|^2\langle s,m_s|\hat{\vec{S}}_{\mathrm{p}}\cdot\hat{\vec{S}}_{\mathrm{e}}|s,m_s\rangle$$

$$=\frac{1}{2\pi a_0^3}\langle s,m_s|(\hat{S}^2-\hat{S}_{\mathrm{p}}^2-\hat{S}_{\mathrm{e}}^2)|s,m_s\rangle=\frac{1}{2\pi a_0^3}\left[s(s+1)-\frac{3}{2}\right].$$

所以$E_{hf}=\dfrac{\mu_0\hbar^2}{6\pi a_0^3}\dfrac{g_{\mathrm{p}}g_{\mathrm{e}}e^2}{m_{\mathrm{p}}m_{\mathrm{e}}}\left[s(s+1)-\dfrac{3}{2}\right].$

此时，质子与电子的三重态、单重态体现出不同的能量。但是这个能量差别非常小，比精细结构小三个量级（原因在于质子质量比电子质量大三个量级），产生的电磁波处于微波频段（波长 21cm）。

第八章 变分法

一、变分法的基本思路

1、变分法不打算从解析的方式直接计算，因为相对比较麻烦；它是通过预估基态能量上限，将基态能量取最小值时的参数求出，得到确定的函数形式。

2、已知体系的总哈密顿量$\hat{H}$，波函数为ψ，则$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\geq E_1$。

【证明】将波函数在本征态上展开：$\psi=\sum_n C_n\psi_n$。则

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\sum_{m,n}C_m^*C_n\langle\psi_m|\hat{H}|\psi_n\rangle=\sum_{m,n}C_m^*C_nE_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle=\sum_{m,n}C_m^*C_nE_n\delta_{mn}$$

$$=\sum_{m,n}|C_n|^2E_n\geq\sum_{m,n}|C_n|^2E_1=E_1.$$

物理意义：该体系下的波函数，要么正好是基态，要么是更高的能态或者它们的混合。只要波函数中含有了激发态的成分，则其能量均值一定高于基态能量，当状态恰好就是基态时才取等号。

3、寻找基态的方法：先猜测归一化波函数的形式，一般只带一个待定参数；随后，尝试估算$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$的最小值，也就是在现有函数形式下让它尽量小，则它所达到的最小值是基态能量的可能值，此时可以根据取等条件确定参数的值，从而得出波函数的形式。

4、若要寻找激发态，也可以使用类似的方法。寻找一个函数与基态正交，并且在除去基态的空间中能量尽量小，那么该状态就近似为第一激发态。但是，由于是建立在基态的基础上，所以越往后误差可能越大。

二、实例

1、氦原子

（1）能量：$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\equiv\hat{H}_1+\hat{H}_2+V_{ee}.$

（2）猜测波函数形式：能量的特殊之处在于有两个电子的耦合。因此，我们假设这种排斥力可以等效成一种屏蔽：$\psi=\frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3}\exp\left[-\frac{Z^*(r_1+r_2)}{a_0}\right]$。

调整 Z^* 的值，使得 $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ 最小。

$$\langle\psi|\hat{H}_1|\psi\rangle=\langle\psi|\hat{H}_2|\psi\rangle=\langle\psi_1|-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}|\psi_1\rangle$$

$$=\frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3}\int\exp\left(-\frac{Z^*r_1}{a_0}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)\exp\left(-\frac{Z^*r_1}{a_0}\right)\mathrm{d}\tau_1=(4Z^*-Z^{*2})E_1.$$

取 $Z^*=2$，可得最小值，也就是类氢原子的结论。

下面考虑第三项：

$$\langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle=\left(\frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3}\right)^2\int\exp\left[-\frac{Z^*(r_1+r_2)}{a_0}\right]\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\exp\left[-\frac{Z^*(r_1+r_2)}{a_0}\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=-\frac{5}{4}Z^*E_1.$$

总体而言有 $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\left(\frac{27}{4}Z^*-2Z^{*2}\right)E_1$. 最小值点为 $Z^*=\frac{27}{16}$，$E_g=-77.5\mathrm{eV}$.

由电子相互作用产生的能量达 30eV，不再是微扰，因此微扰法并不合适。

2、氢分子离子 H_2^+：两个质子、一个电子。

（1）能量：$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$。其中 R 是两个质子间的距离。

（2）以 R 为变分参量，考虑其是否存在稳定平衡点。函数形式猜测为

$$\psi=A[\psi_{100}(\vec{r}_1)+\psi_{100}(\vec{r}_2)]$$

注意两个 100 波函数不是正交的。根据归一性：

$$A^2\left[2+2\int\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)\mathrm{d}\tau\right]=1\Rightarrow A^2=\frac{1}{2(1+I)}.$$

其中 $I=\int\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)\mathrm{d}\tau=\left(1+x+\frac{x^2}{3}\right)e^{-x}$，$x=\frac{R}{a_0}$.

因此

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=\frac{1}{2(1+I)}\langle\psi_{100}(\vec{r}_1)+\psi_{100}(\vec{r}_2)|\hat{H}|\psi_{100}(\vec{r}_1)+\psi_{100}(\vec{r}_2)\rangle=E_1\left[1-\frac{2}{x}+\frac{2(D+X)}{1+I}\right]$$

其中：

$$D=\left\langle\psi_{100}(r_1)\left|\frac{a}{r_2}\right|\psi_{100}(r_1)\right\rangle=\frac{1}{x}-\left(1+\frac{1}{x}\right)e^{-2x},$$

$$X=\left\langle\psi_{100}(r_2)\left|\frac{a}{r_2}\right|\psi_{100}(r_1)\right\rangle=(1+x)e^{-x},$$

$$I=e^{-x}\left(1+x+\frac{1}{3}x^2\right),$$

考察它关于 x 的函数图像，发现在 1~2 之间有一个极小值点，说明氢分子离子可以稳定存在。

★变分法的好处：能量的估计可以比波函数的估计更准确。

原因：当 $|\psi\rangle=|E_1\rangle+|\delta\psi\rangle$ 时，有

$$\langle E_1'\rangle=\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}=\frac{\langle E_1|\hat{H}|E_1\rangle+\langle\delta\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle}{1+\langle\delta\psi|\delta\psi\rangle}\approx\left(E_1+\langle\delta\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle\right)\left(1-\langle\delta\psi|\delta\psi\rangle\right)$$

$$=E_1+o(\delta\psi^2).$$

也就是说，波函数一级修正后，能量已经可以修正到二级了。

第九章 WKB 近似

一、WKB 近似的基本思路与方法

1、在量子力学中，最为简明的一种情形是自由空间，此时势能完全平坦，粒子的波函数为平面波。对于不那么平坦的一维势场，可以在局域点让其平坦化，建立局域的平面波或衰逝波。

2、WKB 近似条件：希望势能相对变化小，在小区间内出现较多的完整波，即

$$\lambda\left|\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right|<<1.$$

二、WKB 近似的结果

1、设波函数的振幅与相位分别是 x 的函数：$\psi(x)=A(x)e^{\mathrm{i}\varphi(x)}$。

代入定态薛定谔方程之后，可以得到：$\begin{cases}A''(x)-A(x)\varphi'^2(x)=-\dfrac{p^2(x)}{\hbar^2}A(x),\\ 2A'(x)\varphi'(x)+A(x)\varphi''(x)=0.\end{cases}$

其中，$p(x)=\sqrt{2m[E-V(x)]}$ 具有动量的量纲，它可以等效看成一个随空间变化的波矢，类似于光在折射率连续变化的介质中的行为。在经典区域，粒子的能量高于势能，因此该函数是实数。

2、目前而言还没有任何近似，但为了解方程的方便，认定

$$\varphi'^2(x)-\frac{p^2(x)}{\hbar^2}=\frac{A''(x)}{A(x)}\approx 0$$

它的含义是，振幅变化非常慢，而势能的微小又使得等号左边两项差不多。

因此：$\boxed{\varphi(x)=\pm\frac{1}{\hbar}\int p(x)\mathrm{d}x}$，该式的意义很鲜明，表明波程产生的相位移动。

然后，有 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(A^2\varphi')=0$，所以 $A(x)=\frac{C}{\sqrt{\varphi'(x)}}=\frac{C}{\sqrt{p(x)}}$. 故

$$\boxed{\psi(x)=\frac{C}{\sqrt{p(x)}}\exp\left(\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int p(x)\mathrm{d}x\right)}$$

注意：一般而言，对于分段的势能，$p(x)$会分段；我们承认因此而导致的波函数分段，但在设积分常数时一般不对常数分段，也就是认定每一段中的积分常数 C 都是同一个。

3、在非经典区域，粒子的能量低于势能，无法产生传播波；此时 $p(x)$为纯虚数，对应于衰逝波：

$$\boxed{\psi(x)=\frac{C}{\sqrt{|p(x)|}}\exp\left(\pm\frac{1}{\hbar}\int|p(x)|\mathrm{d}x\right)}$$

三、实例

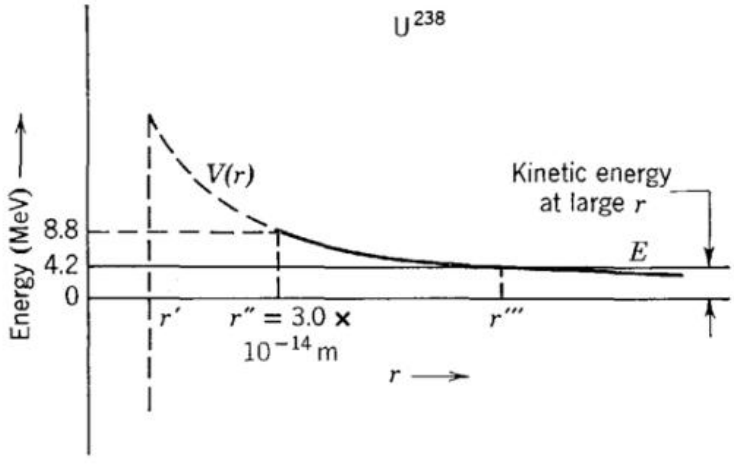
1、考虑一个有限高方势垒。如果粒子从左边入射，则入射波向右、反射波向左、透射波向右。在势垒中会有衰逝波，而向右衰减的波应该更显著，向左衰减的波则可能是衰逝波的反射，可以忽略。

此时，设势垒宽为 a，有 $t\sim\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_0^a|p(x')|\mathrm{d}x'\right)\Rightarrow T\sim\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_0^a|p(x')|\mathrm{d}x'\right)$.

也即衰逝波在 a 处的幅值基本就是传出去的幅值。

2、核衰变与核辐射

^{238}U 等放射性元素可以放出α粒子；α粒子与原子核的势能表现为短程吸引（势阱）、长程排斥（势垒），因此α粒子需要穿透该势垒才能放射出去。



如图，已知α粒子的初始能量约为 4.2MeV。我们希望它可以从 r’穿透到 r’’’处，这一事件实现的概率为

$$T=\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{r'}^{r'''}\sqrt{2m[V(x')-E]}\mathrm{d}x'\right)\approx\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{r'}^{r'''}\sqrt{2m\left[\frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 x'}-E\right]}\mathrm{d}x'\right).$$

单位时间内隧穿的次数为$\left|\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right|=\frac{v}{2r_1}T\sim\frac{T}{2r_1}\sqrt{\frac{2E}{m}}$，也就是衰变速率。

四、连接公式

本部分实际上很重要，但数学较麻烦，暂时略去，之后会进行整理。

第十章 含时微扰理论

一、含时微扰的基本思路

不含时微扰主要讨论微扰对本征能量与本征态的改变。但是，有时我们并不对此感兴趣。我们希望，在不怎么改变原先本征态的情况下，让粒子的状态在若干个能级之间实现跃迁。这一过程涉及到随时间的演化，因此需要让微扰含时。

二、两能级体系的含时微扰

1、研究两能级体系的意义：实际问题中，跃迁前后一般只有两个能态是重要的。

2、加微扰之前的两能级体系：$\hat{H}_0\psi_{1,2}=E_{1,2}\psi_{1,2}$。

总体状态：$\psi(t)=C_1\psi_1\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_1t}{\hbar}\right)+C_2\psi_2\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_2t}{\hbar}\right)$。

3、加入微扰之后，假设还是可以在两个本征态上展开，但是系数随时间变化：

$$\psi(t)=C_1(t)\psi_1\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_1t}{\hbar}\right)+C_2(t)\psi_2\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E_2t}{\hbar}\right)$$

代入含时薛定谔方程：

$$\boxed{\begin{pmatrix}\dot{C}_1\\\dot{C}_2\end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix}H'_{11}&H'_{12}e^{-\mathrm{i}\omega_0t}\\H'_{21}e^{\mathrm{i}\omega_0t}&H'_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}}$$

在一般情形下，就使用此方程，解线性方程组。其中，$\omega_0=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$为跃迁的特征频率（固有频率）；$H'_{ij}=\left\langle\psi_i\left|\hat{H}'\right|\psi_j\right\rangle$。

但是，对于某些特殊情形，例如对称性较好的体系，上述矩阵主对角元素为0：

$$\begin{pmatrix}\dot{C}_1\\\dot{C}_2\end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix}0&H'_{12}e^{-\mathrm{i}\omega_0t}\\H'_{21}e^{\mathrm{i}\omega_0t}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}$$

对这种特殊情形，可以写成$\begin{pmatrix}\dot{C}_1\\\dot{C}_2\end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix}H'_{12}e^{-\mathrm{i}\omega_0t}C_1\\H'_{21}e^{\mathrm{i}\omega_0t}C_2\end{pmatrix}$。

4、解上述方程组的方法：从零阶开始，层层迭代。

假设粒子一开始在低能态：$\begin{pmatrix}C_1^{(0)}\\C_2^{(0)}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$。

采用迭代$\begin{pmatrix}\dot{C}_1^{(n+1)}\\ \dot{C}_2^{(n+1)}\end{pmatrix}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\begin{pmatrix}H'_{11} & H'_{12}e^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\\ H'_{21}e^{\mathrm{i}\omega_0 t} & H'_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1^{(n)}\\ C_2^{(n)}\end{pmatrix}$可使态矢$\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}$逐渐趋向于不动点，得到最终结果。（如果不相信，可以尝试在某些具体情境中代入数据进行计算，会发现每一次迭代的结果都是在原有结果的基础上增加一个$\hbar$的更高阶项。）对于对角元为 0 的情形，可以直接给出结果：

（1）一阶近似：$\begin{pmatrix}C_1^{(1)}\\ C_2^{(1)}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\ \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H'_{21}(t')e^{\mathrm{i}\omega_0 t'}\mathrm{d}t'\end{pmatrix}$。

一阶近似一般都会导致两系数模方和大于 1，这是由于近似不完全产生的，非常正常。一般而言，第一个分量就取成 1。

（2）二阶近似：$\begin{pmatrix}C_1^{(2)}\\ C_2^{(2)}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t\left[\int_0^{t'}H'_{21}(t'')e^{\mathrm{i}\omega_0 t''}\mathrm{d}t''\right]H'_{12}(t')e^{-\mathrm{i}\omega_0 t'}\mathrm{d}t'\\ \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H'_{21}(t')e^{\mathrm{i}\omega_0 t'}\mathrm{d}t'\end{pmatrix}$。

可以看出，高阶近似将会逐渐弥补一阶近似概率和大于 1 的不足。

5、正弦微扰

假设给体系施加周期性微扰：$\hat{H}'=V(\vec{r})\cos\omega t$。

（1）一阶近似为

$$C_2^{(1)}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{21}\cos\omega t' e^{\mathrm{i}\omega_0 t'}\mathrm{d}t'=-\frac{\mathrm{i}V_{21}}{2\hbar}\int_0^t\left(e^{\mathrm{i}\omega t'}+e^{-\mathrm{i}\omega t'}\right)e^{\mathrm{i}\omega_0 t'}\mathrm{d}t'$$

$$=-\frac{V_{21}}{2\hbar}\left(\frac{e^{\mathrm{i}(\omega_0+\omega)t}-1}{\omega_0+\omega}+\frac{e^{\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t}-1}{\omega_0-\omega}\right).$$

（2）旋转波近似：认为$\omega_0+\omega$的波动没有足够的响应，将其舍去。

于是$C_2^{(1)}\approx-\frac{V_{21}}{2\hbar}\frac{e^{\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t}-1}{\omega_0-\omega}=-\frac{V_{21}}{2\hbar(\omega_0-\omega)}e^{\frac{\mathrm{i}(\omega_0-\omega)t}{2}}\sin\frac{(\omega_0-\omega)t}{2}.$

其模方关于ω的图像类似于共振曲线，在ω_0附近达到最大值，说明在该频率下体系与外界匹配得最好，有最大的概率发生跃迁。

（3）事实上一开始就可以落实旋转波近似：$\hat{H}'=\frac{1}{2}V(\vec{r})e^{\mathrm{i}\omega t}$。这样计算会比较简单，甚至可以严格求解薛定谔方程。

（4）更具体一些：假如是匀强电场，$\hat{H}'=-e\vec{E}\cdot\vec{r}=-eE_0 z\cos\omega t$，则有

$$V_{21}=E_0\langle 2|-ez|1\rangle=p_z E_0$$

其中，p_z具有电偶极矩的量纲，叫做“跃迁偶极矩”。我们可以大致把它理解为电子从一个状态跳到另一个状态时偶极矩的变化。

三、辐射问题

1、辐射的方式：自发辐射、受激辐射。

2、考虑非单色光照射在体系中：$\rho(\omega)=\frac{1}{2}\varepsilon_0 E_0^2(\omega)$，偏振方向为$\hat{n}$，则跃迁具有概率密度：

$$P(\omega)\mathrm{d}\omega=\left(\frac{\langle p_n\rangle E_0(\omega)}{\hbar}\right)^2\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2}\sin^2\frac{(\omega-\omega_0)t}{2}\approx\frac{2}{\varepsilon_0}\frac{\langle p_n^2\rangle}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{(\omega-\omega_0)t}{2}}{(\omega-\omega_0)^2}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

偶极矩$\vec{p}=\langle 1|-e\vec{r}|2\rangle$, $\langle p_n^2\rangle=\frac{1}{3}p^2$。

总概率

$$P_{1\to2}=\int_0^\infty\frac{2}{\varepsilon_0}\frac{\langle p_n^2\rangle}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{(\omega-\omega_0)t}{2}}{(\omega-\omega_0)^2}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{2}{3\varepsilon_0}\frac{p^2}{\hbar^2}\int_0^\infty\frac{\sin^2\frac{(\omega-\omega_0)t}{2}}{(\omega-\omega_0)^2}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega.$$

由于$\frac{\sin^2 x}{x^2}\approx\pi\delta(x)$，故

$$P_{1\to2}\approx\frac{\pi}{3\varepsilon_0}\frac{p^2}{\hbar^2}\rho(\omega_0)t.$$

这是粒子从 1 升至 2 的概率，也是从 2 降至 1 的概率。

跃迁速率：$\frac{\mathrm{d}P_{1\to2}}{\mathrm{d}t}=\frac{\pi}{3\varepsilon_0}\frac{p^2}{\hbar^2}\rho(\omega_0)\equiv R_{1\to2}.$

3、自发辐射

如果外界持续输入能量，则一直会有粒子跃迁到高能级，但是实际体系在热平衡的情况下不应该出现 2 态粒子的净增加，这说明有另一种力量在把一部分粒子又拉回 1 态，就是自发辐射。

设体系中单个粒子自发辐射的速率为 A，则

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t}=-N_1R_{1\to2}+N_2R_{1\to2}+N_2A=0\Rightarrow A=\frac{N_1-N_2}{N_2}R_{1\to2}.$$

代入一些具体公式：

（1）两态的粒子数满足玻尔兹曼分布，即$\frac{N_1}{N_2}=e^{\frac{E_2-E_1}{kT}}=e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}$；

（2）辐射物体为黑体，$\rho(\omega_0)=\frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega_0^3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}-1}$。

可以得到$\boxed{A=\frac{p^2\omega_0^3}{3\varepsilon_0\pi\hbar c^3}.}$

4、有能力自发辐射的物体，不论外界辐射是否存在，一般都会发生自发辐射。

由于$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}=-N_2A$，所以衰变满足指数规律：$N_2(t)=N_{20}e^{-At}.$

定义寿命$\tau=\frac{1}{A}\Rightarrow N_2(t)=N_{20}e^{-\frac{t}{\tau}}$. 如果体系内存在多种自发辐射，则有

$$A=A_1+A_2+A_3+\ldots,\quad \tau=A^{-1}.$$

5、跃迁选择定则

前面的公式针对一般情况，而衰变速率实际上与跃迁偶极子 p 有极大关系。考虑原子内的一般情况：

$$\langle n'l'm'|\vec{r}|nlm\rangle \propto \langle n'l'm'|\begin{pmatrix}\sin\theta\cos\varphi\\ \sin\theta\sin\varphi\\ \cos\theta\end{pmatrix}|nlm\rangle \propto \langle Y_{l'}^{m'}|\begin{pmatrix}Y_1^1+Y_1^{-1}\\ Y_1^1-Y_1^{-1}\\ Y_1^0\end{pmatrix}|Y_l^m\rangle \propto \begin{pmatrix}\delta_{l',l\pm1}\delta_{m',m\pm1}\\ \delta_{l',l\pm1}\delta_{m',m\pm1}\\ \delta_{l',l\pm1}\delta_{m',m}\end{pmatrix}.$$

如果该偶极矩至少一个分量不为 0，就可以发生跃迁。

因此，跃迁选择定则：$\Delta l=\pm1$，$\Delta m=0,\pm1$.

以上结论仅针对电偶极跃迁；不允许电偶极跃迁的两个能级之间还有可能发生其他类型的跃迁，如双光子辐射等。双光子辐射发出两个运动方向相反的光子，从而可以不改变原子的角动量。

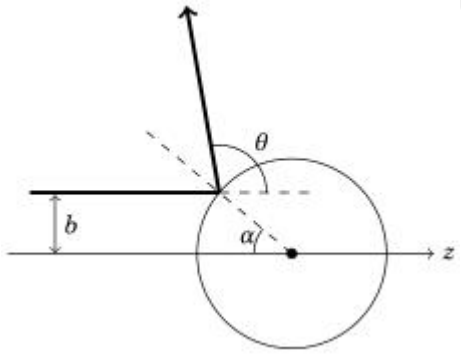
第十一章 散射

一、经典散射及相关概念的引入

1、散射问题的核心，就是计算角分布、微分散射截面和总散射截面，它们反映了相互作用的强弱与空间分布，是探究原子结构的一种工具。

2、经典散射：一个粒子从无穷远处直线运动到力场范围内，受力偏转。对于刚球模型，它等效于弹性碰撞。

3、刚球势的碰撞



如左图，已知 $V(r)=\begin{cases}0,r>R\\ \infty,r<R\end{cases}$。

设球心到粒子初始运动方向的垂直距离为瞄准距离 b，则

$$\theta=\pi-2\alpha=\begin{cases}2\arccos\dfrac{b}{R},b\le R\\ 0,b>R\end{cases}$$

4、散射截面

（1）以不同瞄准距离入射的粒子将具有不同的偏转角，即 $b=b(\theta)$。我们想要研究，怎样的角度上会有更多的出射粒子，也就是出射粒子的角分布。考虑一束具有相同初速度、不同瞄准距离的粒子；对于旋转对称情形，从θ附近出射、位于 $\mathrm{d}\Omega$立体角内的粒子，应当在入射粒子数中占据某个环形区域，其面积为 $\mathrm{d}\sigma$。定义微分散射截面：$D(\theta)=\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$，它反映的就是在$\theta$附近单位立体角内出射的粒子在入射粒子束中所占的面积，也就正比于从该方向射出的粒子密度，可以间接反映角分布。

★如何体现出粒子密度：设入射粒子束是均匀的，单位时间内通过单位横截面积的粒子数（亮度）为 L，则 $\mathrm{d}N = L\mathrm{d}\sigma\mathrm{d}t = LD(\theta)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t \propto D(\theta)$。

微分散射截面的具体表达式为：

$$D(\theta) = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varphi}{\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi} = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right|.$$

（2）对于刚球势：

$$b = R\cos\frac{\theta}{2} \Rightarrow D(\theta) = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right| = \frac{b}{2\sin\theta}R\sin\frac{\theta}{2} = \frac{R\sin\alpha}{4\sin\alpha\cos\alpha}R\cos\alpha = \frac{R^2}{4}.$$

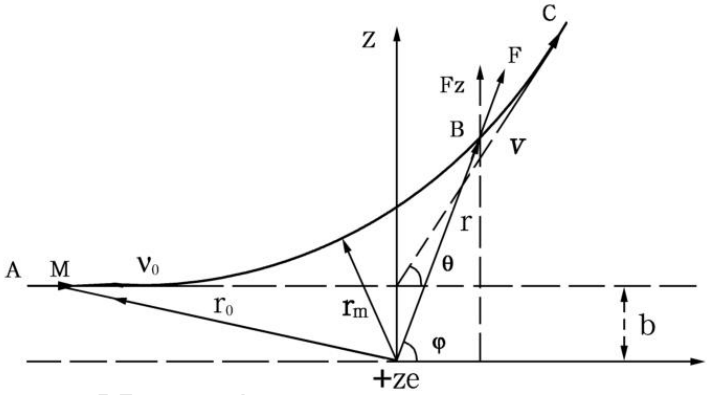
出射粒子均匀分布。

（3）总散射截面：$\sigma = \int D(\theta)\mathrm{d}\Omega = \int D(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi.$ 它的物理意义是散射粒子所感受到的等效横截面积。

对于刚球势：$\sigma = \int \frac{R^2}{4}\mathrm{d}\Omega = \pi R^2$，就是球的大圆面积（横截面积）。

5、卢瑟福散射：在库仑排斥力下的散射。

以下内容摘自原子物理，推导方法比较巧妙；分析力学中也有另一种做法（算轨道方程并积分），但比较麻烦，在此略过。



极坐标(r,φ)下，带电+Z_1e 的入射粒子轰击+Z_2e 的靶原子。

（1）角动量守恒：$\mu r^2\dot{\varphi} = l = \sqrt{2\mu b^2 E}.$

（2）牛顿定律：$F_z = F\sin\varphi = \frac{\alpha}{r^2}\sin\varphi = \mu\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t} = \mu\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}\varphi}\dot{\varphi} = \mu\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}\varphi}\frac{\sqrt{2\mu b^2 E}}{\mu r^2}.$

其中 $\alpha = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}.$

故 $\alpha\sin\varphi\mathrm{d}\varphi = \sqrt{2\mu b^2 E}\mathrm{d}v_z.$ 可得 $\alpha\int_\theta^\pi \sin\varphi\mathrm{d}\varphi = \sqrt{2\mu b^2 E}\int_0^{v_0\sin\theta}\mathrm{d}v_z.$

从而 $b = \frac{\alpha}{2E}\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta} = \frac{\alpha}{2E}\cot\frac{\theta}{2}.$

微分散射截面：

$$D(\theta) = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right| = \frac{\alpha}{2E\sin\theta}\cot\frac{\theta}{2}\frac{\alpha}{2E}\cdot\frac{1}{2\sin^2\frac{\theta}{2}} = \left(\frac{\alpha}{4E}\right)^2\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}.$$

总散射截面是发散的，因为库仑力是长程力。

二、散射的量子力学描述

1、量子力学中用波函数表示粒子的状态，因此粒子的散射就等效为波的散射。

2、一维散射：靶粒子的存在，相当于在空间中加入了一个局域势垒。

$$\psi(x)=\begin{cases}A(e^{ikx}+re^{-ikx}),x<0\\ Ate^{ikx},x>0\end{cases}=\begin{cases}A(e^{ikx}+f_{-}e^{-ikx}),x<0\\ A(e^{ikx}+f_{+}e^{ikx}),x>0\end{cases}$$

其中 $f_{-}=r$，$f_{+}=t-1$。

在一维情形下，散射仅仅只是反射与透射而已，计算出反射系数、透射系数就完全解决了散射问题。

3、三维情形：波遇到靶粒子之后，传播方向会四散开来，呈现球面波的行为，只是不同角度上会有不同的强度分布。

（1）入射波：$\psi(\vec{r})=Ae^{ikz}$。

（2）出射波：$r\to\infty$时，$\psi(\vec{r})=A\left[e^{ikz}+f(\theta,\varphi)\dfrac{e^{ikr}}{r}\right]$。其中的第二项对应于散射。

（3）微分散射截面：

$$D(\theta)=\frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t}=\frac{1}{|A|^2v}\frac{|\psi_{\mathrm{scatt}}|^2r^2\mathrm{d}\Omega v\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t}=|f(\theta,\varphi)|^2.$$

三、分波近似

1、分波近似的基本想法：一般而言，散射的作用力是有心力，可以保证角动量守恒。因此，可以以角动量本征态为基对总波进行展开，根据实际情况取其中的某些分量进行近似计算。

2、在球对称势的情况下，粒子的哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(r)=\frac{\hat{p}_r^2}{2m}+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}+V(r)$$

在角动量的第 l 本征态下：$\hat{H}=\dfrac{\hat{p}_r^2}{2m}+\dfrac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)$。

对应的径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r)+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=Eu(r)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}u(r)$$

其中 $\psi(\vec{r})=R(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$，$u(r)=rR(r).$

3、考虑三个区域——势能相当大的入射区；势能有限大的中间区；势能趋于 0 的辐射区（远场）。

（1）考虑辐射区：$V(r)\to0\Rightarrow r^2u''(r)+\left[k^2r^2-l(l+1)\right]u(r)=0$。

这是球 Bessel 方程，其解为 $R(r)=Aj_l(kr)+Bn_l(kr)$。这两个函数都满足辐射区的边条，但是不能体现传播波的性质，因此重新进行线性组合：

$$R(r)=Ch_l^{(1)}(kr)+Dh_l^{(2)}(kr)$$

球 Hankel 函数是复函数，它可以体现出传播——$h^{(1)}$表示向外，$h^{(2)}$表示向内。但是，考虑到球面波只会向外传播（Sommerfeld 条件），应该只保留 $h^{(1)}$。

所以总的波函数为

$$\psi(\vec{r})=A\left[e^{ikz}+\sum_{l,m}C_{lm}h_l^{(1)}(kr)Y_l^m(\theta,\varphi)\right]$$

考虑 Hankel 函数的渐近行为：$h_l^{(1)}(kr)\sim(-\mathrm{i})^{l+1}\dfrac{e^{\mathrm{i}kr}}{kr}$（向外传播的球面波）。与此同时，体系旋转对称，故只有 $Y_l^0=\sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta)$ 在起作用。所以

$$\psi(\vec{r})\sim A\left[e^{\mathrm{i}kz}+\sum_l a_l i^{l+1}(2l+1)h_l^{(1)}(kr)P_l(\cos\theta)\right]=A\left[e^{\mathrm{i}kz}+\sum_l a_l(2l+1)P_l(\cos\theta)\frac{e^{\mathrm{i}kr}}{r}\right].$$

①微分散射截面：

$$D(\theta)=\left|f(\theta)\right|^2=\sum_{l,l'}a_l^*a_{l'}(2l+1)(2l'+1)P_{l'}(\cos\theta)P_l(\cos\theta).$$

②总散射截面：

$$\sigma=\int D(\theta)\mathrm{d}\Omega=\sum_{l,l'}a_l^*a_{l'}(2l+1)(2l'+1)\frac{4\pi}{2l+1}\delta_{ll'}=4\pi\sum_{l,l'}(2l+1)\left|a_l\right|^2.$$

可以看到最终的总散射结果是各个角动量本征态贡献的叠加。

（2）入射波的分波展开：Rayleigh 公式。

$$\boxed{e^{\mathrm{i}kz}=\sum_l \mathrm{i}^l(2l+1)j_l(kr)P_l(\cos\theta)}$$

因此：

$$\psi(\vec{r})\sim A\sum_l \mathrm{i}^l(2l+1)\left[j_l(kr)+\mathrm{i}ka_l h_l^{(1)}(kr)\right]P_l(\cos\theta).$$

球 Bessel 函数相当于平面波，球 Hankel 函数则是球面波；一束入射的平面波发生散射之后变成球面波，有 $\dfrac{\pi}{2}$ 的相位变化（i），并且有振幅分配。

（3）求解 a_l：必须根据边界条件求解。

（4）相移观点

①对于一维散射：以 $e^{\mathrm{i}kz}$ 入射，则出射波的偏振和方向有四种情形：

$$\psi_{\mathrm{e/o}}^{\pm}(r,\theta)=P_{\mathrm{e/o}}(\theta)e^{\pm\mathrm{i}kr},\ P_{\mathrm{e}}(\theta)=1(\theta=0,\pi),\ P_{\mathrm{o}}(\theta)=\begin{cases}1,\theta=0\\-1,\theta=\pi\end{cases}$$

对于自由空间，反射波依然是平面波：$e^{\mathrm{i}kz}=(\psi_{\mathrm{e}}^-+\psi_{\mathrm{e}}^+)+(\psi_{\mathrm{o}}^+-\psi_{\mathrm{o}}^-)$。

可以认为ψ_{e}^+是 ψ_{e}^- 的反射波，$-\psi_{\mathrm{o}}^-$是ψ_{o}^+的反射波。

；如果有一个小的势垒在 0 处，则可以认为它的作用体现在相位上：

$$e^{\mathrm{i}kz}=(\psi_{\mathrm{e}}^-+e^{2\mathrm{i}\delta_{\mathrm{e}}}\psi_{\mathrm{e}}^+)+(e^{2\mathrm{i}\delta_{\mathrm{o}}}\psi_{\mathrm{o}}^+-\psi_{\mathrm{o}}^-)$$

则总波函数为

$$\psi(r,\theta)=e^{\mathrm{i}kz}+(e^{2\mathrm{i}\delta_{\mathrm{e}}}-1)\psi_{\mathrm{e}}^++(e^{2\mathrm{i}\delta_{\mathrm{o}}}-1)\psi_{\mathrm{o}}^+$$

于是两种宇称的振幅可以分别给出：$f_{\mathrm{e,o}}(\theta)=e^{2\mathrm{i}\delta_{\mathrm{e,o}}}-1.$

②三维情形的相移

如果是自由空间，则出射波仍为平面波：

$$e^{\mathrm{i}kz}=\sum_l \mathrm{i}^l(2l+1)j_l(kr)P_l(\cos\theta)=\sum_l\frac{2l+1}{2\mathrm{i}kr}[e^{\mathrm{i}kr}-(-1)^l e^{-\mathrm{i}kr}]P_l(\cos\theta)$$

在有势能时，仍假设其中一项出现相移：

$$\psi(\vec{r})=\sum_l\frac{2l+1}{2\mathrm{i}kr}[e^{2\mathrm{i}\delta_l}e^{\mathrm{i}kr}-(-1)^l e^{-\mathrm{i}kr}]P_l(\cos\theta)=e^{\mathrm{i}kz}+\sum_l\frac{2l+1}{2\mathrm{i}r}(e^{2\mathrm{i}\delta_l}-1)P_l(\cos\theta)\frac{e^{\mathrm{i}kr}}{r}$$

因此可以知道 $a_l=\dfrac{e^{2i\delta_l}-1}{2ik}=\dfrac{\sin\delta_l}{k}e^{i\delta_l}$. 本来 a_l 是复数，但是现在可以只用一个实参数表示了。

于是，总散射截面

$$\sigma=4\pi\sum_{l,l'}(2l+1)|a_l|^2=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l,l'}(2l+1)\sin^2\delta_l=\frac{4\pi}{k^2}\mathrm{Im}[f(0)].$$（光学定理）

四、玻恩近似

1、定态薛定谔方程可以化成有源亥姆霍兹方程：

$$\left(\nabla^2+k^2\right)\psi=Q(\vec{r})$$

其中，$k=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$，$Q(\vec{r})=\dfrac{2mV(\vec{r})}{\hbar^2}\psi$。

这类方程可使用格林函数求解。

首先解格林函数：$\left(\nabla^2+k^2\right)G(\vec{r},\vec{r}_0)=\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$。

该方程相当于一个点源对应的场，其求解可以使用积分变换：

$$\left(k^2-q^2\right)\widetilde{G}(\vec{q},\vec{r}_0)=1\Rightarrow\widetilde{G}(\vec{q},\vec{r}_0)=\frac{1}{k^2-q^2}$$

$$\Rightarrow G(\vec{r},\vec{r}_0)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{1}{k^2-q^2}e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_0)}\mathrm{d}^3\vec{q}=-\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}_0|}.$$

可见点源的解就是各向同性的球面波。

于是，最开始的有源方程的解就是各处点源以 Q 为密度函数的叠加：

$$\psi(\vec{r})=\psi_0(\vec{r})-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{|\vec{r}-\vec{r}_0|}V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0.$$

其中 $\psi_0(\vec{r})$ 是无源亥姆霍兹方程的通解，在这里应该是平面波 e^{ikz}，也就是入射波。值得注意的是，等式两边依然都有ψ，所以方程没有解完，只是把微分方程转化成了积分方程（Lippmann-Schwinger 方程）。但是，积分方程明显比微分方程更容易解决，因为近似处理将更容易，例如把。

2、玻恩近似中涉及到的几种近似方法

假设粒子入射时的波矢为 $\vec{k}'=k\hat{z}$，出射波矢为 $\vec{k}=k\hat{r}$。因为能量守恒，两个波矢必然大小相同。

（1）远场近似：$r>>r_0,\ |\vec{r}-\vec{r}_0|\approx r+\nabla|\vec{r}-\vec{r}_0|\cdot(-\vec{r}_0)\approx r-\hat{r}\cdot\vec{r}_0.$

因此近似处理积分中的分母：

$$\psi(\vec{r})\approx e^{ikz}-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{ikr}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}}{r-\hat{r}\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0\approx e^{ikz}-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{ikr}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}}{r}V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0$$

$$=e^{ikz}-\frac{e^{ikr}}{r}\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0.$$

也即 $f(\theta,\varphi)=-\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0.$

然后，将积分内的这个波函数当作无源解处理：

$$f(\theta,\varphi)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\psi_0(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0.$$

（2）低能近似：也叫长波近似，即粒子能量不大，$\lambda>>a$（a 为散射物尺度）：

$ka<<1\Rightarrow e^{\mathrm{i}(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_0}\sim 1\Rightarrow f(\theta,\varphi)\approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int V(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0.$

可以看到$\vec{r}$消失了，角分布变成一个常数。这就是我们所能做的最低阶近似，把全空间的势能做了平均（也就是平均场近似）。

★使用上述近似的条件：$\begin{cases}E>>V\\ ka<<1\end{cases}\Rightarrow\sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}}<<k<<\frac{1}{a}$

满足这个条件，至少要$\frac{2mVa^2}{\hbar^2}<<1$，也就是势能本身很小，并且尺度也小。在这一基础上，粒子的波矢不能太大也不能太小。（刚球势不可能满足玻恩近似）

（3）短波情形：不能满足$ka<<1$，故

$f(\theta,\varphi)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{\mathrm{i}(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_0}V(\vec{r}_0)\mathrm{d}\tau_0=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{\mathrm{i}\Delta k r_0\cos\theta'}V(\vec{r}_0)\sin\theta' r_0^2\mathrm{d}r_0\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi'$

$=-\frac{2m}{\hbar^2\Delta k}\int V(r_0)\sin(\Delta k r_0)r_0\mathrm{d}r_0.$

其中，$\Delta k=\left|\vec{k}'-\vec{k}\right|=2k\sin\frac{\theta}{2}$. 这里$\theta$实际上就是散射角，也即波矢的偏转角。

第十二章 量子信息

一、量子信息的思想

1、量子信息主要是为了解决两个问题——运算效率、保密质量。

（1）有些运算对经典计算机而言必须一步步算，非常繁琐，而量子计算机可以运用叠加态与纠缠态简化计算，让一个（量子）比特携带更多信息。

（2）保密方面，量子态在测量之后是会坍缩的，所以如果信号被窃听就可以发现，并采取进一步保密措施。

2、量子比特

经典的一个比特（Bit）是数字 0 或 1，也有可能是[0,1]的连续区间（模拟信号）。量子比特（QuBit）是指一个两能级体系，处在本征态$|0\rangle$、$|1\rangle$或叠加态上。由于波函数同时具有幅度和相位信息，所以量子比特可以承载更大的信息量。

二、量子纠缠与 EPR 佯谬

1、量子纠缠：指两个量子比特的状态互相关联。

在有些时候，A、B 两个量子比特之间毫无关联，我们称二者的总状态空间是二者各自状态空间的直积：$|\psi\rangle_A\otimes|\phi\rangle_B=(\alpha_1|0\rangle_A+\beta_1|1\rangle_A)\otimes(\alpha_2|0\rangle_B+\beta_2|1\rangle_B)$。

但是，有些状态不能用直积表示，例如$|0\rangle_A|1\rangle_B+|1\rangle_A|0\rangle_B$。此时二者的状态相互关联，被称为纠缠态。

2、EPR 佯谬：考虑一个静止π^0介子衰变成正负电子对的情形。由于动量守恒，二者会朝相反方向运动，且自旋方向相反，对应于纠缠态$|\uparrow\downarrow\rangle+e^{\mathrm{i}\delta}|\downarrow\uparrow\rangle$；这种纠缠随着二者的运动将一直保持。假设二者已经相距若干光年，此时测量其中一个粒子的自旋，那么另一个几光年外的粒子也会同时坍缩——这是否属于一种超距作用？该佯谬被用来质疑量子力学的不完备性。

（1）反对坍缩者：坍缩不存在，衰变之后量子态其实已经确定，只是我们不知道，所以才写成叠加态。之所以会这样，是因为有些隐变量已经在最开始确定了体系的量子态。

（2）支持坍缩者：坍缩就是存在并且正确的。

3、Bell 不等式

考虑负电子在轴 $\vec{a}$ 以及正电子在轴 $\vec{b}$ 上的投影（以 $\frac{\hbar}{2}$ 为单位）；令这两个量子数乘积的均值为 $P(\vec{a},\vec{b})$，有

$$P(\vec{a},\vec{b})=-\vec{a}\cdot\vec{b}$$

但是，可能有一个隐变量λ在最开始就确定了二者的状态。

$$A(\lambda,\vec{a})=\pm1,\ B(\lambda,\vec{b})=\pm1;\ A(\lambda,\vec{a})=-B(\lambda,\vec{a}).$$

假设λ有概率分布 $\rho(\lambda)$，则

$$P(\vec{a},\vec{b})=\int\rho(\lambda)A(\lambda,\vec{a})B(\lambda,\vec{b})\mathrm{d}\lambda=-\int\rho(\lambda)A(\lambda,\vec{a})A(\lambda,\vec{b})\mathrm{d}\lambda$$

从而

$$P(\vec{a},\vec{b})-P(\vec{a},\vec{c})=-\int\rho(\lambda)A(\lambda,\vec{a})[A(\lambda,\vec{b})-A(\lambda,\vec{c})]\mathrm{d}\lambda$$

$$=-\int\rho(\lambda)A(\lambda,\vec{a})[A(\lambda,\vec{b})-A(\lambda,\vec{c})A^2(\lambda,\vec{b})]\mathrm{d}\lambda$$

$$=-\int\rho(\lambda)A(\lambda,\vec{a})A(\lambda,\vec{b})[1-A(\lambda,\vec{c})A(\lambda,\vec{b})]\mathrm{d}\lambda.$$

故 $\left|P(\vec{a},\vec{b})-P(\vec{a},\vec{c})\right|\le\int\rho(\lambda)[1-A(\lambda,\vec{c})A(\lambda,\vec{b})]\mathrm{d}\lambda=1+P(\vec{b},\vec{c})$.（贝尔不等式）

量子力学的很多结果与贝尔不等式不符，因此该不等式与量子力学是相违背的；但是，实验上没有做出量子力学的任何反例，因此量子力学还没有被推翻。

4、更进一步的解释：同时具有相对性，A 与 B 坍缩的先后是与参考系有关的，因此不能说一个必然先坍缩然后传递信息给另一个。

三、量子复制

Qubit 的一个重要特点在于它无法拷贝（克隆）。

（1）物理上：如果 Qubit 可以拷贝，那么超距作用将存在，例如拷贝一个电子，再测量若干光年外的正电子来获取本地的测量行为。

（2）数学上：不可能实现任意状态的克隆。

我们可以把克隆看成一个幺正算符的作用：

$$\begin{cases}\hat{U}|\phi\rangle_A|e\rangle_B=\hat{U}|\phi\rangle_A|\phi\rangle_B\\ \hat{U}|\psi\rangle_A|e\rangle_B=\hat{U}|\psi\rangle_A|\psi\rangle_B\end{cases}$$

第二式取厄米共轭并与第一式相乘：

$$\langle e|_B\langle\psi|_A\hat{U}^+\hat{U}|\phi\rangle_A|e\rangle_B=\langle e|_B\langle\psi|_A|\phi\rangle_A|e\rangle_B=\langle\psi|_B\langle\psi|_A|\phi\rangle_A|\phi\rangle_B$$

$$\Rightarrow\langle\psi|\phi\rangle_A=\langle\psi|\phi\rangle_A\langle\psi|\phi\rangle_B=\left(\langle\psi|\phi\rangle_A\right)^2$$

$$\Rightarrow\langle\psi|\phi\rangle_A=0,1$$

也即能够实现克隆的状态之间必须满足一定的约束。

（3）本质原因：克隆不是线性操作，但量子力学中一般只能用线性算符来做事情，所以克隆是实现不了的。但是，可以进行运输，即拷贝后的瞬间把原来的物体清除，等效为一种“瞬移”。

[参考资料]
[1]复旦大学物理学系肖江老师《量子力学 I》课程
[2]格里菲斯. 量子力学概论（第二版）. 机械工业出版社.
[3]曾谨言. 量子力学（卷 I, 第三版）. 科学出版社.

允文君知识梳理