

量子力学

司书屹 2022011090

CH3 一维势场中的粒子

一维运动问题

一维粒子的能量本征方程

- 设质量为m的粒子，沿x方向运动，势能为 $V(x)$ ，则Schrödinger方程表示为

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

对于具有一定能量E的定态，波函数形式可以表示为

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

带入原式，即有一维粒子的能量本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

另外，一般认为势能函数取实值，即有

$$V(x) = V^*(x)$$

- 对一维粒子的能量本征方程，有如下几个定理成立

- 共轭定理：若 $\psi(x)$ 是定态Schrödinger方程的解，则 $\psi^*(x)$ 也是该方程的解，且对应的能量本征值相同

推论：如果对应某个能量的本征值E，确定本征态无简并，则可以取 $\psi(x)$ 是实解

- 对于某个能量本征值E，总可以找到定态方程的一组解，任何属于E的解，均可以表示为这一组实解的线性叠加(适用于处理能级有简并的情况)
- 反射定理：如果势能函数具有空间反射不变性，即 $V(x) = V(-x)$ ，则如果 $\psi(x)$ 是该方程的解，则 $\psi(-x)$ 也是该方程的解，且能量相同

推论：假设对于某能量本征值E，定态方程的解无简并，则解具有确定的宇称，是空间反射算符 \hat{P} 的本征态

- 假设势能函数具有空间反射不变性，则对应于任何一个能量本征值E，总可以找到定态方程的一组解，每个解都有确定的宇称，而且属于能量本征值E的任何解，都可以用它们展开。相比第三个定理，该定理可以处理能级有简并的情况。通过构造无确定宇称的简并解的空间反射叠加函数，该函数具有确定的宇称，更改常数比例构造两个非线性相关的函数，可以把解表示为二者的线性叠加

- 对于阶梯形方位势，势能函数满足

$$V(x) = \begin{cases} V_1, & x < a \\ V_2, & x > a \end{cases}$$

若势能差 $V_1 - V_2$ 有限，则能量本征函数 $\psi(x)$ 及其导数 $\psi'(x)$ 必定是连续的；否则定理不成立。通过在跃变点对定态方程两侧积分，如果跃变有限，则波函数的一阶导函数在此处连续，因此波函数也是连续的。

- Wronskian定理：若 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 都是定态方程的解，且对应相同的能量本征值，则

$$\psi'_1 \psi_2 - \psi'_2 \psi_1 = c$$

上式左侧的表达式 $(\psi'_1 \psi_2 - \psi'_2 \psi_1)$ 被称为两波函数的Wronskian行列式。当常数c为零时，两波函数线性相关，否则线性无关。

- 下面补充**束缚态**和**简并**的名词定义

- 束缚态是指粒子局限在有限的空间中，即粒子在无穷远处出现的概率等于零的状态。表现为

$$\psi(x) \rightarrow 0, x \rightarrow \pm\infty$$

相对的，非束缚态是指粒子可以出现在无穷远处的状态。

- 简并描述的是在给定能量本征值下的解的个数。如果对于一个给定的能量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，否则称它是简并的，其线性独立的波函数的个数称为它的简并度，也被叫做多重简并。

- 不简并定理：设粒子在规则势场 $V(x)$ (要求不存在奇点)中运动，如存在束缚态，则必定是非简并的。

- 证明该定理可以从Wronskian定理入手，由于势函数不存在奇点，因此波函数连续，可以通过积分证明两解线性相关，解非简并。
- 对于常见的不规则势阱，例如无限深势阱和 δ 势阱等，在绝大多数情况下上述定理也成立。
- 对于某些不规则势阱，例如一维氢原子(波函数与 $-\frac{1}{|x|}$ 成正比)，除了基态以外，其它束缚态均为二重简并。特征表现为波函数的节点出现在势能函数的奇异点处，两个简并态具有不同宇称。

方势

一维无限深势阱

- 对于一维无限深势阱

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

哈密顿量可以表示为

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

根据势能函数不同，其定态方程在阱内外不同，在阱内写作

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

其中 $E > 0$ ，令

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

则阱内方程变为

$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0$$

解可以表示为

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta)$$

由于势阱无限深，要求粒子在阱壁及阱外的波函数为0，带入后可以证明能量本征值 E 只能取离散的值，即

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

对应能级 E_n 的能量本征波函数写作

$$\psi_n(x) = A_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

根据归一化条件可以确定常数 A_n

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow |A_n| = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

带入后得到归一化波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), & 0 < x < a \\ 0, & x < 0, x > a \end{cases}$$

- 上述推导说明，一维无限深方势阱中粒子的能量是量子化的，能谱构成是离散的；此外，由于 E_n 正比于 n^2 ，这说明能级分布是不均匀的，能级密度随着能级增大而减小
- 粒子能稳定存在于势阱内的最低能级要求是 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} > 0$ ，这是微观粒子波动性的表现，定性地看，动量与位置的不确定关系也要求能量不为0
- 基态波函数无节点，第一激发态有一个节点，以此类推，第 k 激发态 ($n=k+1$) 有 k 个节点
- 随着能级趋近于无穷，阱内概率密度处处相等，表现为经典粒子出现在阱内各点的概率相同

一维有限深对称方势阱

- 对于一维有限深对称方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a/2 \\ V_0, & |x| > a/2 \end{cases}$$

其中 a 是势阱宽度， V_0 是势阱高度

- 对于能量小于势阱高度的束缚态 ($0 < E < V_0$)，阱内方程与无限深势阱内一致，阱外方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \beta^2 \psi(x) = 0, \quad (\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad |x| > \frac{a}{2})$$

该方程的解为

$$\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

根据束缚态在无穷远处的限制，有

$$\psi_n(x) = \begin{cases} Ce^{\beta x}, & x \leq -\frac{a}{2} \\ De^{-\beta x}, & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

因此总的解的形式可以写作

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{\beta x}, & x < -\frac{a}{2} \\ A \cos kx + B \sin kx, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ De^{-\beta x}, & x > \frac{a}{2} \end{cases}$$

- 对于偶宇称解，有 $B = 0, C = D$ 。另外由于势能差有限，波函数及其一阶导函数在势阱边缘连续，带入后得到方程组，化简为如下方程的解

$$k \tan\left(\frac{ka}{2}\right) = \beta$$

通过数值计算或图解法解决

- 对于奇宇称解，有 $A = 0, C = -D$ 。带入连续性条件，得到

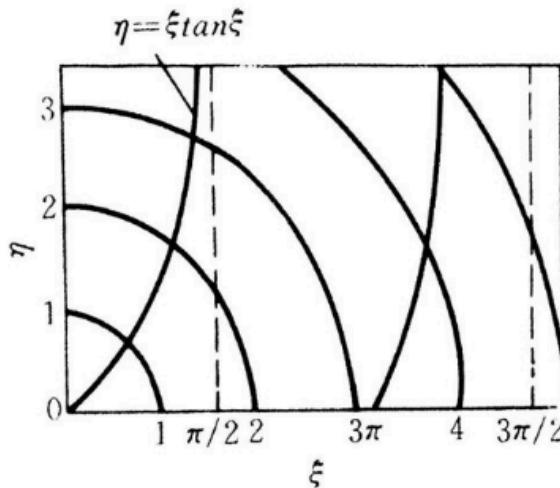
$$k \cot\left(\frac{ka}{2}\right) = -\beta$$

对应的解满足如下方程组

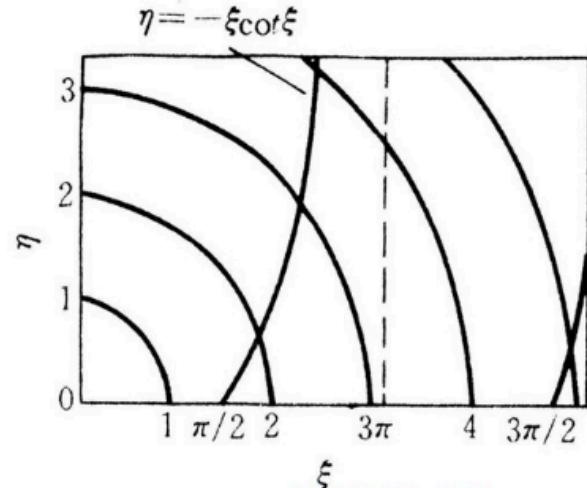
$$\begin{cases} \frac{ka}{2} = \xi, \frac{\beta a}{2} = \eta \\ \eta = \xi \tan \xi, (\text{even parity}) \\ \eta = -\xi \cot \xi, (\text{odd parity}) \\ \xi^2 + \eta^2 = \frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2} \end{cases}$$

对应的各能级能量本征态可以写作

$$E_n = \frac{2\hbar^2}{ma^2} \xi_n^2$$



偶宇称解



奇宇称解

- 不论势阱深浅宽窄, 至少存在一个束缚态, 被称为基态, 宇称为偶, 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; 当 $\xi^2 + \eta^2 = \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \geq \frac{\pi^2}{4}$ 时才可能出现第一个奇宇称态
- 能级的1宇称是偶奇相间, 最低的能级是偶宇称
- 有限深势阱每个能级都比无限深势阱的相应能级低一些, 在 $V_0 \rightarrow \infty$ 时, 它们分别趋近于无限深势阱的相应能级
- 对于任何 V_0a^2 值, 束缚态能级总数为

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

束缚态与离散谱

量子隧穿效应

隧穿效应($0 < E < V_0$)

- 方势垒透射
 - 波函数形式解: 势垒形状为

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

讨论能量低于势垒的情况, 三处区域的定态方程为

$$\begin{cases} \psi_1''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1(x) = 0, x < 0 \\ \psi_2''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \psi_2(x) = 0, 0 < x < a \\ \psi_3''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_3(x) = 0, x > a \end{cases}$$

假设粒子从左侧入射，因此在越过势垒的区域中不存在向左传播的行波，物理上可接受的解为

$$\begin{cases} \psi_1(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}, x < 0 \\ \psi_2(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, 0 < x < a \\ \psi_3(x) = Se^{ikx}, x > a \end{cases}$$

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

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|V_0 - E|}}{\hbar}$$

- 边界条件求解波函数：在两个区域边界处波函数及其一阶导函数连续，因此可以构造四个连接方程求解 A, B, R, S 四个参数
- 概率流密度 $\hat{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$
 - 入射概率流密度

$$j_i = |1|^2 \frac{\hbar k}{m} = \mu$$

- 透射概率流密度

$$j_t = |S|^2 \frac{\hbar k}{m} = |S|^2 \mu$$

- 反射概率流密度

$$j_r = |R|^2 \frac{\hbar k}{m} = |R|^2 \mu$$

- 透射概率和反射概率
 - 透射系数(透射率)：粒子透过势垒的概率

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

- 反射系数(反射率)：粒子被势垒反射的概率

$$\frac{j_r}{j_i} = |R|^2 = \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh^2(\kappa a)}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa a) + 4k^2 \kappa^2}$$

讨论

- 概率守恒：透射概率与反射概率之和为1
- 近似公式：当 $\kappa a \ll 1$ ，即 $\frac{\sqrt{2m|V_0-E|}}{\hbar} \ll 1$ 时，利用 $\sinh(\kappa a) \approx \frac{1}{2}e^{\kappa a} \ll 1$ ，可以导出近似公式

$$\begin{aligned} T &\approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa a} \\ &\approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}} \\ &\approx T_0 e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}} \end{aligned}$$

这说明T敏感地依赖于势垒高度 V_0 ，宽度a，粒子质量m和能量E

- 计算粒子隧穿双势垒、多势垒和一般形状势垒的透射率和反射率——通过微元近似为多个方势垒。有如下WKB近似公式，用来计算粒子隧穿一般形状势垒的透射率

$$T \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[V(x)-E]} dx}$$

共振隧穿($E > V_0$)

- 之前的势垒区波函数波数 κ 更改为 $ik' = i \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$ ，利用 $\sinh(ik'a) = -i \sin k'a$ ，得到透射概率

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

当 $k'a = n\pi$ 时，透射概率为1

方势阱的反透射及共振

- 同理，前述理论适用于方势阱的相关计算。更改势垒高度为 $-V_0$ ， $k' = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ 。同理得到当 $k'a = n\pi$ 时发生共振透射，共振能级满足

$$E = E_n = -V_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

一维谐振子

- 一维线性谐振子的势能函数

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

求解相关定态方程为

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

做无量纲化变换

$$\begin{aligned}\xi &= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \alpha x \\ \lambda &= \frac{2E}{\hbar\omega}\end{aligned}$$

转化为求解变系数二阶常微分方程

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

- 方程化简：在 $\xi \rightarrow \infty$ 时做渐进分析，并考虑束缚态边界条件，得到

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

因而假设

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H(\xi)$$

回带到二阶方程中得到Hermite方程

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

- 级数求解：在 $\xi = 0$ 附近将 $H(\xi)$ 用幂级数展开

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

带入Hermite方程得到递推关系

$$a_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)} a_k, k = 0, 1, 2, \dots$$

根据幂级数各项奇偶性将 $H(\xi)$ 分成两个独立的级数，分别可以认为趋近于 e^{ξ^2} 和 ξe^{ξ^2} ，带入后发现二者均无法满足束缚态边界条件，因此需要考虑级数的中断。取 $\lambda = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$ ，对应的能量本征值为

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

则系数递推关系变为

$$a_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+2)(k+1)} a_k$$

这说明级数会终止在 $k = n$ 处，成为Hermite多项式 $H_n(\xi)$ 。带入 $\lambda = 2n + 1$ ，有

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0$$

其解为

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

例如Hermite多项式的前三项可以表示为

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \end{aligned}$$

- 根据上述推导，线性谐振子的能级和对应波函数可以写作

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

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

归一化得到系数

$$A_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}$$

这样得到的波函数存在确定的宇称，有

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

讨论

- 谐振子的能级是离散的、等间隔的： $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$
- 能级的宇称奇偶相间，基态是偶宇称
- $\psi_n(x)$ 有 n 个节点

δ 势

- δ 势垒的穿透：设质量为m，能量为E的粒子入射 δ 势垒，即

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

对定态方程积分，由于存在跃变势垒，当且仅当 $\psi(0) = 0$ 时， $\psi'(x)$ 是连续的， δ 势的跃变条件为

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

在 δ 势垒之外的地方，势能为0，考虑粒子从左侧入射，则解可以表示为

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

由于 $\psi(x)$ 在 $x = 0$ 处连续，以及上述跃变条件，可以得到

$$\begin{cases} S = \frac{1}{1 + \frac{im\gamma}{\hbar^2 k}} \\ R = S - 1 \end{cases}$$

以及透射概率和反射概率

$$T = |S|^2 = \frac{1}{1 + \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}$$
$$|R|^2 = \frac{\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}{1 + \frac{m\gamma^2}{2\hbar^2 E}}$$

讨论

- 如果把 δ 势垒更换为 δ 势阱，则透射及反射概率的值不变
- 定义 δ 势的特征长度 $L = \frac{\hbar^2}{m\gamma}$ ，特征能量为 $\frac{m\gamma^2}{\hbar^2}$ ，则透射波波幅S只依赖于入射粒子波长与 δ 势的特征长度之比；透射概率只依赖于特征能量与入射粒子能量之比，在高能极限下粒子将完全穿透势垒
- 即便在 $x = 0$ 附近 $\psi(x)$ 的一阶导函数一般不连续，但此处的粒子流密度是连续的

$$j_x(0^+) = j_x(0^-) = \frac{\hbar k}{m}|S|^2$$

- δ 势阱中的束缚态：考虑 $E < 0$ 的粒子在 δ 势阱 $V(x) = -\gamma\delta(x)$ 中的定态方程的解

$$\begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{kx}, x < 0 \\ \psi_2(x) = Be^{-kx}, x > 0 \end{cases}$$

$$k = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

由于势能函数具有空间反射对称性 $V(-x) = V(x)$, 束缚态定态波函数具有确定的宇称:

- 若为偶宇称态, 则解为

$$\psi(x) = \sqrt{k}e^{-k|x|}$$

通过一阶导函数的跃变条件, 可以计算得到 k , 进而得到能量本征值

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

只存在这一个宇称为偶的束缚态

- 若为奇宇称态, 则根据连续条件, 得到 $\psi = 0$, 这说明奇宇称态不形成束缚态, 因为 δ 势阱对奇宇称态粒子没有作用

CH4 力学量与三维运动问题

算符的运算及对易关系

- 算符是作用于波函数并将它变为另一个函数的运算符号
 - 坐标算符

$$\hat{r} = \vec{r}$$

- 动量算符

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

- 角动量算符

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

- 非相对论动能算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

- 势能算符

$$\hat{V} = \hat{V}(\hat{r})$$

- 系统总能量算符

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

- 算符运算规则

- 线性算符满足分配率

量子力学中的算符并不都是线性算符，例如复共轭，但是用于刻画可观测量的算符都是线性算符

- 两个算符相等的条件是：分别作用于任何波函数的结果均相同
- 单位算符作用于任何波函数，结果等于波函数本身
- 两个线性算符之和仍为线性算符，满足交换律和结合律
- 算符之积一般不满足交换律，而是就近原则分别依次作用于波函数，例如

$$\hat{p}_x x \neq x \hat{p}_x$$

- 逆算符：若由 $\hat{A}\Psi = \Phi$ 能唯一地解出 Ψ ，则可以定义 \hat{A} 的逆算符 \hat{A}^{-1} 。算符与它的逆算符之积等于单位算符，但并非所有算符都存在逆算符

- 算符的复共轭指的是将算符的表达式中的所有量均换成其复共轭

注意算符的表达式与表象有关，例如在坐标表象中，有 $\hat{p}_x^* = -\hat{p}_x$ ，而在动量表象中，
 $\vec{P}^* = \vec{P}$

- 算符的厄米共轭和厄米算符(Hermite算符)

- 厄米共轭描述的是两个算符之间的关系，算符 \hat{A} 的厄米共轭的表达式是 \hat{A}^\dagger ，是算符的共轭加转置两步变化的结果，即有

$$\int [\hat{A}\psi(x)]^* \Phi(x) dx = \int \psi^*(x) \hat{A}^\dagger \Phi(x) dx$$

- 厄米算符指的是算符自身的特性，如果一个算符是它自身的厄米共轭，即

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

则称它为厄米算符，也叫自共轭算符。 $x, \hat{p}_x, \hat{L}, \hat{H}$ (V 是实数)，空间反射 \hat{P} 都是厄米算符

注意一个算符的Hermite性与它的定义域有关，以动量算符为例，对于束缚态，其Hermite性可以保证；但在有限区间中，只有在满足周期性边界条件的函数族中才能保证其Hermite性

- Hermite算符的本征值都是实数

- Hermite算符的平均值总为实数，无论体系的状态如何
- 在任何状态下平均值均为实的算符必为Hermite算符
- 量子力学中表示力学量的算符都是Hermite算符
- 两Hermite算符之和仍为Hermite算符，但两Hermite算符之积不一定为Hermite算符
- 幺正算符：指的是其厄米共轭恰好是逆算符的一类算符，即有

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1}$$

例如空间反射算符 \hat{P} 既是厄米算符，也是幺正算符

- 算符的函数：如果给定的函数可以做泰勒展开，则可以将自变量替换为算符，定义算符的函数
- 算符的本征方程

$$\hat{F}\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$$

求解某算符函数的本征值，就是求解由该算符对应的本征态组成的方程的解

基本假设：算符的本征值集合是所对应的力学量的测量值集合，算符的本征函数代表力学量具有确定本征值时的状态

- 算符的对易关系

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

若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则称 \hat{A}, \hat{B} 对易(交换)

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

- 对易关系除了满足交换反对称以及线性性质之外，有

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

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

Jacobo恒等式

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

- 计算对易关系时有两种方式：其一是将对易算符整体作用在波函数上，对比作用结果；其二是利用对易关系的变换法则，将要计算的对易关系转换成已知的对易组合
- 角动量算符的定义：如果一个矢量算符在直角坐标系下的三个分量满足如下对易关系，则这个矢量算符就是角动量算符

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

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

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

角动量算符的三个分量都和角动量的平方对易

$$[\hat{L}_{x_i}, \hat{L}^2] = 0$$

- 轨道角动量和坐标之间的对易关系

$$[\hat{l}_\alpha, x_\beta] = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar x_\gamma, \alpha, \beta, \gamma \text{ selected from } 1, 2, 3 \text{ or } x, y, z$$

按照叉乘时 $x \rightarrow y \rightarrow z$ 的顺序, 对易关系中依次选择前者的角动量算符和后者的坐标算符, 得到的是正值。规定对易算符中前者取角动量, 后者取坐标算符, 则九种组合中三正三负三零, 例如

$$\begin{cases} \epsilon_{123} = 1 \\ \epsilon_{213} = -1 \\ \epsilon_{11*} = 0 \end{cases}$$

- 轨道角动量与动量之间的对易关系

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

其中 ϵ 取值与前述含坐标的对易关系相同

- 共同本征函数(simultaneous eigenstates)
 - 如果两算符有一组共同本征函数 ϕ_n , 且 ϕ_n 构成完备系, 则两算符对易
 - 如果两算符对易, 则两算符有共同本征函数

算符与力学量之间的关系

- Hermite 算符的本征值为实数, 可以是分立谱、连续谱和混合谱
- 力学量完全集指的是相互之间两两对易的能够对一个量子体系的某一个力学性质的全部状态(不出现简并)进行彻底地分类标记的最少数目的力学量算符, 例如
 - 坐标力学量完全集 x, y, z
 - 动量力学量完全集 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$
 - 转动力学量完全集 \hat{L}^2, \hat{L}_z
- 正交性定理
 - 两函数正交 $\Leftrightarrow \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$
 - 正交性定理: Hermite 算符的属于不同本征值的本征波函数彼此正交

对于本征值简并的波函数, 在线性代数中, 通常采用 Schmidt 正交化程序使简并波函数正交化。例如对于本征值 A_n , 假设其对应的波函数简并度为 f_n 。由于相互简并的波函数的线性组

合仍然对应同一个本征值，则可以选择通过线性变换，将这一组波函数转换成另一组相互正交的波函数组合

- 本征函数系的完备性

- 含义：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，均可以用这个函数系做展开
- 表达：完备性用封闭关系表示。对于离散谱

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x' - x)$$

对于连续谱

$$\int \psi_\lambda^* \psi_\lambda d\lambda = \delta(x' - x)$$

- 力学量的测量：测量力学量 \hat{A} 时所有可能出现的值，都是相应的线性厄米算符 \hat{A} 的本征值。当体系处于 \hat{A} 的本征态 ψ_n 时，每次测量的结果都是确定的，即本征值 A_n
- 计算力学量的平均值
 - 从定义出发

$$\bar{F} = \frac{\int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx}$$

- 在目标力学量的本征波函数上展开，以离散谱为例：

$$\psi = \sum c_n \phi_n$$

$$\bar{F} = \sum \lambda_n |c_n|^2$$

- 利用对易关系做变换，通过其它力学量的平均值间接得到，例如计算动量的平均值，利用

$$[\hat{x}, \hat{H}] \sim \hat{p}_x$$

通过计算对易关系的平均值得到动量的平均值

动量算符和角动量算符

- 动量本征函数的归一化

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(r) \psi_p(r) d\tau &= |C|^2 \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}[(p_x - p'_x)x + (p_y - p'_y)y + (p_z - p'_z)z]} dx dy dz \\
&= |C|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta^3(p - p') \\
\Rightarrow C &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}
\end{aligned}$$

- 箱归一化：先让粒子局限于有限空间 $[-L/2, L/2]$ 中运动，再取 $L \rightarrow \infty$ 的极限。为了保证动量算符是厄米算符，要求波函数满足周期性边条件，即

$$Ce^{\frac{i}{\hbar}(-\frac{1}{2}p_x L + p_y y + p_z z)} = Ce^{\frac{i}{\hbar}(\frac{1}{2}p_x L + p_y y + p_z z)}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}p_x L} = 1 \Rightarrow \frac{p_x}{\hbar}L = 2n_x\pi$$

类似的，在有限空间内的粒子，其三个维度动量本征态都具有分立的本征值谱，且不同本征值的级差均等，为 $\frac{2\pi\hbar}{L}$ 。当 $L \rightarrow \infty$ 时，本征值谱由分立谱变为连续谱。关于有限空间的归一化，在采用周期性边界条件后，动量本征函数可以在 $[-L/2, L/2]$ 的范围内积分归一化

- 角动量算符及其本征函数

- 直角坐标表示：定义

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

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \\ \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \end{cases}$$

- 球坐标表示：

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\tan \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi}) \\ \hat{L}_y = -i\hbar(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\tan \theta} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi}) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{cases}$$

- \hat{L}_z 的本征函数：以 \hat{L}_z 的球坐标形式为例

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi \Rightarrow \frac{d\psi}{d\phi} = \frac{i}{\hbar} L_z \psi(\phi)$$

$$\psi(\phi) = C e^{\frac{i}{\hbar} L_z \phi}$$

为了保证 \hat{L}_z 的厄米性，要求波函数满足周期性边界条件，即

$$\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$$

导出对于所有波函数，均有

$$\frac{\psi(2\pi)}{\psi(0)} = \frac{\phi^*(0)}{\psi^*(2\pi)}$$

由于本征值可以取零，因此这里的比值对于任何波函数均取1是合理的。即有周期性条件

$$p\psi(2\pi) = \psi(0) \Rightarrow L_z = m\hbar$$

归一化系数取 $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ ，即Z方向角动量波函数能级表示为

$$\begin{cases} \Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \\ L_z = m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

◦ \hat{L}^2 的本征函数：

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

本征方程

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

通过分离变量法求解本征方程，设

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi}$$

带入方程，得到

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) = -\lambda \Theta(\theta), 0 \leq \theta \leq \pi$$

做变量代换 $\xi = \cos \theta, \xi \in [-1, +1]$ ，得到

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d\Theta(\xi)}{d\xi} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta(\xi) = 0$$

即连带勒让德方程。在范围 $|\xi| \leq 1$ 内，方程有且仅有两个正则奇点±1。只有当

$$\lambda = l(l+1), l = |m|, |m|+1, \dots$$

情况下

，连带勒让德方程有一个多项式解 $P_l^m(\xi)$ ，这个解截止于有穷项，是物理上允许的有界解。另外，当 $m = 0$ 时，得到勒让德方程：

$$\frac{d}{d\xi} [(1 - \xi^2) \frac{dP_l(\xi)}{d\xi}] + l(l+1)P_l(\xi) = 0$$

其解为勒让德多项式：

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

此外，连带勒让德方程的解为连带(缔合)勒让德函数

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

对应的 \hat{L}^2 的本征函数

$$\begin{cases} Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \\ l = 0, 1, 2, \dots; m = l, l-1, \dots, -l \end{cases}$$

归一化系数为

$$N_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

◦ 球谐函数的基本性质：本征方程组

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}, l = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}, m = l, l-1, \dots, -l \end{cases}$$

正交性及宇称关系

$$\left\{ \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm} Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \phi) \right.$$

讨论

- $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是 \hat{L}^2, \hat{L}_z 的共同本征函数
- l 是轨道角量子数， m 是磁量子数， $l = 0, 1, 2, \dots$ 分别是 s, p, d, f, \dots 态

- \hat{L}^2 的本征值是 $f_l = 2l + 1$ 度简并的
- 算符集合 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 是描述转动的力学量完全集，用量子数 l, m 可以完全确定转动态

不确定度关系

- 不确定度(统计偏差)：定义偏差算符

$$\Delta \hat{A} = \hat{A} - \bar{A}$$

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

该量描写了力学量 \hat{A} 的测量值的偏差程度，在态 Ψ 上 \hat{A} 的取值不确定度为

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

- 不确定度关系：在任意态 Ψ 上任意两个力学量 \hat{A}, \hat{B} 的不确定度的乘积存在下限

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}| = \frac{1}{2} |(\Psi, [\hat{A}, \hat{B}]\Psi)|$$

讨论

- 当 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ 时，除了 $[\hat{A}, \hat{B}] = (\Psi, [\hat{A}, \hat{B}]\Psi) = 0$ 的特殊态 Ψ 外，在任何态上 \hat{A}, \hat{B} 都不能同时取确定值， $\Delta A, \Delta B$ 都是相对同一时刻的
- 当 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 时， \hat{A}, \hat{B} 可以同时取确定值。即两对易算符的共同本征态允许同时取到确定本征值
- 由于 $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$ ，因此坐标和动量不可能同时取确定值，它们存在一个不确定度关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

- 时间与能量之间的不确定度关系

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

对应的物理含义是：若一个粒子在能量状态 E 只能停留 Δt 时间，则此时间段内能量有一弥散 $\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta t}$ 。 ΔE 表示体系所处状态能量的不确定度， Δt 表示该状态的特征时间可以理解为状态性质有明显改变所需要的时间间隔，或变化的周期。能量与时间的不确定关系式说明了原子的激发态能级都有一定的自然宽度，实验原子发光都有一定的频率宽度

- 不确定度关系是微观粒子运动的基本规律，在宏观世界不能得到直接的体现；它是微观粒子的固有属性决定的，与仪器精度和测量方法的缺陷无关

CH5 量子力学的矩阵形式与表象理论

态和力学量的表象

- 矩阵相关定义：
 - 共轭矩阵描述的是对一个矩阵的操作，定义为将原矩阵转置，并对矩阵元取复共轭
 - 厄米矩阵描述的是一类矩阵的性质，定义为自身的共轭矩阵等于自身。厄米矩阵的对角元为实数，非对角元关于主对角线复共轭反射对称
- Q表象下，态的矩阵表示由力学量 \hat{Q} 导出，根据本征方程

$$\hat{Q}u_i = q_i u_i, i = 1, 2, \dots$$

本征值集为 $\{q_1, q_2, \dots\}$ ，本征函数系为 $\{u_1(x), u_2(x), \dots\}$ 。对于任意一个波函数，可以用该本征函数系展开，即

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) u_n(x)$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(x) \Psi(x, t) dx$$

这里的 $\{a_n(t)\}$ 被称为 \hat{Q} 表象中的“波函数”； $|a_n|^2$ 表现的是在 $\Psi(x, t)$ 的态中测量力学量 \hat{Q} 所得结果为 q_n 的概率

- 坐标和动量的本征函数在自身表象中的表示

- 坐标：

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

- 动量：具有动量 p' 的自由粒子的状态

$$\Psi_{p'}(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p' x} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{p'} t} = \psi_{p'}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{p'} t}$$

则展开到对应本征函数的系数为

$$c(p, t) = \int \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{p'} t} dx = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{p'} t} \delta(p - p')$$

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

因此动量表象下的本征方程为

$$\hat{p}\delta(p - p') = p'\delta(p - p')$$

- 算符的矩阵表示：假设在坐标表象下有

$$\phi(x, t) = \hat{F}\psi(x, t)$$

而在 \hat{Q} 表象下，两波函数写作

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \sum_n a_n(t)u_n(x) \\ \phi(x, t) &= \sum_n b_n(t)u_n(x)\end{aligned}$$

将该表象下的表达形式带入薛定谔方程，两边左乘 $u_m^*(x)$ 并积分，得到

$$b_m(t) = \sum_n \int u_m^*(x) \hat{F}u_n(x) dx a_n(t) = \sum_n F_{mn} a_n(t)$$

因此在离散表象中算符用矩阵表达，矩阵元

$$F_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{F}u_n(x) dx$$

或者另一种常见的表达方式

$$L_{kj} = (\psi_k, \hat{L}\psi_j)$$

- 表示力学量 F 的矩阵是厄米矩阵
- 力学量在自身表象中为对角的厄米矩阵。若一个算符在自身表象中是对角矩阵，则各对角元素就是各本征值
- 表象变换：假设存在两个算符的表象 $\hat{F} - \psi_k, \hat{F}' - \psi'_\alpha$ ，即

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k = \sum_\alpha a'_\alpha \psi'_\alpha$$

左乘 ψ'_α 得到

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

两表象下基矢的标积写作矩阵形式为

$$a' = Sa$$

矩阵 S 是幺正矩阵，即有

$$SS^\dagger = S^\dagger S = I$$

- 算符变换：尝试将某一表象下的任意两个态用另一表象的基态展开，利用上述表象变换的结论和算符的矩阵表示易得

$$L' = SLS^\dagger = SLS^{-1}$$

表象变换不改变算符的本征值，但是本征函数的形式会发生变化

量子力学的矩阵形式

- 平均值公式

$$\begin{aligned}\bar{L} &= (\psi, \hat{L}\psi) \\ &= \sum_{kj} a_k^* (\psi_k, \hat{L}\psi_j) a_j \\ &= \sum_{kj} a_k^* L_{kj} a_j\end{aligned}$$

或者以矩阵形式表达

$$\bar{F} = \psi^\dagger F \psi$$

- 离散表象中本征方程的求解

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, F = \{F_{ij}\}$$

本征方程为

$$F\psi = \lambda\psi$$

转为求解如下的久期方程

$$|F - \lambda I| = 0$$

- 薛定谔方程

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H\psi$$

Dirac符号

- 左右矢

$$\langle \psi | = |\psi \rangle^\dagger$$

- 算符对态矢的作用：对右矢向右作用仍为一个右矢，对左矢向左作用仍为一个左矢
- 力学量平均值

$$\bar{A} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{(\psi, \hat{A} \psi)}{(\psi, \psi)}$$

- 投影算符

$$P_\xi = |\xi\rangle \langle \xi|$$

$$\sum_\xi |\xi\rangle \langle \xi| = I$$

谐振子占有数表象

CH6 守恒量与对称性

守恒量

- 根据薛定谔方程，通过对态函数的求导运算，可以导出**力学量随时间的演化可以表达为力学量平均值的演化**

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

因此，如果力学量算符 \hat{A} 不显含时间(如无特殊说明，这一点在我们使用的薛定谔绘景中是默认成立的)，则

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

进一步地，如果 \hat{A} 与 \hat{H} 对易，则可以说明**力学量 \hat{A} 在任何态 $\psi(t)$ 的平均值都不随时间改变**。进一步可以证明，对于满足如上两个条件的力学量，在任何态 $\psi(t)$ 下 \hat{A} 的概率分布也不随时间变化

- 量子力学把在体系的任意状态上的平均值和取值概率都不随时间改变的力学量，称为该体系的守恒量
 - 与经典力学不同，守恒量不代表在任意状态上的值不变，而是平均值和取值概率不随时间变化。守恒量是针对每个单个状态上的行为而言的，不是相互之间的关系
 - 当体系处于守恒量的本征态时，守恒量取确定值
 - 如果一个体系有若干个守恒量，则它们不一定同时取确定值。只有在几者的共同本征态上同时取确定值

- 量子力学中习惯用描述力学量本征值的量子数来表示状态，但非守恒量的量子数不适合描述状态。**只有守恒量的量子数才是描述状态的好量子数**
- 定态是体系的一种特殊状态，是能量本征态；而守恒量则是体系的一种特殊力学量，它与体系的哈密顿量对易。在定态上(注意定态也可以随时间变化)，一切不显含时间的力学量的平均值和取值概率分布都不随时间变化；而守恒量在任意态上的平均值和取值概率分布都不随时间变化
- 守恒量完全集：**在一个力学量完全集的基础上，如果集合中的算符对应的力学量都是守恒量，则它是守恒量完全集。例如在中心力场中 $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$ 和 $\{p_x, p_y, p_z\}$ 都不是守恒量完全集，而 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 是守恒量完全集
- 如果体系具有两个互相不对易的守恒量，那么体系的能级一般是简并的

特殊情况：即使两算符不对易，但是如果对于其中一个算符 \hat{F} ，存在与哈密顿量的共同本征态 ψ_0 ，满足 $[\hat{F}, \hat{G}]\psi_0 = 0$ ，则与定态 ψ_0 对应的能级简并可消除

推论：如果体系有一个守恒量 \hat{F} ，而体系的某条能级不简并(对应本征值 E 只有一个本征态 ψ_E)，则 ψ_E 必为 \hat{F} 的本征态

- virial定理和Hellmann-Feynman定理及相关应用(研究体系处于定态下，平均值随时间的变化)
 - 设粒子处于势场 $V(r)$ 中，哈密顿量添加势能项，可以证明粒子的动能算符 $(\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m})$ 在定态上的平均值为

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \vec{r} \cdot \nabla V$$

当势能为坐标的齐次函数 $V = \alpha x^n + \beta y^n + \gamma z^n$ 时，

$$\bar{T} = \frac{n}{2} \bar{V}$$

- 设系统哈密顿量 H 含有某参数 λ ， E_n 为 H 的本征值，相应的归一化本征函数为 ψ_n ，则

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle = \langle \frac{\partial H}{3} \partial \lambda \rangle$$

时空对称性

- 对算符的空间反射变换
 - 对态

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$$

- 对算符

$$\hat{P}F(x, \hat{p}_x)\hat{P}^+ = F(-x, -\hat{p}_x)$$

- 空间反射对称性和宇称守恒：如果哈密顿量空间反射不变，及 $\hat{P}\hat{H}\hat{P}^+ = \hat{H}$ ，则体系具有空间反射对称性。此时体系的空间反射态和原态遵守形式相同的薛定谔方程。**空间反射变换不改变具有空间反射对称性的体系的物理规律**
- 空间反射变换也是厄米算符，代表宇称。因此与空间反射变换相联系的力学量是宇称。**具有空间反射对称性的体系的宇称守恒**
- 宇称算符补充
 - \hat{P} 是厄米的，幺正的，自逆的
 - 是个纯量子力学算符，不能用经典形式表示
 - 其本征值是相乘的
- 同位旋空间旋转对称性和同位旋守恒
 - 原子核所涉及的核力是一种强相互作用，它大体上与电荷无关，这是一个虽然并不精确但却是普遍成立的实验事实。因此，核理论从强相互作用观点出发，不计电磁和弱作用，常将质子和中子考虑成同一粒子(核子)的两个不同状态
 - 一个核子的波函数可以近似统一写为

$$\psi(r) = \begin{pmatrix} \psi_1(r) \\ \psi_2(r) \end{pmatrix}$$

- 核子的同位旋

$$\vec{\Theta} = \frac{1}{2}\vec{\tau}$$

- 空间平移
 - 无限小平移变换：将体系沿x方向作无限小整体平移 $x \rightarrow x' = x + \delta x$

$$\psi' = \hat{D}(\delta x)\psi$$

称为无限小平移变换

- 无限小平移变换是幺正变换
- 有限平移变换是由连续的无限小平移变换实现的

- 空间平移对称性和动量守恒
 - 如果哈密顿量空间平移不变，即 $\hat{D}\hat{H}\hat{D}^+ = \hat{H}$ ，则体系具有空间平移对称性
 - 空间平移变换不改变具有空间平移对称性的体系的物理规律
 - 具有空间平移对称性的体系的动量守恒**
- 空间转动对称性及角动量守恒
 - 绕 \hat{n} 方向无限小转动变换为

$$\hat{R}(\delta\psi\hat{n}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\phi\hat{n} \cdot \hat{L}\right)$$

相联系的力学量是角动量

- 如果哈密顿量空间转动不变，即 $\hat{R}\hat{H}\hat{R}^+ = \hat{H}$ ，则体系具有空间转动对称性
 - 具有空间转动对称性的体系的角动量守恒
 - 时间平移
 - 将时间停滞一段 τ 的变换
- $$\hat{D}(\tau)\psi(t) = \psi(t + \tau)$$
- 称为时间平移变换
- 如果哈密顿量时间平移不变，即 $\hat{D}\hat{H}\hat{D}^+ = \hat{H}$ ，则哈密顿量不显含时间，体系的能量守恒

全同粒子体系

- 多粒子体系的描写
 - N 粒子体系的波函数
- $$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t)$$
- N 粒子体系的哈密顿量
 - N 粒子体系的薛定谔方程
- 全同粒子体系的不可区别性：全同性假设
 - 全同粒子：全部内禀性质完全相同的一类微观粒子
 - 全同性假设：全同粒子体系中任意两个全同粒子的交换，都不改变体系的物理状态
 - 全同性假设对波函数的要求：任意交换两个全同粒子，体系的波函数或者不变，或者只改变一个符号
 - 玻色子和费米子，Pauli定理
 - 全同性假设对哈密顿量的要求

CH7 中心力场

三维各向同性谐振子

- 直角坐标系中取各方向哈密顿量作为完备集，势能函数写作 $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ ，通过分离变量求解，各方向视为一维谐振子，即有

$$\hat{H}_x \psi_{n_x n_y n_z} = (n_x + \frac{1}{2})\hbar\omega \psi_{n_x n_y n_z}$$

本征波函数是三个方向解的叠加，即

$$\Phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n_x! n_y! n_z!}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2)} H_{n_x}(x) H_{n_y}(y) H_{n_z}(z)$$

$$E_N = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

$$f_N = \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2)$$

- 在球坐标系中取完备集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$, 分离变量构造级数解, 解的本征值

$$E_N = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega = (2n_r + l)\hbar\omega$$

简并度为 $\frac{1}{2}(N + 1)(N + 2)$

氢原子

- 氢原子是由电子和原子核构成的两体体系, 相互作用的Coulomb势为

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

由于是两体体系, 因此其哈密顿量由二者共同构成, 能量本征方程写作

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(r)]\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_T\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

如果采用质心坐标和相对位移, 引入约化质量, 则本征方程变为

$$[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)]\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T\Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

利用分离变量法求解, 在质心系中, 将方程化为质心运动方程和电子相对原子核的运动方程

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi(R) = E_c\Phi(R) \\ [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)]\Psi(r) = E\Psi(r) \end{cases}$$

- 质心运动方程描述氢原子的整体自由运动
- 相对运动方程通过能量本征值和相应的本征波函数描述了氢原子的结构, 相对运动能量E就是电子的能级
- 由于库仑势在无穷远处趋于0, 因此本征能量在大于0时对应游离态解
- 氢原子模型的解, 能量本征值为

$$E_n = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2} = -13.6\frac{1}{n^2}eV$$

本征波函数为

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

其中径向波函数的解的形式为

$$R_{nl}(r) = N_{nl}e^{-\frac{\xi}{2}}\xi^l F(-n+l+1, 2l+2, \xi) \quad \xi = \frac{2r}{na}$$

其中F是合流超几何函数， N_{nl} 是归一化常数

- 氢原子的性质

- 混合谱：当能量小于0时得到分立谱解，当能量大于0时得到连续谱解。基态能量为-13.6eV
- 能级简并度为

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

如果考虑自旋，则简并度为 $2n^2$

- 概率密度分布

- 三维体积元概率分布：当电子处于 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 时，在 (r, θ, ϕ) 周围的体积元内出现的概率

$$W_{nlm}d\tau = |\Psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

- 径向概率分布以微分球壳作为标的，在 $r - r + dr$ 范围内找到电子的概率

$$W_{nl}dr = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = R_{nl}^2(r)r^2 dr$$

- 角向概率分布考察电子出现在 (θ, ϕ) 方向的立体角元 $d\Omega$ 中的概率

$$W_{lm}(\theta, \phi)d\Omega = d\Omega \int_0^{\infty} r^2 dr |\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = d\Omega |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$$

- 本征态轨道电流分布与磁矩
- 类氢原子指的是离解到只剩一个电子的离子，求解其径向方程时，长度单位a缩小为Z分之一，能量单位b扩大为 Z^2 倍

CH8 自旋

电子自旋态与自旋算符

- 实验表明，电子具有一个内禀自由度——自旋。完全描述电子的运动状态需要考虑其自旋状态，确切而言，是要考虑自旋在某给定方向的投影的两个可能取值的波幅，一般将自旋投影这个变量记为

s_z , 将波函数记为 $\psi(r, s_z)$ 。其中坐标变量是连续的, 而自旋投影只能取 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 两个离散值。因此一般用二分量波函数来表示电子的波函数, 即

$$\psi(r, s_z) = \begin{pmatrix} \psi(r, \hbar/2) \\ \psi(r, -\hbar/2) \end{pmatrix}$$

称为旋量波函数。归一化条件为

$$\int d^3r \psi^\dagger \psi = 1$$

此外, 在一些特殊情况例如哈密顿量不含自旋分量时, 波函数可以分离变量来表示

- 自旋 s 的三个分量具有与轨道角动量 l 的三个分量相同的对易关系

$$\begin{cases} s_x s_y - s_y s_x = i\hbar s_z \\ s_y s_z - s_z s_y = i\hbar s_x \\ s_z s_x - s_x s_z = i\hbar s_y \end{cases}$$

引入Pauli算符 σ

$$s = \frac{\hbar}{2} \sigma$$

则上述的关系可以表示为

$$\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i\sigma_z \Leftrightarrow [\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k$$

此外由于自旋投影的取值是分立的, 所以 σ 沿任何方向的投影都只能取 ± 1 , 即有

$$\sigma_i^2 = I$$

通过线性变换, 可以导出 σ 的三个分量彼此反对易, 即

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0$$

总结有

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z$$

$$\sigma_\alpha \sigma_\beta = \delta_{\alpha\beta} + i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma$$

此外, Pauli算符是厄米的, 即

$$\sigma^\dagger = \sigma$$

- 一般我们采取 σ_z 对角化的表象来将Pauli算符表示成矩阵，有

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

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

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

上述的结果已经忽略了一个相位的不定性。该Pauli矩阵也可用于表示自旋状态

总角动量的本征态

- 在中心力场中的电子，当计及自旋轨道耦合作用后，轨道角动量 l 和自旋 s 都不是守恒量，但是它们的矢量和总角动量 j 是守恒量

$$j = l + s$$

$$[j, s \cdot l] = 0$$

相关对易性质有

$$[l_\alpha, s_\beta] = 0$$

$$[j_x, j_y] = i\hbar j_z$$

$$[j^2, j_\alpha] = 0$$

此外，在考虑自旋轨道耦合效应时，轨道角动量的模仍是守恒量，即

$$[l^2, s \cdot l] = 0$$

因此中心力场中电子的能量本征态可以选为一组对易守恒量完全集 (H, l^2, j^2, j_z) 的共同本征态，而空间角度部分与自旋部分的波函数可以取 (l^2, j^2, j_z) 的共同本征态。在 (θ, ϕ, s_z) 的表象中，可以证明共同本征态可以记为 ϕ_{ljm_j} ，对应的本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2, j(j+1)\hbar^2, m_j\hbar (m_j = j, j-1, \dots, -j)$ ，本征态为

$$\phi(\theta, \phi, s_z) = \phi_{ljm_j} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{pmatrix} \sqrt{j+m_j} Y_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} Y_{j-1/2, m_j+1/2} \end{pmatrix}, & j = l + 1/2 \\ \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} Y_{j+1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} Y_{j+1/2, m_j+1/2} \end{pmatrix}, & j = l - 1/2 \end{cases}$$

当轨道角动量 l 为0时，不存在自旋轨道耦合，总量动量即为自旋，波函数由 m_j 分裂为两支

碱金属原子光谱的双线结构与反常塞曼效应

- 碱金属原子的低能级激发来自于价电子的激发。考虑自旋轨道耦合项的影响后，哈密顿量中会引入一项

$$\xi(r)s \cdot l = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} s \cdot l$$

根据前一节的推导， $j = l + 1/2$ 的能级(能量本征值)略高于 $j = l - 1/2$ 能级。但是由于自旋轨道耦合很小，因此这两条能级很靠近，这造成了光谱双线精细结构。此外，此能级分裂随原子序数的增大而增大，从钠原子开始，分裂才比较明显

- 在强磁场中，原子光谱发生分裂的现象称为正常Zeeman效应。当所加外磁场很弱时，自旋轨道耦合作用不能忽略，同时考虑自旋轨道耦合、自旋以及相应的内禀磁矩的作用，造成了反常Zeeman现象

多电子体系的自旋态，纠缠态

- 考虑两个电子组成的体系时，用 S 表示两个电子的自旋之和

$$S = s_1 + s_2$$

由于两个电子的自旋状态涉及不同的自由度，因此有

$$[s_{1\alpha}, s_{2\beta}] = 0$$

进一步地，总自旋满足

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z$$

$$[S^2, S_\alpha] = 0$$

两个电子组成的体系的自旋自由度为2，因此可以选择 (s_{1z}, s_{2z}) 或 (S^2, S_z) 作为对易自旋力学量完全集

CH10 微扰论

定态微扰论

非简并情形

- 微扰论是用于处理量子力学的实际问题时应用最广泛的近似方法
- 假设哈密顿量较为复杂，定态S方程不能精确求解，对哈密顿量做微小修正的表示

$$H = H_0 + H'$$

其中 H_0 是可解的，满足 $H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ ，且 H' 远小于 H_0 ，令

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots$$

越高次的项越小，分别与哈密顿量的微小修正的 n 次方成正比，带入定态薛定谔方程，逐阶比较方程两端，可以逐级解出各个本征态

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = -(H' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)}$$

...

- 约定波函数的各级高级近似解与零级近似解都正交，即

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle = 0, s = 1, 2, 3, \dots$$

对于非简并情形，即对应 H_0 的各级零级近似解只有一个本征态，且相互正交归一，组成完备的线性空间。令

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)}$$

带入一级方程后，由正交归一性，利用积分处理得到

$$a_{nk}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau + E_n^{(1)} \delta_{kn}$$

进而可以得到一级微扰能

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau = H'_{nn}$$

以及当 $k \neq n$ 时, 有

$$a_{nk}^{(1)} = \frac{\int \psi_k^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau$$

进而可以表示出一级微扰波函数

$$\psi_n^{(1)} = \sum'_{m, m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

微扰论中高级近似解与零级的差距应不可忽视, 因此微扰论适用的条件为

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$$

- 类似的, 将一级近似解表示成零级解的线性叠加后, 带入到二级微扰方程中, 可以得到二级微扰能

$$E_n^{(2)} = \sum'_{m} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

综合前述得到的一级微扰能, 在二级近似下, 能量的本征值应写作

$$E_k = E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum'_{n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

关于微扰收敛条件

- 上述提到的微扰论适用的条件 $|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, 这只适用于 H_0 有分离谱。对于连续谱, 认为相邻能级的差距趋近于 0, 前述不等式无法成立
- 当 H_0 有简并时也不适用。当涉及能级简并时, 高级近似解不能简单地表示成单个零级解的线性叠加, 前述不等式不成立
- 在解决实际问题时, 需要根据如何使计算简化来决定 H_0 与 H' 的划分关系, 同时兼顾计算结果的可靠性

简并情形

- 当处理涉及简并态或近似简并态的微扰问题时, 需要首先确定零级波函数
- 前期假设及处理不变, 在引入微扰后考虑能级简并, 设

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \phi_{ni}^{(0)}$$

带入一级微扰方程，利用正交归一性积分得到

$$\sum_{i=1}^k c_i^{(0)} (H'_{ji} - E_n^{(1)} \delta_{ji}) = 0$$

对应线性相关的久期方程

$$\det |H'_{ji} - E_n^{(1)} \delta_{ji}| = 0$$

从中可以解出 $E_n^{(1)}$ 以及它们对应的 $c_n^{(0)}$ ，进而可以确定一级微扰能和零级波函数

Stark 效应

- Stark效应指的是原子或分子在外电场的作用下能级和光谱发生分裂的现象，具体到实验现象，在电场强度达到100万伏每厘米时，原子发射的谱线图案是对称的，其间隔大小与电场强度成正比。可以用微扰论来解释氢原子在静电场中的能级分裂现象

近简并

- 设 H_0 的本征能级中，有一些本身不简并但彼此很靠近的能级，则简并态或非简并态微扰论的结果是不适用的，更好的做法是首先在这些紧邻能级的所有状态所张开的子空间中把 H 对角化，再进行考虑计算
- 以二能级体系为例，设体系的哈密顿量表示成 H_0 与修正项 H' 的和，若 H_0 有两条非简并能级 E_1, E_2 非常靠近，而其余能级离开很远，则 H 的对角化可以局限在这两条能级的本征态张开的二维空间中进行，在此空间中， H 表示为

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & H'_{12} \\ H'_{21} & E_2 \end{pmatrix}, H'_{12} = \langle \phi_1 | H' | \phi_2 \rangle = H'_{21}^*$$

设 H 的本征态表示为这两个本征态的线性叠加，可以导出非平庸解方程，解得 E 的两个根

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} [(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|H'_{12}|^2}]$$

为方便讨论模型特征，令

$$E_c = \frac{1}{2} (E_1 + E_2)$$

$$d = \frac{1}{2} (E_2 - E_1)$$

$$R = \frac{1}{2} |H'_{12}|$$

则

$$E_{\pm} = E_c \pm |H'_{12}| \sqrt{1 + R^2}$$

$\frac{1}{R}$ 是表征微扰的重要性的参数， $\frac{1}{R} \gg 1$ 表示强耦合， $\frac{1}{R} \ll 1$ 表示弱耦合。

变分法

- 设体系的能量平均值表示为

$$\langle H \rangle = (\psi, H\psi)$$

则体系的能量本征值和本征函数可以在归一化条件 $(\psi, \psi) = 1$ 的条件下取 $\langle H \rangle$ 的极值得到，即有方程

$$\delta(\psi, H\psi) - \lambda \delta(\psi, \psi) = 0$$

将能量平均值的表示带入，利用H的厄米性，得到方程

$$H\psi = \lambda\psi$$

$$H^*\psi^* = \lambda\psi^*$$

即为能量本征方程

- 如何选择试探波函数是变分法的关键，在取得合理的试探波函数后，将哈密顿量的平均值用该波函数形式化，参数为 λ ，通过对它求极值可以得到对应能级的能量近似值，相应的波函数可以作为近似本征态，但是可靠性较低，
- 与微扰法相比，变分法不能逐级计算，也不能估计精度，一般只能用于计算基态能量

CH11 量子跃迁

量子态随时间的演化

- 若体系的哈密顿量显含时间，则体系有一定的概率离开某定态初态而处于其它定态，这种由于时间演变导致体系在多个定态之间来回跳跃的现象称为量子跃迁
- 体系随时间的演化由薛定谔方程确定。在能量表象下，有

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_{nk}(t) |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

其中

$$C_{nk}(0) = \delta_{nk}$$

这表明体系在t时刻处于定态 $|k'\rangle$ 的概率是

$$P_{k'k}(t) = |C_{k'k}(t)|^2$$

亦可以代表体系由初态 $|k\rangle$ 跃迁到 $|k'\rangle$ 的跃迁概率，其中 $C_{k'k}(t)$ 称为跃迁振幅

- 具体在求解含时间的薛定谔方程时，首先体系的波函数由定态张成，写作上述的形式。哈密顿量增加一项含时项 $H'(t)$ ，即薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + H'(t)) |\psi(t)\rangle$$

假定含时项不涉及时间的微分，可以安全地交换到求和符号内。整理得到跃迁振幅满足方程

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dC_{k'k}(t)}{dt} = \sum_n H'_{k'n}(t) e^{i\omega_{k'n} t} C_{nk}(t) \\ C_{k'k}(0) = \delta_{k'k} \end{cases}$$

其中

$$H'_{k'n} = \langle k' | H'(t) | n \rangle$$

$$\omega_{k'n} = \frac{E_{k'} - E_n}{\hbar}$$

- 通过对跃迁振幅方程迭代求解，可以将跃迁振幅 $C_{k'k}(t)$ 级数展开

$$C_{k'k}^{(0)}(t) = \delta_{k'k}$$

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i\omega_{k'k} t'} dt'$$

因此跃迁概率的一级近似为

$$P_{k'k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i\omega_{k'k} t'} dt' \right|^2$$

跃迁速率用于描述单位时间内的跃迁概率，一级近似为

$$w_{k'k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d}{dt} \left| \int_0^t H'_{k'k}(t') e^{i\omega_{k'k} t'} dt' \right|^2$$

注意 $H'(t)$ 是厄米算符，因此跃迁概率具有交换对称性

- 对于初态和末态都有简并的情况，计算跃迁概率应对初态能级各简并态求平均，而对末态能级各简并态求和
- 跃迁振幅的二级近似 $C_{k'k}^{(2)}(t)$ 的物理含义是从初态 $|k\rangle$ 经各种可能的中间态 $|n\rangle$ 间接跃迁到末态 $|k'\rangle$ 的振幅

周期微扰与常微扰

- 周期微扰和常微扰是两类常见的含时微扰

周期微扰

- 周期微扰的含时哈密顿量项为

$$H'(t) = H' e^{-i\omega t}$$

由此计算得到的跃迁振幅一级近似项为

$$C_{k'k}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle k' | H' | k \rangle e^{i(\omega_{k'k} - \omega)t'} = \frac{1}{i\hbar} \langle k' | H' | k \rangle \frac{e^{i(\omega_{k'k} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{k'k} - \omega)}$$

跃迁概率写作

$$P_{k'k}(t) = \frac{4|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin[(\omega_{k'k} - \omega)t/2]}{\omega_{k'k} - \omega} \right]^2$$
$$\omega_{k'k} = \frac{E_{k'} - E_k}{\hbar}, \quad H'_{k'k} = \langle k' | H' | k \rangle$$

根据原子体系特征时间的数量级估计，微扰作用的时间总能满足 t 趋近于无穷的条件，因此可以对结果进行极限趋近化简，得到

$$P_{k'k}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |H'_{k'k}|^2 \delta(\omega_{k'k} - \omega), \quad (\omega_{k'k} - \omega)t \gg 1$$

跃迁速率则可以写为

$$w_{k'k}(t) = \frac{d}{dt} P_{k'k}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{k'k}|^2 \delta(E_{k'} - E_k - \hbar\omega)$$

- 跃迁概率只能描述末态能级属于分立谱的情况，如果末态能级连续或准连续，需要计算跃迁到该能级附近全部可能末态的总概率，可以定义周期微扰总跃迁概率

$$P_{tot}(t) = \int P_{k'k}(t) \rho(E_{k'}) dE_{k'} = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{k'k}|^2 \rho(E_k + \hbar\omega)$$

周期微扰总跃迁速率

$$W_{tot}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{k'k}|^2 \rho(E_k + \hbar\omega)$$

常微扰

- 只在一段时间间隔内，对体系施加与时间无关的微扰，称为常微扰

$$H'(t) = \begin{cases} H', & 0 \leq t \leq T \\ 0, & t > T \end{cases}$$

- 当微扰作用消失，即时间处于T之后时，跃迁振幅的一级近似结果为

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = \frac{H'_{k'k}}{\hbar\omega_{k'k}} (1 - e^{i\omega_{k'k}T})$$

由此对应的跃迁概率为

$$P_{k'k}(t) = \frac{|H'_{k'k}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{k'k}T/2)}{(\omega_{k'k}/2)^2}$$

- 当微扰作用的时间间隔($\omega_{k'k}T \gg 1$)足够长时，计算得到跃迁速率

$$\omega_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{k'k}|^2 \delta(E_{k'} - E_k)$$

这表明在该种常微扰下，只有 $E_i = E_f$ 时才会发生跃迁

- 在常微扰下，对于末态能级连续或准连续的情况，由初态跃迁到能量 $E_{k'}$ 附近全部可能末态的总概率为

$$P_{tot}(t > T) = \frac{2\pi T}{\hbar} |H'_{k'k}|^2 \rho(E_k)$$

- 总跃迁速率

$$w_{tot}(t > T) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |H'_{k'k}|^2$$

跃迁速率与时间无关，上式称为Fermi黄金规则

光的吸收与辐射

- 光与原子的相互作用包括受激吸收、受激辐射和自发辐射
- 光对原子的作用可以近似表示成电子的电偶极矩与电场的相互作用

$$H'(t) = -D \cdot E = -D \cdot E_0 \cos \omega t$$

因此光对原子的作用可以视为周期微扰 $W \cos \omega t$, 电偶极矩与电场作用引起的跃迁称为电偶极跃迁

- 当入射光为偏振光时, 由跃迁振幅的一级微扰公式

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = -\frac{W_{k'k}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{k'k} + \omega)t} - 1}{\omega_{k'k} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{k'k} - \omega)t} - 1}{\omega_{k'k} - \omega} \right]$$

对于可见光, 仅当 $\omega \approx \omega_{k'k} = \frac{E_{k'} - E_k}{\hbar}$ 时, 才会引起 $E_k \rightarrow E_{k'}$ 的跃迁。跃迁速率

$$w_{k'k} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |D_{k'k}|^2 E_0^2 \cos^2 \theta \delta(\omega_{k'k} - \omega)$$

- 当入射光为非偏振光时, 夹角做平均处理, 得到跃迁速率

$$w_{k'k} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |D_{k'k}|^2 E_0^2 \delta(\omega_{k'k} - \omega)$$

- 考虑到自然界不存在频率严格单立的光源, 因此实际上需要考虑对各种频率求和的总跃迁速率

$$w_{tot} = \int w_{k'k} d\omega = \frac{\pi}{6\hbar^2} |D_{k'k}|^2 E_0^2(\omega_{k'k})$$

设 $\rho(\omega)$ 代表频率为 ω 的电磁波能量密度的时间平均值(CGS单位制)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} \overline{[E^2 + B^2]}$$

可以导出

$$E_0^2(\omega) = 8\pi\rho(\omega)$$

因此单个原子的电偶极总跃迁(吸收或辐射)速率为

$$w_{tot} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |r_{k'k}|^2 \rho(\omega_{k'k})$$

因此跃迁的快慢与入射光中频率为 $\omega_{k'k}$ 的光强度 $\rho(\omega_{k'k})$ 成正比, 若入射光不包括频率 $\omega_{k'k}$, 则不能引起 $E_k, E_{k'}$ 两能级之间的跃迁

- 电偶极跃迁的选择定则, 指的是 $|r_{k'k}| \neq 0$ 的条件。
 - 在非耦合表象下, 将原子初末态表示为 $|nlm_l m_s\rangle$

- 宇称选择定则：初末态宇称不同
- 角动量选择定则：初末态量子数需要满足

$$\delta l = \pm 1, \delta m_l = 0, \pm 1, \delta m_s = 0$$

可能发生电偶极跃迁，对于电场平行于Z轴的偏振光， $\delta m_l = 0$ ，对于电场平行于X轴或Y轴的偏振光， $\delta m_l = \pm 1$

- 在自旋-轨道耦合表象下，原子的初末态表示为 $|nljm_j\rangle$ 。对于电偶极跃迁，角动量的选择定则要求

$$\delta l = \pm 1, \delta j = 0, \pm 1, \delta m_j = 0, \pm 1$$

该定则不适用于磁偶极跃迁或其它高阶矩效应的跃迁。同时，在不满足电偶极跃迁的选择定则下观察到的非常微弱的高阶跃迁被称为禁戒跃迁

- 为了解释受激辐射现象，爱因斯坦曾引入吸收系数和受激辐射系数，二者相等

$$B_{k'k} = B_{kk'} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |r_{k'k}|^2$$

两系数都与入射光强度无关，只决定于原子的自身性质。在强度为 $\rho(\omega)$ 的辐射的照射下，原子从k态到k'态的跃迁速率为

$$\omega_{k'k} = B_{k'k} \rho(\omega_{k'k})$$

对于反向的受激辐射，跃迁速率为

$$\omega_{kk'} = B_{kk'} \rho(\omega_{k'k})$$

根据Boltzmann-Maxwell统计，处于平衡状态时

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}, i = 1, 2, \dots$$

其中 g_i 表示能级的简并度， $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ ， $\beta = \frac{1}{kT}$ 。由此可以证明，为了达到热平衡，一个原子必须能够自发地从高能级跃迁到低能级，同时辐射 $\hbar\omega_{k'k}$ 能量

- 定义自发辐射系数 $A_{k'k}$ 表示无外界光照时，单位时间内一个原子从 $E_{k'}$ 跃迁到 E_k 的跃迁概率，同时 $n_{k'} A_{kk'}$ 代表体系的总自发辐射速率。则上述的热平衡要求

$$n_k B_{k'k} \rho(\omega_{k'k}) = n_{k'} [B_{kk'} \rho(\omega_{k'k}) + A_{kk'}]$$

$$\frac{n_k}{n_{k'}} = e^{\frac{\hbar\omega_{k'k}}{kT}}$$

因此可以计算得到

$$\rho(\omega_{k'k}) = \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{k'k}}{kT}} - 1} \rightarrow \frac{A_{kk'}}{B_{kk'}} \frac{kT}{\hbar\omega_{k'k}} (T \rightarrow \infty)$$

在温度极高的情况下，有大量原子处于激发能级，物体可以吸收和发射各种频率的辐射，接近于完全黑体，可以用Planck黑体辐射公式表示辐照强度，得到自发辐射系数

$$A_{kk'} = \frac{4e^2\omega_{k'k}^3}{3\hbar c^3} |r_{kk'}|^2$$

CH10 势散射理论

散射态的描述

- 散射是指具有确定动量的入射粒子与靶粒子发生相互作用后，入射粒子、靶粒子或产生的碎片沿不同角度出射的过程
- 根据碰撞前后能量变化和粒子种类变化的情况，可以将散射分为二体弹性散射、非弹性散射和碰撞反应过程
- 散射问题与束缚态问题的区别
 - 束缚态理论研究体系的离散的能量本征值和本征态以及它们之间的量子跃迁，在实验上主要是通过光谱分析来获取有关信息
 - 散射理论研究散射粒子的角分布、角关联和极化等
 - 散射态是一种非束缚态，涉及体系能级的连续区部分，关心入射粒子和相互作用
- 在经典力学描述下，散射截面定义为单位时间内散射到 (θ, ϕ) 方向单位立体角内的粒子数 $\frac{dn}{d\Omega}$ 与入射粒子流密度之比，即

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{1}{j_i} \left(\frac{dn}{d\Omega} \right)$$

该值是面积量纲，单位常用***barn***($1 barn = 10^{-28} m^2$)。总的散射截面被定义为

$$\sigma_T = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega$$

- 在量子力学描述下，强调散射波幅的存在。假定靶粒子与入射粒子的相互作用是中心势，并且只在空间小区域中起作用，散射前靶粒子静止，散射后无反冲。取入射方向为z轴，靶粒子置于原点。将入射粒子束视为平面波，则入射粒子流密度

$$j_i = \frac{\hbar k}{\mu}, \quad (k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar})$$

由于探测器放置的位置相比粒子的作用区域而言，处在无穷远点，因此有近似

$$\nabla^2 \approx \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

因此，作为自由粒子哈密顿量的定态解， $r \rightarrow \infty$ 处的散射波是一般情况下的球面波

$$\Psi_S = f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r}$$

其中 $f(\theta, \phi)$ 称为散射波波幅

- 根据波函数定义的粒子流密度，球面波 Ψ_S 导出的沿 r 方向的散射粒子流密度为

$$j_S = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f(\theta)|^2}{r^2}$$

散射波幅描述了散射粒子流随不同方向的变化。散射截面(微分截面)等于散射波幅的模方

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta)|^2$$

- 总结来看，散射问题的求解实际上是求解无穷远处定态薛定谔方程的解，其中解的形式定性确定为沿入射方向的平面波与用散射波幅描绘的球面波之和。散射波幅包含了靶粒子和入射粒子的相互作用信息
- 质心系与实验室系的截面转换问题。当靶粒子的反冲不可忽略时，需要把入射粒子换成约化粒子求出质心系截面，再变换成实验室系截面。因总截面与参考系无关，即

$$\int_0^{4\pi} \sigma(\theta_L) d\Omega_L = \int_0^{4\pi} \sigma(\theta_C) d\Omega_C \Rightarrow \sigma(\theta_L) = \frac{\sin \theta_C d\theta_C}{\sin \theta_L d\theta_L} \sigma(\theta_C)$$

对于弹性散射，牛顿力学给出两系之间的散射角关系

$$\tan \theta_L = \frac{\sin \theta_C}{\gamma + \cos \theta_C}, \quad \gamma = \frac{m}{M}$$

其中 M 是靶粒子的质量， m 是入射粒子的质量。由此得到截面的变换关系

$$\sigma(\theta_L) = \frac{(1 + 2\gamma \cos \theta_C + \gamma^2)^{3/2}}{|1 + \gamma \cos \theta_C|} \sigma(\theta_C)$$

能量的变换关系

$$E_L = (1 + \gamma) E_C, \quad \gamma = \frac{m}{M}$$

Lippman-Schwinger 方程

- 考虑动量为 $\hbar \vec{k}$ ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$) 的入射粒子对势场 $V(\vec{r})$ 的散射，薛定谔方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)\psi(r)$$

$\psi(r)$ 满足边条件($r \rightarrow \infty$)

$$\psi(r) \rightarrow e^{ik \cdot r} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

通过定义格林函数，可以证明散射问题能够归结为求解下列积分方程，即L-S方程

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3 r' G(r, r') V(r') \psi(r') = \psi_i(r) + \psi_{sc}(r)$$

其中 ψ_{sc} 在无穷远点趋近于用散射波幅描绘的球面波。格林函数满足

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

求解得到积分方程

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3 r' \frac{ik|r - r'|}{|r - r'|} V(r') \psi(r')$$

Born近似

- 如果把入射粒子与靶的相互作用看作微扰，则按照微扰论，为求一阶近似，可以先用零阶近似的球面波函数取缔LS方程解右侧的 $\psi(r')$ 。考虑无穷远处的解时，分子的e指数项存在无法忽略近似的 r' 影响，散射波幅为

$$f(\theta, \phi) = f(\vec{k}, \vec{k}_f) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3 r' e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} V(r')$$

其中 $\hbar\vec{k}_f$ 是出射粒子的动量， $\hbar\vec{q}$ 描述的是散射过程中粒子的动量转移， θ 是两波数的夹角

- 如果V是中心力场，则可以忽略 ϕ 的影响，选择 \vec{q} 方向为z'轴方向，采用球坐标系得到

$$f(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r' V(r') \sin qr' dr'$$

散射截面

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$$

$$q^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$