1.波粒二象性

波动性是物质粒子普遍具有的

粒子性：具有能量与动量，但没有确定的轨道

波动性：空间传播的"可叠加性" ⇒ 干涉/衍射/偏振

2.波函数 $\Psi(\vec r,t)$

波函数描写体系的量子状态，是时间和空间的复函数，亦称作态矢量

波函数是微观粒子波粒二象性的表现

变化遵循 Schrödinger 方程

3.波函数的统计诠释

[量子力学假定之一] 一个微观粒子的状态总可以用一个波函数 $\Psi(\vec r,t)$ 完全描述。波函数是粒子坐标和时间的复函数，模平方 $|\Psi(\vec r,t)|^2$ 代表粒子空间分布的概率密度。波函数本身称为概率振幅（或波幅）

$|\Psi(\vec r,t)|^2 \Delta x\Delta y\Delta z$ 表示在 $\vec r$ 处微元体积内找到粒子的概率

对波函数要求

① 平方可积

② 须满足归一化条件，不排除不能归一化的

③ $|\psi(\vec r)|^2$ 单值，即粒子的概率分布确定（不要求 $\psi(\vec r)$ 单值）

④ 连续性

4.波函数的归一

粒子的空间概率密度 $w = C|\Phi(\vec r,t)|^2$

全空间发现粒子的概率 $W = \int_\infty w(\vec r,t)\,d\tau = \int_\infty C|\Phi(\vec r,t)|^2 d\tau$

$W=1 \Rightarrow \Psi(\vec r,t) = \sqrt{C}\,\Phi(\vec r,t)$

注意归一化的波函数仍存在无法确定的整体相位因子

$e^{i\delta}$ 称为相因子

两波函数描写同一量子态要求

$\Psi_1 = C\Psi_2$，其中 C 是常数

某些波函数不能归一，例如 $\psi_p(\vec r,t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec p\cdot\vec r - Et)}$

但可用相对概率来比较 $\frac{|\psi_p(\vec r_1,t)|^2}{|\psi_p(\vec r_2,t)|^2}$，此时 $|\psi(\vec r)|^2$ 代表相对概率密度

箱归一化：在有限空间内积分

δ函数规格化

δ性质：

① $\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm ikx}\,dk$

② $\delta(x) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\pm\frac{i}{\hbar}px}\,dp$

③ $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ ④ $x\,\delta(x-a) = a\,\delta(x-a)$

满足规格化条件要求：

$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_{p'}^*(x)\,\psi_p(x)\,dx = \delta(p-p')$

5.内积与Hilbert空间

$(\Psi,\Phi) = \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\Phi(x)\,dx$

归一化 $(\Phi,\Phi)=1$，当 $(\Psi,\Phi)=0$ 时，二者正交

Hilbert空间：满足平方可积条件 / 定义了内积 / 复函数构成的线性空间

6.坐标/动量表象

$\Psi(x)$ 与 $\Phi(p)$ 等价，描述同一状态，同时满足归一化条件（但满足条件）

满足 Fourier 变换

$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi(p)e^{\frac{i}{\hbar}px}dp$ $\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}px}dx$

计算平均值时可变换表象计算

$\bar p = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat p_x\psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{\infty}\Phi^*(p)\,p\,\Phi(p)\,dp$

7.Schrödinger方程

是量子力学最基本的方程，解决了量子态怎样随时间演化以及在各种具体情况下如何求出波函数的问题

原始的含时 S方程

$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi$

代入能量得到的含时S方程：（定态S方程）

$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + U(\vec r)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$

普遍形式：

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N,t) = \hat H\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N,t)$

空间概率密度：$w(\vec r,t) = |\Psi(\vec r,t)|^2 = \Psi^*(\vec r,t)\Psi(\vec r,t)$

概率流密度矢量 $\vec J$：$\frac{\partial w}{\partial t} = \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi \Rightarrow$ 定义 $\vec J = \frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)$

连续性方程：$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J = 0$

质量守恒定律：$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J_\mu = 0$ $\begin{cases} w_\mu = \mu w \\ \vec J_\mu = \mu\vec J\end{cases}$

电荷守恒定律：$\frac{\partial w_e}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J_e = 0$ $\begin{cases} w_e = ew \\ \vec J_e = e\vec J\end{cases}$

S方程是非相对论粒子的，且不能产生实物粒子产生和湮灭的情况下波函数满足的

8.定态与非定态

定态：体系的能量有确定值的状态。定态中体系的各种力学性质不随时间改变

非定态：由若干个能量不同的本征态叠加所形成的态 $\psi(\vec r,t) = \sum_E C_E\psi_E(\vec r)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$

定态波函数：$\Psi(\vec r,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\vec r)$

定态下粒子特征：

① 概率(流)密度 w 及 $\vec J$ 均不随时间改变

② 任何不显含t的力学量的平均值不随时间改变

③ 测值概率分布不随时间改变

Hamilton 算符

单粒子：$\hat H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec r)$

多粒子：$\hat H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^2 + U_i(\vec r_i)\right) + V(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)$

能量算符 $E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

含时S方程的一般解

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

9.态叠加原理与测量

若 $\psi_1\sim\psi_n$ 是体系的可能状态，则它们的线性叠加也是。进一步可从"完备的基本状态"得到体系的任何状态

量子态塌缩：测量能量的过程中，粒子的状态从叠加态塌缩为某一能量本征态

在任意状态ψ上，对力学量 $\hat F$ 进行足够多次的测量，所得结果的平均值为

$$\bar F_\psi = \frac{(\psi^*,\hat F\psi)}{(\psi^*,\psi)} = \frac{\int\psi^*\hat F\psi\,d\vec r}{\int\psi^*\psi\,d\vec r}$$ ①定义式

将ψ展开在 $\hat F$ 的本征态上，$\bar F_\psi = \sum_n|C_n|^2 f_n$ ②展开法

③通过对易关系来转换，例如 $L_x\sim[L_y,L_z]$，$P_x\sim[x,H]$

10.S方程解相关定理

① 若 $V^*=V$，则 $\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)$ 是同一个本征值的简并解

⇒ 不简并则有 $\psi=\pm\psi^*$，ψ可取为实解

② 某个能量本征值的任何解均可表示为一组实解的线性叠加（$V=V^*$条件）

③ 若 $V(x)=V(-x)$，则 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 是同一个本征值的简并解

⇒ 不简并则有 $\psi(x)=\pm\psi(-x)$，解具有确定的宇称

④ 若 $V(x)=V(-x)$，则某个能量本征值的任何解都可以用一组有确定宇称的解来展开

⑤ 若势能函数仅存在有限跳变，则 $\psi(x)$ 及 $\psi'(x)$ 均连续

⑥ Wronskian定理：若 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 都是同一本征值的解，则有：

$\underbrace{\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1}_{\text{Wronskian 行列式}} = Const$ $c=0$ 时线性相关，非简并

11.束缚态与非束缚态

束缚态：粒子局限在有限的空间中，即粒子在无穷远处出现的概率为0

$x\to\pm\infty$，$\psi(x)\to 0$

非束缚态（散射态）：粒子可以出现在无穷远处的状态

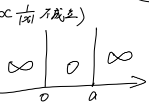
$x\to+\infty$ 或 $x\to-\infty$ 时 $\psi(x)\neq 0$

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

不简并定理：设粒子在无奇点的规则势场 $V(x)$ 中运动，如存在束缚态，则必定是非简并的（对于方/δ阱成立，对一维氢原子 $\propto\frac{1}{|x|}$ 不成立）

12.一维无限深势阱

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



$\hat H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$

$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \Rightarrow \begin{cases} E = E_n = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2ma^2}, & n=1,2,3,\cdots \\ \psi_n(x) = \begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), & 0<x<a \\ 0, & else\end{cases}\end{cases}$

13.三维无限深势阱

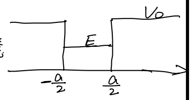
$V(r)\begin{cases} 0 & (x,y,z)\in[0,a]\times[0,b]\times[0,c] \\ \infty & else\end{cases}$

$\psi_{k_1k_2k_3}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{k_1\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{k_2\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{k_3\pi z}{c}\right)$

$E_n = E_{k_1k_2k_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2}\right)$

14.一维有限深对称方势阱

$V(x)\begin{cases} 0, & |x|<\frac{a}{2} \\ V_0, & else\end{cases}$ 考虑 $0<E<V_0$ 的束缚态

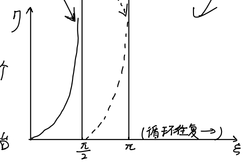


$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{\beta x} & x<-\frac{a}{2} \\ A\cos kx + B\sin kx & -\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2} \\ De^{-\beta x} & x>\frac{a}{2}\end{cases}$ $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ $\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$

取 $\xi = \frac{ka}{2}$，$\eta = \frac{\beta a}{2}$，有 $\boxed{\xi^2+\eta^2 = \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2}}$ 半圆

偶宇称 $\begin{cases} B=0,\ C=D \\ \eta = \xi\tan\xi\end{cases}$ $E_n = \frac{2\hbar^2}{ma^2}\xi_n^2$

奇宇称 $\begin{cases} A=0,\ C=-D \\ \eta = -\xi\cot\xi\end{cases}$



图解讨论：

① 无论势阱深浅，至少存在一个基态束缚态，是偶宇称

② 当 $\xi^2+\eta^2 = \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \geq \pi^2$ 时，开始出现第一个偶宇称激发态

③ 当 $\xi^2+\eta^2 \geq \frac{\pi^2}{4}$ 时，才可能出现第一个奇宇称态

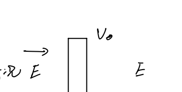
④ 能级宇称偶奇相间

⑤ 对任何 V_0a^2 值，束缚态能级总数为

$$N = 1 + \left[\frac{a}{\hbar\pi}\sqrt{2mV_0}\right]$$

15.方势垒透射（$E<V_0$）

$V(x)\begin{cases} V_0, & 0<x<a \\ 0, & else\end{cases}$ 讨论 $0<E<V_0$ 情况



$\begin{cases} \psi_1(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x<0 \\ \psi_2(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, & 0<x<a \\ \psi_3(x) = Se^{ikx}, & x>a\end{cases}$ $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ $\kappa = \frac{\sqrt{2m|V_0-E|}}{\hbar}$

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

$\begin{cases} 入射\ j_i = |1|^2\frac{\hbar k}{m} = \frac{\hbar k}{m} = v \\ 透射\ j_t = |S|^2\frac{\hbar k}{m} = |S|^2 v \\ 反射\ j_r = |R|^2\frac{\hbar k}{m} = |R|^2 v\end{cases}$

透射系数（透射率）$T = \frac{j_t}{j_i} = |S|^2 = \left[1 + \frac{\sinh^2(\kappa a)}{\frac{4E}{V_0}(1-\frac{E}{V_0})}\right]^{-1}$

反射系数（反射率）$\frac{j_r}{j_i} = |R|^2 = 1-T$ （$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$）

若满足条件 $\kappa a\gg 1$，可导出近似公式

$T \approx 16\frac{E}{V_0}(1-\frac{E}{V_0})e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} = T_0e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$

WKB近似公式：粒子隧穿一般形状势垒的透射率

$$T \approx T_0\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b\sqrt{2m[V(x)-E]}\,dx\right\}$$

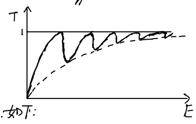
隧穿效应：$E<V_0$ 时 $T\neq 0$，即粒子穿透比它动能更高的势垒的现象

16.共振隧穿（$E>V_0$）

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

$\Rightarrow T = \left[1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k}\right)^2\sin^2k'a\right]^{-1}$

当 $k'a = n\pi$ 时，$T=1$



上述是方势垒的情况，对于方势阱，如下：

$V_0\to -V_0$ $k'\to k' = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} \geq k$

$T = \left[1 + \frac{\sin^2k'a}{4\frac{E}{V_0}(1+\frac{E}{V_0})}\right]^{-1}$

类似地，当 $k'a = n\pi$，$n=1,2,3,\cdots$ 时，$T=1$，实现共振透射

共振能级 $E = E_n = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，$n=1,2,3,\cdots$

当 $k'a = (n+\frac{1}{2})\pi$，$n=0,1,2,\cdots$ 时，反射最强

17.一维谐振子

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

定态S方程 $\xrightarrow[\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}]{\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \alpha x}$ $\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0$

$\xrightarrow{\psi(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H(\xi)}$ $\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (\lambda-1)H = 0$

级数展开求解

$\Rightarrow E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$n=0,1,2,\cdots$

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

Hermite多项式 （归一化用到 $\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-x^2}dx = \sqrt\pi$）

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

$\psi_n(x)$ 性质：$\begin{cases} \psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \\ \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\psi_n\,dx = \delta_{mn}\end{cases}$

$H_0(\xi) = 1$

$H_1(\xi) = 2\xi$

$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$

讨论 ① 能量量子化，能级等间隔

② 能级宇称偶奇相间，基态偶

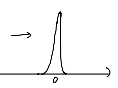
③ $\psi_n(x)$ 有n个节点

18. δ势

$V(x) = \gamma\,\delta(x)$ （$\gamma>0$）

在奇点（$x=0$）处作积分 $\lim_{\varepsilon\to 0^+}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}dx$，得 δ势跃变条件

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



$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x<0 \\ Se^{ikx}, & x>0\end{cases}$ $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

由ψ连续和跃变条件

$\Rightarrow \begin{cases} S = \frac{1}{1+\frac{im\gamma}{\hbar^2k}} \\ R = S-1 = -\frac{im\gamma}{\hbar^2k}\cdot\frac{1}{1+\frac{im\gamma}{\hbar^2k}}\end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T = |S|^2 = \frac{1}{1+\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2E}} \\ |R|^2 = 1-T\end{cases}$

δ势特征长度 $L = \frac{\hbar^2}{m\gamma}$ 透射概率只依赖于特征能量与入射粒子能量之比

特征能量 $m\gamma^2/\hbar^2$

注意此情况下的解，ψ连续，ψ'不连续，流密度 j_x 连续

对于δ势阱

$\begin{cases} E>0，游离态，E\in R \\ E<0，束缚态，\begin{cases}\psi_1(x) = Ae^{kx}, & x<0 \\ \psi_2(x) = Be^{-kx}, & x>0\end{cases}\end{cases}$ $k = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$

（此处 $A=B$，解有确定的偶宇称）

1. 算符

算符是作用于波函数,将之变成另一个函数的运算符号. 代表力学量 F 的算符记作 $\hat{F}$

基本假定: $\boxed{\text{QM中任一可观测力学量对应一个线性 Hermite 算符}}$

常见算符: ① 动量 $\hat{p} = -i\hbar\nabla = \frac{\hbar}{i}\nabla$

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

③ 非相对论动能 $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

④ 势能 $\hat{V} = \hat{V}(\vec{r})$

⑤ 能量 $\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ $\quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

运算规则 ① 证明相等 $\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \Leftrightarrow \hat{A} = \hat{B}$

② 两算符一般不满足交换律 但"两算符交换"指代 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$

③ 逆算符 $\hat{A}\psi = \Phi \Rightarrow \psi = \hat{A}^{-1}\Phi$ 要求能唯一地解出 ψ

④ 复共轭 $\hat{A}^*$: 将 $\hat{A}$ 的表达式中所有量取复共轭

⑤ 厄米

$\hat{A}$ 的厄米共轭 $\hat{A}^\dagger$, 复共轭加转置 $\Rightarrow (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$

厄米算符: 要求 $\hat{F}$ 满足 $(\psi, \hat{F}\phi) = (\hat{F}\psi, \phi)$

$\Rightarrow \hat{F}^\dagger = \hat{F}$, 也称作自共轭算符

($x, \hat{p}_x, \hat{L}, \hat{H}$ (实V), 空间反射 $\hat{P}$ 等均为厄米算符)

e.g. 证明 $\hat{p}_x$ 是 Hermite

$$(\hat{p}_x\psi, \Phi) = \int_{-\infty}^{+\infty}[\hat{p}_x\psi(x)]^*\Phi(x)dx = i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi(x)\,d\psi^*(x)$$
$$= i\hbar\left[\psi^*(x)\Phi(x)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\,d\Phi(x)\right]$$
$$= i\hbar\,\psi^*(x)\Phi(x)\Big|_{-\infty}^{+\infty} + (\psi, \hat{p}_x\Phi)$$

仅当第一项为0时可以保证, 对于束缚态一定成立 (Hermite性与定义域也有关)

$\boxed{\text{Hermite相关定理}}$

① Hermite 算符的本征值都是实数

② 任何状态下厄米算符的平均值均为实数

(任何状态下平均值为实的算符必为厄米算符)

e.g. 证明动能在任意态的平均值大于0

$$E_k = (\psi, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\psi) = \frac{1}{2m}(\psi, \hat{p}_x\hat{p}_x\psi) = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x\psi, \hat{p}_x\psi) \geq 0$$

③ Hermite 算符之和仍为 Hermite 算符

Hermite 、、、积不一定为 Hermite

$\boxed{\text{幺正算符}}$ $\hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1}$ 例如空间反射 $\hat{P}$ 既是厄米的也是幺正的

e.g. 已知平移算符 $\hat{F}(a)$ 定义为

$\hat{F}(a)\psi(x) = \psi(x+a)$

通过构造算符函数, 证明 $\hat{F}(a)$ 可以用 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ 表示

$$\psi(x+a) = \psi(x) + a\frac{d\psi}{dx} + \frac{1}{2!}a^2\frac{d^2\psi}{dx^2} + \cdots$$
$$= \left(1 + a\frac{d}{dx} + \frac{1}{2!}a^2\frac{d^2}{dx^2} + \cdots\right)\psi(x)$$
$$= \left[\sum_0^\infty \frac{a^n}{n!}\left(\frac{d}{dx}\right)^n\right]\psi(x)$$
$$\Rightarrow \hat{F}(a) = \sum_0^\infty \frac{a^n}{n!}\left(\frac{d}{dx}\right)^n = \sum_0^\infty \frac{1}{n!}\left(\frac{ia}{\hbar}\right)^n\hat{p}_x^n = e^{\frac{i}{\hbar}a\hat{p}_x} = e^{a\frac{d}{dx}}$$
$$\Rightarrow e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \psi(x+a)$$

二维函数展开 $\Rightarrow \begin{cases} F^{(n,m)}(x,y) = \frac{\partial^n}{\partial x^n}\frac{\partial^m}{\partial y^m}F(x,y) \\ F(\hat{A},\hat{B}) = \sum_{n,m=0}^{\infty}\frac{F^{(n,m)}(0,0)}{n!\,m!}\hat{A}^n\hat{B}^m \end{cases}$

2. 算符对易关系

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

运算法则 ① $[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$

② $[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = \hat{A}[\hat{B},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$

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

坐标、动量对易关系

$[x,y] = [\hat{p}_x,\hat{p}_y] = [x,\hat{p}_y] = 0$ $\quad x_\alpha\hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta x_\alpha = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$

$[x,\hat{p}_x] = i\hbar$

角动量的对易关系

$\hat{L} = \vec{r}\times\hat{p} = \vec{i}\hat{L}_x + \vec{j}\hat{L}_y + \vec{k}\hat{L}_z$ $\quad \begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \end{cases}$

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

$\begin{cases} [\hat{L}_x,\hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y,\hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z,\hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \end{cases}$ $\quad [\hat{L}_x,\hat{L}^2] = [\hat{L}_y,\hat{L}^2] = [\hat{L}_z,\hat{L}^2] = 0$

$\begin{cases} \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \hat{L}^2 = -\hbar^2\nabla^2_{\theta\varphi} \end{cases}$

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

$\boxed{[\hat{L}_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\,i\hbar\,x_\gamma}$ $\quad \begin{cases} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \\ \varepsilon_{123} = 1 \end{cases}$

$[\hat{L}_x, y] = i\hbar z$ $\quad [\hat{L}_x, x] = 0$

$[\hat{L}_x, z] = -i\hbar y$

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

共同本征函数: 如果 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有一组共同本征函数 ϕ_n, 而且 ϕ_n 组成完全系, 则算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易

$\Rightarrow$ 如果算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易, 即 $[\hat{F},\hat{G}] = 0$, 则 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同本征函数, 即存在 ϕ 使得 $\hat{F}\phi = \lambda\phi$ 和 $\hat{G}\phi = \mu\phi$ 同时成立

3. 角动量及球谐函数

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

$Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的同时本征函数

$Y_{lm} = (-1)^m Y_{l,-m}$

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

$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$ $\quad L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$

$l = 0,1,2,\ldots$ $\quad m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$

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

模型拓展

① 定轴转动 $\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I}$

② 定点转动 $\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$, $I = mr^2$

③ 对称陀螺 $\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z}\right)$

$I_x = I_y = I \neq I_z$

④ 非对称陀螺 $\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z}\right)$

$I_x \neq I_y$

e.g. 粒子沿光滑球面自由运动

$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$, $I = mr^2$

$E_l = \frac{l(l+1)}{2I}\hbar^2$ $(l = 0,1,2)$ $\quad$ 简并度 $f_l = 2l+1$

$\Phi(\theta,\phi) = Y_{lm}(\theta,\phi)$

4. 力学量完全集 CSCO

指的是相互之间两两对易的能够对一个量子体系的全部状态进行彻底(不出现简并)地分类标记的最少数目的力学量算符

CSCO举例

① 坐标 $\{x,y,z\}$ $\quad$ ② 动量 $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$ $\quad$ ③ 转动 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$

5. 本征函数系的完备性

一个函数系完备, 是指任何一个满足适当边界条件和连续性要求的波函数, 均可用这个函数系作展开

连续性用封闭关系表示, 封闭关系 $\begin{cases} \sum_n \Phi_n^*(x')\Phi_n(x) = \delta(x'-x) & \text{离散谱} \\ \int \Phi_\lambda^*(x')\Phi_\lambda(x)\,d\lambda = \delta(x'-x) & \text{连续谱} \end{cases}$

6. 不确定度关系

定义偏差算符 $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A}$

$\overline{(\Delta\hat{A})^2} = \overline{(\hat{A}-\bar{A})^2} = \overline{A^2} - \bar{A}^2$

$\Rightarrow \Delta A = \sqrt{\overline{(\Delta A)^2}} = \sqrt{\overline{A^2} - \bar{A}^2}$ 此处 ΔA 是态 Φ 上 $\hat{A}$ 的取值的不确定度

不确定度关系: 在任意态 Φ 上任意两个力学量 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的不确定度的乘积存在下限 $\Delta A\cdot\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\overline{[\hat{A},\hat{B}]}\right| = \frac{1}{2}\left|(\psi, [\hat{A},\hat{B}]\psi)\right|$

① 当 $[\hat{A},\hat{B}] \neq 0$ 时, 除了 $\overline{[\hat{A},\hat{B}]} = (\psi, [\hat{A},\hat{B}]\psi) = 0$ 的特殊态 ψ 外, 在任何态上 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 都不能同时取确定值

② 当 $[\hat{A},\hat{B}] = 0$ 时, $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可以同时取确定值

不确定度关系举例:

坐标与动量 $\Delta x\cdot\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$

时间与能量 $\Delta E\cdot\Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

7. 矩阵表示

$\Phi(t) = \hat{F}\psi(t)$ $\quad \begin{cases} \Phi(x,t) = \sum_n b_n(t)u_n(x) \\ \Psi(x,t) = \sum_n a_n(t)u_n(x) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b_m(t) = \sum_n F_{mn}a_n(t) \\ F_{mn} = \int u_m^*(x)\hat{F}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_n(x)dx \end{cases}$

$$\begin{bmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Q表象下 $\{u_n\}$

力学量在自身表象中为对角的厄米矩阵, 各对角元素即为各本征值

表示力学量的矩阵是厄米矩阵 $F_{mn} = F_{nm}^* = (F^\dagger)_{mn}$

8. 表象变换

F 表象基矢 ψ_k, F' 表象为 ψ'_α

$\psi = \sum_\alpha a'_\alpha\psi'_\alpha = \sum_k a_k\psi_k$ $\quad$ 取 $S_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k)$

$$A' = SA \Rightarrow \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

S 是幺正矩阵, $SS^\dagger = S^\dagger S = I$

力学量算符的变换

设 F 表象下 $L_{kj} = (\psi_k, \hat{L}\psi_j)$

F' 表象下 $L'_{\alpha\beta} = (\psi'_\alpha, \hat{L}\psi'_\beta)$ $\Rightarrow \begin{cases} S_{\alpha k} = (\psi'_\alpha, \psi_k) \\ L'_{\alpha\beta} = (SLS^\dagger)_{\alpha\beta} \end{cases}$

即 $L' = SLS^\dagger = SLS^{-1}$

平均值公式

$$\bar{L} = (\psi, \hat{L}\psi) = \sum_{kj} a_k^* L_{kj} a_j = (a_1^*, a_2^*, \ldots, a_k^*)\,L\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_k \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow \bar{F} = \psi^\dagger F\psi = \langle\psi|F|\psi\rangle$

本征方程 $|F - \lambda I| = 0$

9. Misc

动量本征态: $\Phi_p(x) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}$

$\hat{L}_z$ 本征态: $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

坐标本征态: $\Phi_x(p) = \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{i}{\hbar}px}$

投影: $\sum_n|n\rangle\langle n| = I$ $\quad \int_{-\infty}^{+\infty}d\lambda\,|\lambda\rangle\langle\lambda| = I$

坐标表象中:

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

$$(p)_{x'x''} = \langle x'|\hat{p}|x''\rangle = \iint dp'dp''\langle x'|p'\rangle\langle p'|\hat{p}|p''\rangle\langle p''|x''\rangle$$
$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\iint dp'dp''\,p'\delta(p'-p'')e^{\frac{i}{\hbar}(p'x'-p''x'')}$$
$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'\,p'\,e^{\frac{ip'}{\hbar}(x'-x'')}$$
$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\right)\int dp'\,e^{\frac{i}{\hbar}p'(x'-x'')}$$
$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x'')$$

10. 谐振子占有数表象

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

$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ $\quad \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$ $\quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})$

$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$

构造 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \Rightarrow \hat{H} = \left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$

$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ $\quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$

$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$ $\quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$

$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ $(n = 0,1,2\cdots)$

$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$

谐振子基态 $|0\rangle$

$\hat{a}|0\rangle = 0$

summary $\Rightarrow \begin{cases} H|n\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n\rangle \\ \langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \end{cases}$

亦可由 $\hat{a}|0\rangle = 0$ 解出

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

11. 守恒量

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

$\begin{cases} \hat{A}\text{不显含时间} \Rightarrow \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = 0 \\ [\hat{A},\hat{H}] = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{① } \hat{A}\text{在任何态 } \psi(t)\text{ 的平均值不随时间改变} \\ \text{② 任意态下 } \hat{A}\text{ 的概率分布不随时间改变} \end{cases}$

量子力学把那些在体系的任意状态上的平均值和取值概率分布都不随时间改变的力学量, 称为该体系的守恒量

各守恒量不一定都可以同时取到确定值