Quantum Mechanics_ CH 01, 02, 03, 04

1. 波函数与薛定谔方程

1.1. 波函数的统计诠释

1.1.1. 实物粒子的波动性

1.1.2. 统计诠释对波函数提出的意义

- 根据统计诠释, 要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 取有限值似乎是必要的, 即要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 取有限值. 但应注意, $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 只是表示概率密度, 而在物理上只要求在空间任何有限体积中找到粒子的概率为有限值即可. 因此, 并不排除在空间某些孤立奇点处 $|\psi(\boldsymbol{r})| \to \infty$. 例如, 设 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 是 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的一个孤立奇点, τ_0 是包围 $\boldsymbol{r}_0$ 点在内的任何有 限体积, 则按统计诠释, 只要

  $$\int_{\tau_0}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{~d}^3 r= \text{ 有限值}$$

  就是物理上可以接受的. 如取 $\boldsymbol{r}_0=0$ (坐标原点), τ_0 是半径为 r 的小球, 显然, 当 $r \to 0$ 时, 式 (39) 的积分值应趋于 0 , 即要求 $r^3|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \to 0$; 如 $r \to 0$ 时, $\psi \sim 1 / r^s$, 则要求 $s<\dfrac{3}{2}$.
- 按照统计诠释, 一个真实的波函数需要满足归一化条件 (平方可积)

  $$\int_{(\hat{\imath})}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{~d}^3 r=1$$

  但概率描述中实质的问题是相对概率. 因此, 在量子力学中并不排除使用某些不能 归一化的理想的波函数（平面波 $\psi(\boldsymbol{r}) \sim \mathrm{e}^{\mathrm{i} \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} / \mathrm{h}}, \delta$ 波包 $\psi(\boldsymbol{r}) \sim \delta(\boldsymbol{r})$）. 实际的波函数当然不会是一个理想的平面波或 δ 波包. 但如果粒子态可以用一个很大的波包来描述, 波包的广延比所处理问题

的特征长度大得多, 而且在问题所涉及的空间区域中粒子的概率密度可近似视为常数, 则不妨用平面波来近似代替. 例如, 在散射理论中, 入射粒子态常用平面波来描述.

- 按照统计诠释, 要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 单值. 是否由此可得出要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 单值? 否. 在 量子力学中还会有在 r 空间中不单值的波函数 (如计及自旋后的电子波函数, 见第 8 章).
- 波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其各阶微商的连续性. 这要根据体系所处势场 $V(\boldsymbol{r})$ 的性质 来分析. 一般地要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其微商连续是不正确的 (例如, 见 2.2 节, 2.3 节的分析). 在学习了表象理论 (特别是离散表象) 之后, 就会对波函数的统计诠释和量子 态有更深人的理解 (见第 7 章).

1.2. Schrödinger equation

1.2.1. 引入

经典粒子的能量 $E=T+V(\vec{r},t), T=\dfrac{p^2}{2m}$,
基本假设之二：$\hat{E}\rightarrow i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}, \hat{T}=-\dfrac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(r)$
得到薛定谔方程

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

1.2.2. 讨论

由Schrödinger equation可以推导得出连续性方程（概率守恒方程）

1. 定域的概率守恒
   - 积分形式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\tau \rho \mathrm{d}\tau=-\oint_S j\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

   - 微分形式

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0$$

2. 初值问题，传播子
   Schrödinger equation 给出了波函数随时间演化的演化关系。对于自由粒子

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t)&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\mathrm{d}^3r'\int\mathrm{d}^3p\mathrm{e}^{\mathrm{ip}\cdot(r-\boldsymbol{r}')/h-\mathrm{i}E(t-i')/h}\psi\left(\boldsymbol{r}',t'\right)\\&=\int\mathrm{d}^3r'G\left(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t'\right)\psi\left(\boldsymbol{r}',t'\right)\quad\left(t\geqslant t'\right)\end{aligned}\tag{1}$$

   $G\left(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t'\right)$称为传播子。物理意义：$t$ 时刻在 r点找到粒子的概率波幅。如果在t'时刻粒子位于r' 点，则t时刻在空间 r 点找到由(r',t')传来的粒子的概率波幅就是$G\left(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t'\right)$.

(1) 式或者$\psi(\boldsymbol{r},t)$的意义：在t时刻于空间r点找到粒子的概率波幅是t' 时刻粒子在空间中各r'点的概率波幅传播到 r点后的相干叠加。

1.2.3. 能量本征方程

假设势能V不显含t （机械能是守恒量）.
分离变数求特解。令特解表示为

$$\psi(\mathbf{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t)$$

代入薛定谔方程

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iE/\hbar}$$

其中$\psi_E(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2+\mathrm{V}(\boldsymbol{r})\right]\psi_E(\boldsymbol{r})=E\psi_E(\boldsymbol{r})$$

E 能量本征值，解$\psi_E(\boldsymbol{r})$ 称为能量本恒函数，方程

1.2.4. 定态与非定态

1. 定态
   若在初始时刻体系处于某一能量本征态 $\psi(r,0)=\psi_E(r)$, 那么 $\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iE/\hbar}$称为定态。
   - 定态性质
     1. 概率密度以及概率流密度不随时间变化；
     2. 任何**力学量的测值概率分布**也不随时间改变；
     3. 任何**不显含 t 的力学量的平均值**不随时间变化。（ e 指数项消去了*）因为在定态下，力学量平均值不依赖 t.
2. 非定态
   若体系的初态不是能量本征态，而是若干本征态的叠加，则该态称为非定态(*nonstationary state*)。（设 E 取离散的值）

$$\psi(\boldsymbol{r},0)=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})$$

   式中的叠加系数 C_E 为

$$C_E=\int\mathrm{d}^3r\psi_E^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},0)$$

   由初态 $\psi(\boldsymbol{r},0)$ 唯一确定. 不难证明

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$$

粒子能量的平均值为

$$\bar{H}=\sum_E |C_E|^2 E$$

$|C_E|^2$ 是在非定态下测得粒子能量为E 的概率。

1.3. 量子态叠加原理（基本原理）

粒子以某种概率$|C_n|^2$ 处于某一状态$\Psi_n(\vec{r})$. 粒子的状态是所有这些分离状态的叠加，即

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n C_n\Psi_n(\vec{r})f_n(t)$$

测量行为会使得态叠加消失，即波函数坍缩到某一特定态，粒子状态彻底确定。

***2022.9.14* 作业：P25 1，2，3**

2022.9.19 周一 三四节

1.4. 量子力学五个基本公设

1. **波函数公设：** 微观体系的状态被一个态函数 ψ 完全描述，从这个波函数可以得出体系的所有性质。
2. **算符公设：** 力学量由厄米算符 $\hat{F}$ 表示，表示力学量的算符组成完全系的本征函数 ψ
3. **测量公设：** 将体系的状态的波函数 ψ 用算符的本征函数展开

$$\psi=\sum c_n\psi_n+\int c_\lambda\psi_\lambda d\lambda$$

   则测量力学量 F 得到结果是 λ_n 的概率为展开系数 $|c_n|^2$ ，粒子处于 $d\lambda$ 内的概率为 $|c_\lambda|^2 d\lambda$ ；，其中，$\hat{F}\Phi_n=\lambda_n$，$\hat{F}\Phi_\lambda=\lambda\Phi_\lambda$
4. **全同性原理公设：** 全同粒子体系中，两全同粒子相互调换不改变体系的状态。
5. **动力学演化公设：** 体系演化满足薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$$

2. 一维势场中的粒子

2.1. 方势

2.1.1. 一维无限深方势阱中的能量本征态

一维无限深方势阱其势函数

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

体系的波函数简写成

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

当$0\le x\le a$,波函数退化成

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

令

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

则解为

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

因为势能为 ∞ 必须在边界处出现概率趋于 0，因此有边界条件

$$\begin{cases}\psi(0)=0\\ \psi(a)=0\end{cases}$$

由此得

$$\psi(0)=0\Rightarrow A\sin(k\cdot 0+\delta)\Rightarrow\delta=k\pi,k=0,1,2,\ldots.$$

不妨取 δ 为 0 , 有

$$A\sin(ka)=0\Rightarrow A=0.$$

所以有

$$A\sin(ka)=0\rightarrow ka=n\pi\rightarrow k=\frac{n\pi}{a},n=1,2,3\ldots$$

结合

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

得体系的能量本征值

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

体系的态函数ψ_n是能量E_n的本征函数。

A 的确定可由波函数的归一化确定

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 \, \mathrm{d}x = \int_0^a A^2 \sin^2(\frac{n\pi}{a}x)\mathrm{d}x \to A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

因此，

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

2.1.2. 物理意义的讨论

1. 最低能量在 $n = 1$ 取到

$$E_1 = \frac{\hbar\pi^2}{2ma^2}$$

   即最低能量不为零，与经典粒子不同，这是微观粒子波动性的体现。因为“静止的波”没有意义。从不确定度关系也可以得出

2. 坐标不确定度：$\Delta x = a$, 由不确定度可得

$$\Delta p = \frac{\hbar}{a}$$

   即一维无限深方势阱中的粒子的动量不能完全确定。

3. 波函数的节点，即波函数为0的点，第 n 激发态有 $n-1$ 个节点。

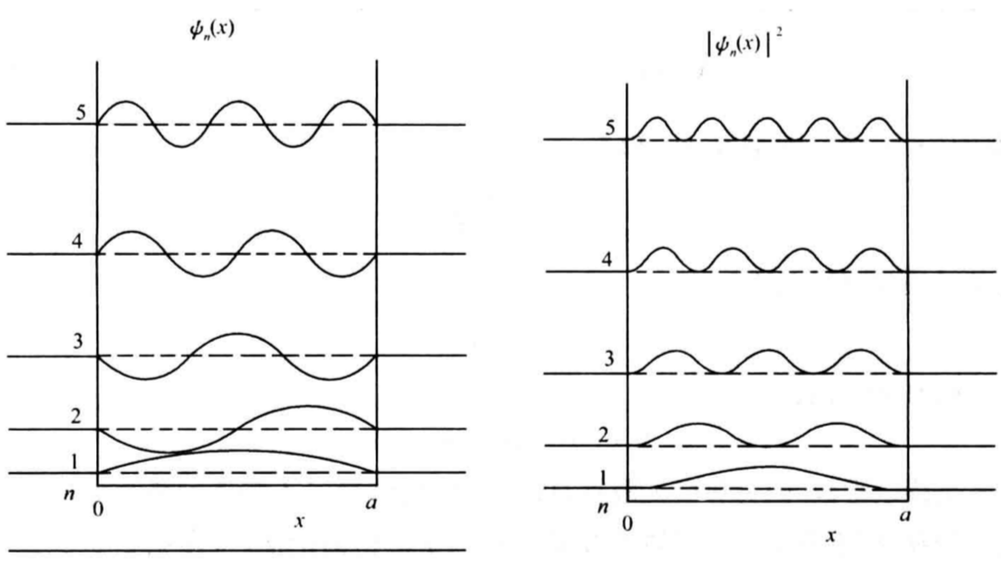


图 2.1　无限深方势阱中较低几条能级的波函数

   态函数在节点处概率为零。无限远处波函数为0的状态称为“束缚态”，这说明粒子被束缚在势阱内部。并且束缚态的能级是分立的（能谱分立），或者说一维无限深方势阱中粒子的能量是量子化的。

4. 波函数在全空间连续，但是微商在边界处不连续。

2.1.3. 方势垒的反射与透射（定性）

1. 经典物理中，只有当

$$E=\frac{1}{2}mv^2+h_1gm>hgm=V_0$$

   才能穿过势垒。
2. 但是量子物理中，考虑到粒子的波动性，当粒子能量小于势阱势能，它仍然可以穿过势垒。由方程的连续性，解 4 个方程构成的方程组，可以解出反射系数T与透射系数 R 。发现即使 $E<V_0$，$T\neq 0$，说明粒子能穿透比它**动能高**的势垒的现象，称为隧道效应(*tunnel effect*)，它是粒子具有波动性的表现。
3. T 灵敏地依赖于粒子的质量m，势垒宽度a ，以及V_0-E。在一般条件下，不容易观测到势垒穿透现象。在波动力学提出后，成功解释了α 衰变现象。

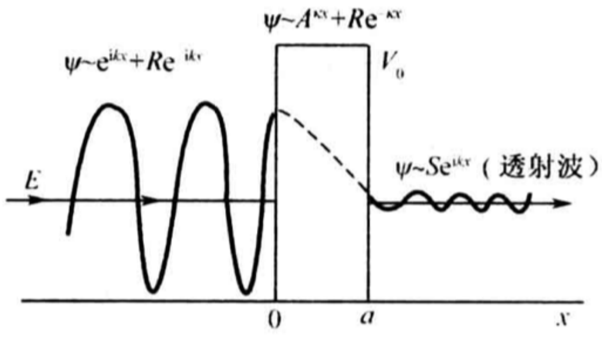


图 2.7

2.2. 一维势场中粒子能量本征态的一般性质

1. 态矢量是希尔伯特空间的完备基

$$\psi(x)=\sum c_n\psi_n(x)$$

   $\psi_n(x)$ 称为态矢量，构成空间的完备基，任何波函数都可以用正交、归一、完备的态矢量（基矢）展开；
2. 波函数（态矢量）是正交归一的

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n dx=\delta_{mn}=\begin{cases}1, m=n,\\0, m\neq n.\end{cases}$$

3. 完备性：数学上，基矢量是完备的；物理上，是态叠加原理的表现；
4. 如何求 c_n

$$c_n=\int\psi_n^*\psi dx=(\psi_n^*,\psi)$$

5. $|c_n|^2$ 是粒子处于某一基态的概率，也是粒子能量为 E_n 的概率；

6. 简并：如果能级分立，对同一个能级，有两个或以上的本征函数与其对应，则称能级是简并的。

作业
P99 21，22，23

2.2.1. 一般性质

1. 定态
2. 简并
3. 宇称：函数在空间反演下表现出的性质；
   定义空间反演算符
   $$\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)$$
   若
   $$\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)=\psi(x)$$
   称ψ具有确定的偶宇称；
   若
   $$\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)=-\psi(x)$$
   称ψ 具有确定的奇宇称；

2.2.2. 七个定理

前提：一般情况下$V^*(x)=V(x)$

1. **定理一**：设 $\psi(x)$ 是能量本征方程的一个解，本征值 E ，则$\psi^*(x)$ 也是能量本征方程的一个解，对应的本征值也是 $E.$
   推论：假设对应于能量的某个本征方程 E ，方程解**无简并**，**则$\psi(x)$可以取为实数解。
2. **定理二**：对应于能量的某个本征值E ，总可以找到方程的一组实数解，凡是属于E 的任何解，均可以表示为这一组实数解的线性叠加。
3. **定理三**：设 $V(x)$ 具有确定的偶宇称，$V(-x)=V(x)$。如果$\psi(x)$ 是方程的解，本征值为 E ，则 $\psi(-x)$ 也是方程对应本征值 E 的解。
   推论：**如果对应于某能量 E ，方程解无简并，则解必有确定的宇称。**
4. **定理四**：设 $V(-x)=V(x)$ ，则对应于任何一个能量本征值 E ，总可以找到方程的一组具有确定宇称的解， 而属于能量本征方程的任何解，都可以用他们来展开。
5. **定理五** 对于阶梯形方位势

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

(V_2-V_1) 有限, 则能量本征函数 $\psi(x)$ 及其导数 $\psi'(x)$ 必定是连续的 (但如 $|V_2-V_1|\to\infty$, 则定理不成立)。
推论：$(\ln\psi)'$ 也是连续的。

6. **定理六** 对于一维粒子，设 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$ 均为方程同一本征值 E 的解，则

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=const.\,(与x无关)$$

或者

$$\ln(\psi(1)\psi(2))=const.$$

7. **定理七** 设粒子在规则势场（无奇点势场）$V(x)$ 中运动，如存在束缚态，则必定不简并的。

2.2.3. 有限深对称方势阱

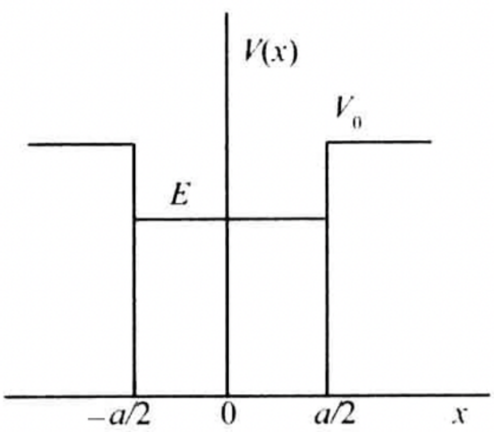


图 2.2

设

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

a 为阱宽。在势阱外的解为

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{-\beta x}, x\ge\dfrac{a}{2}\\ Be^{\beta x}, x\le\dfrac{a}{2}\end{cases}$$

在势阱内的解为

$$\sin kx, \cos kx$$

但$V(-x)=V(x)$ 按照定理四，其必定具有确定的宇称，因此只能取一种，分别讨论。
1. 偶宇称

$$\psi(x) = C\cos x, |x| \le \frac{a}{2}$$

由

$$(\ln\cos kx)'\big|_{x=\alpha/2} = \left(\ln \mathrm{e}^{-\beta x}\right)'\Big|_{x=\alpha/2}$$

这样做的好处是不用求解归一化因子。
得到

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

引入无量纲参数

$$\xi = \frac{ka}{2}, \eta = \frac{\mathrm{d}\beta a}{\mathrm{d}2}$$

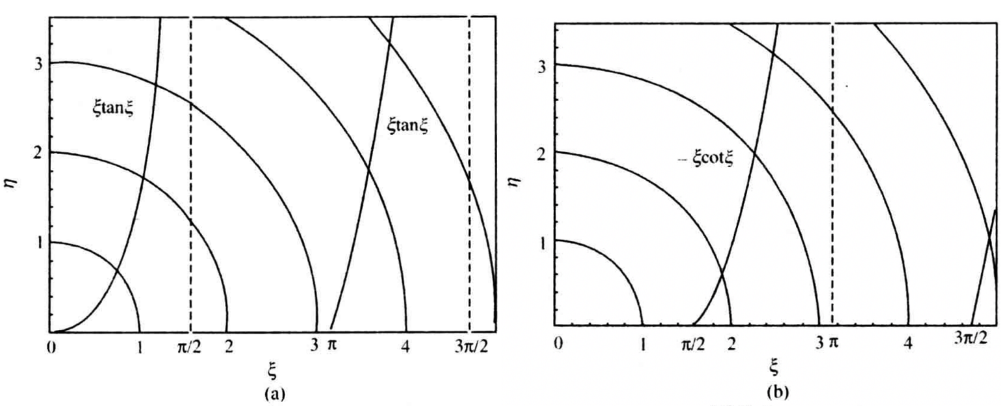
化为

$$\xi\tan\xi = \eta$$

并且

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{mV_0a^2}{2\hbar}$$

这是一个超越方程，可以画图求解。



2.奇宇称

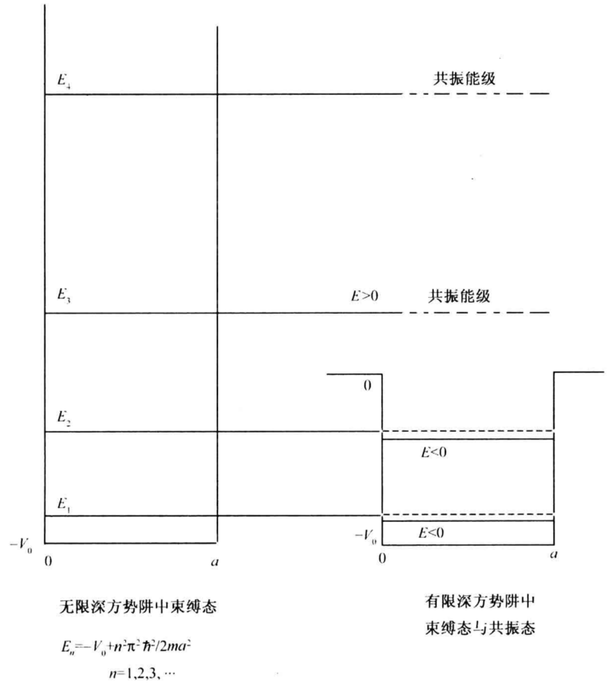
$$-\xi\cot\xi = \eta$$

在对称方势阱情况下，无论V_0a^2 的值多小，至少存在一个束缚态（基态），其宇称为偶。但是奇宇称态则不同，只有当$V_0a^2 \ge \dfrac{\pi^2\hbar}{2m}$ ，才会出现最低奇宇称能级。

2.2.4. 方势阱的反射、透射与共振

1. 可能出现透射系数 $T = 1$ 的情况，称为**共振透射**；

2. 有限深方势阱的共振能级位置与无限深方势阱的（束缚）能级位置相同，但是前者的束缚能



级位置略低于后者相应的能级。

图 2.9 有限深与无限深方势阱能级的比较

3. 作为对比，无限深方势阱 $E_n = \dfrac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma}$ ，有限深方势阱$E = E_n - V_0$，方势垒$E = E_n + V_0$ 。

作业 2.4 2.5

[2022-09-26]

2.3. δ 势

2.3.1. δ函数

1. 定义
   - 基本定义

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, x = 0, \\ 0, x \neq 0. \end{cases}$$

   - 第二个定义，可以看成一个概率密度

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)dx = 1(\epsilon > 0)$$

   - 挑选性

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) f(x) dx = f(a)$$

- $\delta(x)$ 的积分是阶跃函数

2. 其他定义

$$\begin{aligned}
&\lim_{\sigma\to 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \mathrm{e}^{-x^2/\sigma} = \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \mathrm{e}^{-\alpha\tau^2} = \delta(x) \\
&\lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}//4} \mathrm{e}^{-i,x^2} = \delta(x) \\
&\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} = \delta(x) \\
&\lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\alpha}^{+\alpha} \mathrm{e}^{ikx} \, \mathrm{d}k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{ikx} \, \mathrm{d}k = \delta(x) \\
&\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi \alpha x^2} = \delta(x) \\
&\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2} \mathrm{e}^{-|x|/\varepsilon} = \delta(x) \\
&\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = \pi\delta(x)
\end{aligned}$$

3. 性质

$$\begin{aligned}
&\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x) \\
&\delta(-x) = \delta(x) \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x = f(a) \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)\delta(x-b)\mathrm{d}x = \delta(a-b) \\
&x\delta(x) = 0
\end{aligned}$$

设方程 $\phi(x)$ 只有单重根，分别记为$x_i, i=1,2,3$ ，但$\phi'(x_i) \neq 0$ ，则

$$\delta[\phi(x)] = \sum_i \delta \frac{x-x_i}{|\phi'(x_i)|}$$

特例

$$
\begin{aligned}
&\delta[(x-a)(x-b)]=\frac{1}{|a-b|}[\delta(x-a)+\delta(x-b)],(a \neq b) \\
&\delta\left(x^2-a^2\right)=\frac{1}{2|a|}[\delta(x-a)+\delta(x+a)] \\
&=\frac{1}{2|x|}[\delta(x-a)+\delta(x+a)] \\
&2|x| \delta\left(x^2-a^2\right)=\delta(x-a)+\delta(x+a) \\
&|x| \delta\left(x^2\right)=\delta(x)
\end{aligned}
$$

$\delta(x)$可以用任何一组正交归一完备函数组$\psi_n(x)$来构成

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

$$
\begin{aligned}
\delta\left(\varphi-\varphi^{\prime}\right) &=\frac{1}{2 \pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-i m\left(\varphi-\varphi^{\prime}\right)} \\
\delta\left(\xi-\xi^{\prime}\right) &=\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2 l+1}{2} \mathrm{P}_l\left(\xi^{\prime}\right) \mathrm{P}_l(\xi)
\end{aligned}
$$

2.3.2. δ 势

设 m 粒子从左射入，势垒

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

对 Schrödinger equation 积分，得

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

这是 δ 势中跃变条件
当$x\neq 0$，方程化为

$$
\psi''(x)+k^2\psi(x)=0, \quad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}
$$

类比方势垒，解表示为

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

由ψ连续以及跃变条件，有

$$
\begin{aligned}
&1+R=S \\
&1-R=S-\frac{2m\gamma S}{i\hbar k}
\end{aligned}
$$

设$a=\frac{m\gamma}{\hbar^2 k}=\frac{\frac{1}{k}}{L}$，
解得

$$
\begin{aligned}
S &= \frac{1}{1+ia} \\
R &= S-1=\frac{-ia}{1+ia}
\end{aligned}
$$

显然

$$|R|^2+|S|^2=1$$

当$a^2\to 0$，δ势的特征长度$L=\hbar^2/m\gamma$，特征能量$m\gamma^2/\hbar^2$
δ势没有取共振的条件，$E\gg\frac{m\gamma^2}{\hbar^2}$

2.3.3. δ 势阱中的束缚态

考虑势阱

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

能量本征方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi+\frac{2m}{\hbar^2}[E+\gamma\delta(x)]\psi(x)=0$$

积分 $\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\mathrm{d}x$, 可得出 ψ' 的跃变条件

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

在 $x\neq 0$ 区域, 方程 $(18)(E<0)$ 化为

$$
\begin{aligned}
&\psi''(x)-\beta^2\psi(x)=0 \\
&\beta=\sqrt{-2mE}/\hbar(\text{ 实 })
\end{aligned}
$$

考虑
作业 *验证粒子流密度的连续性*

2022-09-28

2.4. 一维谐振子

2.4.1. 求解

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

势能关于位移对称

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

这样谐振子的Schrödinger equation为

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

令

$$\begin{aligned}&\xi=\alpha x\Rightarrow\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\\&\lambda=\frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}\end{aligned}$$

则 Schrödinger equation 化为

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

ξ(或 x) 取有限值的点是微分方程的常点， 而 $\xi=\pm\infty$ 则为方程的非正则奇点。下面先讨论方程的解在 $\xi\rightarrow\pm\infty$ 处的渐近行为. 当 $\xi\rightarrow\pm\infty$ 时, 方程近似表示为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}-\xi^2\psi=0$$

其解为

$$\psi(\xi)=Ae^{\frac{-\xi^2}{2}}+\underbrace{Be^{\frac{\xi^2}{2}}}_{\text{束缚态}=0}$$

常数变易法，令

$$\psi(\xi)=u(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

代回到最初的式子，得 Hermite 方程

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

级数展开，令

$$u(\xi)=\sum_{k=0}^{+\infty}C_k\xi^k$$

令解的不同幂次的系数为0，得到

$$C_{k+2} = \frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}C_k$$

$$u(\xi) = C_0u_0(\xi) + C_1u_1(\xi)$$

对无穷级数作截断，当C_{k+2} = 0，得

$$2k = \lambda - 1$$

奇数解

$$\lambda - 1 = 2 \cdot 2m \rightarrow u_0(\xi)$$

偶数解

$$\lambda - 1 = 2(2m+1)$$

又

$$\lambda(\frac{1}{2}\hbar\omega) = E$$

得

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

Hermite 多项式性质

$$\begin{aligned}
H_0(x) &= 1 \\
H_1(x) &= 2x \\
H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\
H_3(x) &= 8x^3 + 2x
\end{aligned}$$

所以，一维谐振子的解为

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

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

$$A_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n \cdot n!}\right]^{1/2} \quad \text{（归一化常数）}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x = \delta_{mn}$$

2.4.2. 分析

1. 谐振子的能级均匀分布，相邻两个能级的间距为$\hbar\omega$；

2. 谐振子的最低能级不为0，零点能（zero-point energy），Casimir效应，在$x=0$处找到谐振子的概率最大，与经典相反。并且基态下在经典禁区的概率为16%；
3. 最低三条能级上的谐振子波函数如下

$$
\begin{aligned}
\psi_0(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \\
\psi_1(x) &= \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}}\alpha x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \\
\psi_2(x) &= \frac{1}{\pi^{1/4}}\sqrt{\frac{\alpha}{2}}\left(2\alpha^2x^2-1\right)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}
\end{aligned}
$$

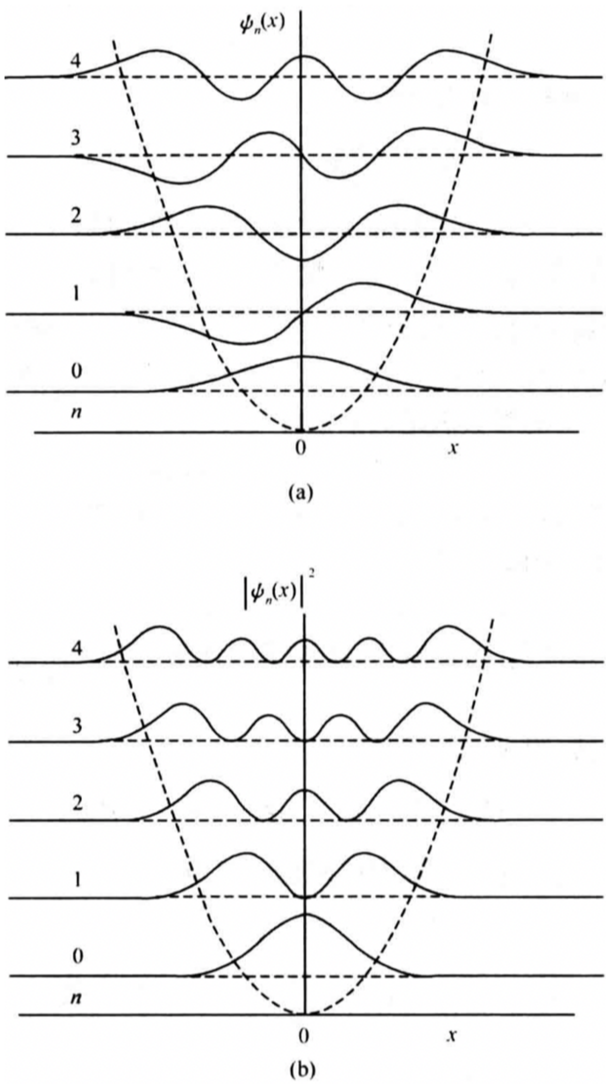


图 2.14　谐振子的较低几条能级的波函数 $\psi_n(x)$ 及位置概率密度 $|\psi_n(x)|^2$

4. 解具有确定的宇称 $\psi(-x)=(-1)^n\psi_n(x)$；
5. 随着能量增大 (n增大)，谐振子的位置概率分布趋于经典谐振子的概率分布

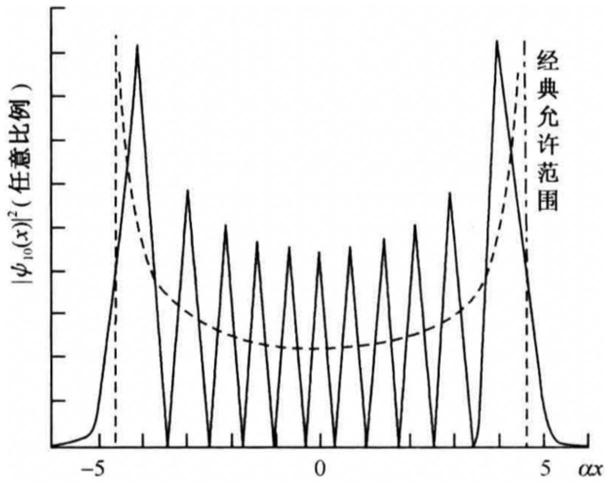


图 3.22 谐振子 $n=10$ 态的位置分布概率

2.4.3. 生成函数（补充）

$$
\begin{aligned}
S(x,r) &= e^{2xr-r^2} = e^{x-(x-r)^2} \\
&= \sum_{n=0}^{+\infty} H_n(x) \frac{r^n}{n!}
\end{aligned}
$$

递推公式

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial S}{\partial x} \Rightarrow \frac{dH_n}{dx} = 2nH_{n-1} \\
&\frac{\partial S}{\partial r} \Rightarrow H_{n+1} = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \\
&\Rightarrow \text{厄米方程}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial^n S}{\partial r^n}|_{r=0} = H_n(x) \\
&H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}
\end{aligned}
$$

正交归一性

$$
\int S(x,r)S(x,t)e^{-x^2}dx = \sum_{m,n} \frac{t^m r^n}{m!n!} \int H_n(x)H_m(x)e^{-x^2}dx
$$

作业 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.12. 以及推导

2022-10-05

3. 力学量用算符表达

3.1. 算符的运算规则

算符：作用在一个函数，得到另一个函数，表示为

$$\hat{F}u=v$$

1. 线性算符：刻画可观测量的算符都是线性算符。
   单位算符
2. 算符之和满足交换律和结合律。
3. 算符之积不满足交换律
4. 量子力学的基本对易式
   定义对易式

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

   不难证明

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

   并且

$$\begin{aligned}
&[A,\hat{B}]=-[\hat{B},A]\\
&[A,\hat{B}+\hat{C}]=[A,\hat{B}]+[A,\hat{C}]\\
&[A,\hat{B}C]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[A,\hat{B}]\hat{C}\\
&[A\hat{B},\hat{C}]=A[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}\\
&[A,[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},A]]+[\hat{C},[A,\hat{B}]]=0(Jacobi\text{恒等式})
\end{aligned}$$

5. 角动量的对易式
   角动量算符定义为

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

   与坐标、动量和自身分量的对易关系

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_{\alpha},\boldsymbol{x}_{\beta}]&=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\boldsymbol{i}\boldsymbol{\hbar}\boldsymbol{x}_{\gamma}\\
\left[\hat{l}_{\alpha},\hat{p}_{\beta}\right]&=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\boldsymbol{\hbar}\boldsymbol{p}_{\gamma}\\
\left[\hat{l}_{\alpha},\hat{l}_{\beta}\right]&=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\boldsymbol{\hbar}\hat{l}_{\gamma}
\end{aligned}$$

   定义角动量平方算符

$$\hat{\boldsymbol{l}}^{2}=\hat{l}_{x}^{2}+\hat{l}_{y}^{2}+\hat{l}_{z}^{2}$$

   不难证明

$$\left[\hat{\boldsymbol{l}}^{2},\hat{l}_{\alpha}\right]=0,\quad\alpha=x,y,z$$

   并且

$$[\vec{r},\vec{p}]=\mathrm{i}\hbar(\hat{i}\hat{i}+\hat{j}\hat{j}+\hat{k}\hat{k})$$

6. 逆算符

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=I\\ [\hat{A},\hat{A}^{-1}]=0\\ (\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}\end{aligned}$$

7. 算符的函数

$$F(A)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}A^n$$

8. **转置算符**
   算符 A 的转置算符 $\tilde{A}$ 定义为

$$(\psi,\tilde{A}\varphi)=(\varphi^*,A,\psi^*)$$

   可以证明

$$\widetilde{(\hat{A}\hat{B})}=\tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}$$

   而且在坐标表象下：

$$\tilde{\hat{p}}_x=-\hat{p}_x$$

9. **（复）共轭算符与厄米共轭算符**
   - 算符$\hat{A}$ 的（复）共轭算符$\hat{A}^*$定义为

$$\hat{A}^*\psi=\left(\hat{A}\psi^*\right)^*$$

   - 算符 $\hat{A}$ 的**厄米共轭算符** $\hat{A}^\dagger$ 定义为

$$\left(\psi,\hat{A}^\dagger\varphi\right)=(\hat{A}\psi,\varphi)\quad 或\quad \hat{A}^\dagger\equiv\tilde{\hat{A}}^*$$

10. **厄米算符（自共轭算符）**

$$(\psi,\hat{A}\varphi)=(\hat{A}\psi,\varphi),\quad 或\quad \hat{A}^\dagger\equiv\tilde{\hat{A}}^*=\hat{A}$$

   即**厄米算符的共轭转置等于自身**
   $r,\vec{p},\vec{l},V(x)$都是厄米算符。

- **定理**：体系的任何状态下，其**厄米算符的平均值必为实数**
  证明：

$$\bar{A}=(\psi,\hat{A}\psi)=(\hat{A}\psi,\psi)=(\psi,\hat{A}\psi)^{*}=\bar{A}^{*}$$

- **逆定理**：任何状态下平均值为实数的算符必为厄米算符。
  实验上可观测量，当然要求在任何态下平均值都是实数，因此相应的算符必须是厄米算符。

作业：证明：54页 第9式，$[\hat{l}_x,\hat{l}_y]=i\hbar\hat{l}_z$，$[\hat{l}^2,\hat{l}_x]=0$，$(\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$，$\widetilde{(\hat{A}\hat{B})}=\tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}$

2022-10-10

3.2. 厄米算符的本征值与本征函数

均值（期望）：

$$\overline{A}=\int\psi^{*}\hat{A}\psi d^{3}r$$

涨落：

$$\overline{\Delta A^{2}}=\overline{(A-\bar{A})^{2}}=\int\psi^{*}(A-\bar{A})^{2}\psi\mathrm{d}\tau$$

$\Delta A=\hat{A}-\overline{A}$ 也是厄米算符。
如果体系处于一种特殊的状态，测量 A 所得结果是唯一确定的，即涨落 $\Delta A^{2}=0$，则称这种状态为**力学量 A 的本征态**. 在这种状态下，被积函数必须为零，即必须满足

$$(\hat{A}-\bar{A})\psi=0$$

测量力学量 A 时所有可能出现的值，都是相应的线性厄米算符 A 的本征值。当体系处于 $\hat{A}$ 的本征态 ψ_n 时，每次测量所得结果完全确定: A_n.

- **定理** 1 厄米算符的本征值必为实数。
  证明：

$$\bar{A}=(\psi_n,A\psi_n)=A_n\left(\psi_n,\psi_n\right)=A_n$$

- **定理** 2 厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交。
  证明：

$$\begin{aligned}A\psi_n&=A_n\psi_n\\A\psi_m&=A_m\psi_m\end{aligned}$$

  并设 (ψ_m,ψ_n) 存在。取复共轭, 注意 A_m 为实, 有

$$A^{*}\psi_m^{*}=A_m\psi_m^{*}$$

上式右乘 ψ_n 并积分，即

$$\left(\hat{A}\psi_m, \psi_n\right) = A_m\left(\psi_m, \psi_n\right)$$

由于 $A^\dagger = A$, 上式左边 $= \left(\psi_m, A\psi_n\right) = A_n\left(\psi_m, \psi_n\right)$, 因此得

$$\left(A_m - A_n\right)\left(\psi_m, \psi_n\right) = 0$$

如 $A_m \neq A_n$, 则必有 $\left(\psi_m, \psi_n\right) = 0$.

例3：
例4：
简并：

3.3. 共同本征函数

3.3.1. 不确定度关系的严格证明

设有两个任意的力学量 A 和 B 。考虑下列积分不等式

$$I(\xi) = \int |\xi A\psi + i\hat{B}\psi|^2 \, \mathrm{d}\tau \geqslant 0$$

ψ 为体系的任意一个量子态，ξ 为任意实参数。上式可以化为

$$\begin{aligned}
I(\xi) &= (\xi A\psi + \mathrm{i}\hat{B}\psi, \xi A\psi + \mathrm{i}\hat{B}\psi) \\
&= \xi^2(\hat{A}\psi, A\psi) + \mathrm{i}\xi(A\psi, \hat{B}\psi) - \mathrm{i}\xi(\hat{B}\psi, A\psi) + (\hat{B}\psi, \hat{B}\psi) \\
&= \xi^2\left(\psi, A^2\psi\right) + \mathrm{i}\xi(\psi, [A, \hat{B}]\psi) + \left(\psi, \hat{B}^2\psi\right)
\end{aligned}$$

为方便，引进厄米算符$\hat{C} = \dfrac{[\hat{A}, \hat{B}]}{i} = \vec{C}^+$ ，则

$$\begin{aligned}
I(\xi) &= \xi^2\overline{A^2} - \xi\bar{C} + \overline{B^2} \\
&= \overline{A^2}\left(\xi - \bar{C}/2\overline{A^2}\right)^2 + \left(\overline{B^2} - \bar{C}^2/4\overline{A^2}\right) \geqslant 0
\end{aligned}$$

注意 $\bar{C}$ 为实数，不妨取 $\xi = \dfrac{\bar{C}}{2\overline{A^2}}$，得

$$\overline{B^2} - \frac{\overline{C}^2}{4\overline{A^2}} \geqslant 0$$

即 $\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} \geqslant \dfrac{1}{4}\overline{C}^2$,或表示成

$$\sqrt{\overline{A^2} \cdot \overline{B^2}} \geqslant \frac{1}{2}|\bar{C}| = \frac{1}{2}|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}|$$

这不等式对于任意两个厄米算符 $\hat{A}, \hat{B}$均成立。但我们注意到 $\hat{A}$ 与$\hat{B}$ 均为实数，因此 $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A}$ 和 $\Delta B = \hat{B} - \overline{B}$也是厄米的，所以用 $A \to \Delta A, \hat{B} \to \Delta\hat{B}$ ，上式仍然成立。再考虑到 $[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ ，得（怎么得的）

$$\sqrt{\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2}} \geqslant \frac{1}{2} \left|\overline{[A, \hat{B}]}\right|$$

或

$$\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geqslant \frac{1}{4} \left|\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}\right|^2$$

这就是任意两个力学量 A 与 B 在任意量子态下的不确定度(涨落)必须满足的关系式，即不确定度关系 (*uncertainty relation*).

- **例** 对于 $\hat{A} = x, \hat{B} = p_x$, 利用 $[x, p_x] = \mathrm{i}\hbar$，则有

  $$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \hbar/2$$

  作业：
  习题。P75 3.1，3.2，3.4，3.5.

2022-10-12
不确定度关系意义：若 $\hat{A}, \hat{B}$ 不对易，即 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ ，则 $\Delta A, \Delta B$ 不同时为 0 , 即 A, B 不能同时测定。(但注意 $\overline{[A, B]} = 0$ 的特殊态可能是例外)
若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$，（可能）存在 ψ ，使得 $\hat{A}\psi = A\psi, \hat{B}\psi = B\psi$ ，称为两个力学量的共同本征态。

例1 动量 $\hat{\boldsymbol{p}}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 的分量具有共同本征态。
例2 坐标 $\hat{\boldsymbol{r}}(x, y, z)$ 分量也具有共同本征态。

3.3.2. $(\hat{l}^2, l_z)$ 的共同本征态

在球坐标系中，利用球坐标变换关系，可以把 $\vec{l}$ 各分量表示为

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x &= \mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\hat{l}_y &= \mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\hat{l}_z &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
l^2 &= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}l_z^2
\end{aligned} \tag{12}$$

- **例** 1 求角动量 z 分量 $\hat{l}_z=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi}$ 的本征值与本征函数

  解：本征方程

$$
\begin{gathered}
-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi=l_z'\psi \\
\frac{\partial\ln\psi}{\partial\varphi}=il_z'/\hbar
\end{gathered}
$$

  其解为

$$\psi(\varphi)=C\exp[\frac{il_z^{'}\varphi}{\hbar}]$$

  C 为归一化常数。当 $\phi\rightarrow\phi+2\pi$ (绕 z 轴旋转一周)，体系将回到空间原来的位置。为保证厄米性，要求满足

$$
\begin{gathered}
\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi) \\
\Rightarrow l_z'=m\hbar,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots
\end{gathered}
$$

  这就是 $\hat{l}_z$ 的本征值，是量子化的。相应的本征函数表示为

$$\psi_m(\varphi)=Ce^{im\varphi}$$

  按照归一化条件

$$\int_0^{2\pi}|\psi_m(\varphi)|^{2d\varphi}=2\pi|C|^2=1$$

  可知 $C^2=\dfrac{1}{2\pi}$,通常取 $C=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$, 于是归一化本征函数

$$\psi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

  容易证明它们满足正交归一条件

$$(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}$$

- **例** 2 平面转子能量的本征值
  考虑到 $[\boldsymbol{l}^2,l_z]=0$, 由例 1 , 二者有共同的关于 φ 的本征态。
  但 $\boldsymbol{l}^2$ 的本征函数

$$Y(\theta,\varphi)\overset{\text{分离变量}}{=}\Theta(\theta)\psi_m(\varphi)$$

  代入本征方程

$$\boldsymbol{l}^2\mathrm{Y}(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2\mathrm{Y}(\theta,\varphi)$$

$\lambda\hbar^2$ 是 l^2 的本征值 (λ 无量纲), 待定. 利用式 (12), 得

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

令 $\xi=\cos\theta(|\xi|\leqslant 1)$, 则

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

即

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

这就是连带 Legendre 方程. 在 $|\xi|\leqslant 1$ 区域中, 此微分方程有两个正则奇点, $\xi=\pm 1$, 其余各点均为常点. 可以证明, 只当

$$\lambda=l(l+1),\quad l=0,1,2,\cdots$$

时, 方程 (17) 有一个多项式解 (另一解为无穷级数), 即连带 Legendre 多项式,

$$P_l^m(\xi),\quad |m|\leqslant l$$

它在 $|\xi|\leqslant 1$ 区域中是有界的, 是物理上可接受的解. 利用正交归一性公式

$$\int_{-1}^{+1}P_l^{m\prime}(\xi)P_l^{m\prime}(\xi)\mathrm{d}\xi=\frac{2}{(2l+1)}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta l_l'$$

可以定义一个归一化的 θ 部分的波函数(实)

$$\begin{gathered}\Theta_{lm}(\theta)=(-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\cdot\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\\ m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l\end{gathered}$$

满足

$$\int_0^\pi\Theta_{lm}(\theta)\Theta_{lm}(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta=\delta_{ll'}$$

这样, $\left(l^2,l_z\right)$ 的正交归一的共同本征函数表示为

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}$$

Y_{lm} 称为**球谐 (*spherical harmonic*) 函数**, 它们满足

$$
\begin{aligned}
&l^2 \mathrm{Y}_{lm} = l(l+1)\hbar^2 \mathrm{Y}_{lm} \\
&l_z \mathrm{Y}_{lm} = m\hbar \mathrm{Y}_{lm} \\
&l = 0,1,2,\cdots, \quad m = l, l-1, \cdots, -l+1, -l \\
&\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi) \mathrm{Y}_{lm'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}
\end{aligned}
$$

$\boldsymbol{l}^2$和 l_z 的本征值都是量子化的。l 称为轨道角动量量子数，m 称为**磁量子数**。对于给定的 l, l^2 的本征函数是不确定的，因为 $m = l, l-1, \ldots, -l$ ，共有 $(2l+1)$ 个简并态. Y_{lm} 就是用 l_z 的本征值来区分这些简并态。

3.3.3. 对易力学量完全集

设有一组彼此独立而且互相对易的厄米算符 $A(A1, A2, \ \ldots)$ ，它们的共同本征态记为，a 表示一组完备的量子数。设给定一组量子数 a 之后，就能够确定体系的唯一一个可能状态，则我们称 $(A_1, A_2, \ldots)$ 构成体系的一组对易可观测量完全集(*complete set of commuting observables*，简记为*CSCO*）。习惯称为**对易力学量完全集，或简称为力学量完全集**。对易力学量完全集的概念与体系的一个量子态的制备密切相关。
如果体系的 Hamilton 量不显含时间 $t(\partial H/\partial t = 0)$, 则 H 为守恒量 (见 4.1 节). 在此情况下, **如对易力学量完全集中包含有体系的 Hamilton 量**, **则完全集中各力学量都是守恒量**, 这种完全集又称为对易守恒量完全集 (*a complete set of commuting conserved observables*, 简记为(*CSCCO*)) . 包括 H 在内的守恒量完全集的共同本征态, 当然是定态, 所相应的量子数都称为**好量子数**. **在这种展开中(无论 ψ 是什么态, 定态或非定态),** $|a_\alpha|^2$ **是不随时间改变的** (详见 4.1 节).

作业：证明极坐标下 $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ 的表达式；P75 3.8，3.9，3.10

2022-10-17

3.4. 连续谱本征函数的“归一化”*

连续谱的本征函数是不能归一化的。但是借助 δ 函数可以进行伪归一化。
可以用动量本征态理解。

$$
(\psi_{x'}, \psi_{x''}) = \int \delta\left(x - x'\right) \delta\left(x - x''\right) \mathrm{d}x = \delta\left(x' - x''\right)
$$

$$
\delta\left(x - x_0\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k \mathrm{e}^{ik(x - x_0)}
$$

3.4.1. 箱归一化

但是 δ 函数还是无法严格地解决归一化问题。平面波的“归一化”问题，还可以采用数学上传统的法，即先让粒子局限于有限空间 $[-\frac{L}{2}，\frac{L}{2}]$ 中运动，用箱归一化波函数 $\partial \mathcal{S}_{p_n}(x)$ 代替不能归一化

的 $\psi(x)$，在计算的最后结果中才让 $L \to \infty$。
QUESTION: 态函数和波函数的区别：

	一 般 表 示	狄拉克符号表示
量子态 ψ		$\vert\psi\rangle$或$\langle\psi\vert$
波函数	$\psi(x)$	$\langle x\vert\psi\rangle$
算符 $\hat{F}$	$\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)=\phi(x)$	$\langle\hat{F}\vert\psi\rangle=\vert\phi\rangle$ $\langle x\vert\hat{F}\vert\psi\rangle=\langle x\vert\phi\rangle$
薛定谔方程	$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial t}=H\psi(x)$	$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\vert\psi\rangle}{\partial t}=H\vert\psi\rangle$ $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x\vert\psi\rangle=\langle x\vert H\vert\psi\rangle$

4. 力学量随时间的演化与对称性

4.1. 力学量随时间的演化

4.1.1. 守恒量

力学量 A 的平均值

$$\bar{A}(t)=(\psi(t),A\psi(t))$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{A}(t)&=\left(\frac{\partial\psi}{\partial t},A\psi\right)+\left(\psi,A\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)+\left(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi\right)\\&=\left(\frac{H\psi}{\mathrm{i}\hbar},A\psi\right)+\left(\psi,A\frac{H\psi}{\mathrm{i}\hbar}\right)+\left(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi\right)\\&=\frac{1}{-\mathrm{i}\hbar}(\psi,HA\psi)+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\psi,AH\psi)+\left(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi\right)\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\psi,[A,H]\psi)+\left(\psi,\frac{\partial A}{\partial t}\psi\right)\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[A,H]}+\overline{\frac{\partial A}{\partial t}}\end{aligned}$$

如 A 不显含 t (以后如不特别声明, 都是指这种力学量), 即 $\dfrac{\partial A}{\partial t}=0$, 则

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

因此若不显含时间的力学量 A 与 H 对易 $([A,H]=0)$，那么其测量得到的均值不随时间改变 $(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{A}=0)$.
与定态对照着看。

作业： 3.14, 3.15, 3.16 (a)(b).
期中考试范围：一二三四章

2022-10-19

4.1.2. 能级简并与守恒量的关系

$$[x,p^n]=n(i\hbar)p^{n-1}$$

- **定理** 设体系有两个彼此不对易的守恒量 F 和 G ，即 $[F,H]=0,[G,H]=0,$ 但 $[F,G]\neq 0,$ 则体系能级一般是简并的。
- **推论** 如果体系有一个守恒量 F，而体系的某条能级不简并（即对应于某能量本征值 E 只有一个本征态 ψ_E ，则 ψ_E 必为 F 的本征态。
- **位力 (Virial) 定理**

$$2\bar{T}=\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$$

其中 $T=\dfrac{p^2}{2m}$. 公式的证明（略）需要用到

$$[x,F]=i\hbar\frac{\partial F}{\partial p}$$
$$[p,F]=-i\hbar\frac{\partial F}{\partial x}$$

- 设 $V(x,y,z)$ 是 x,y,z 的 n 次齐次函数（即 $V(cx,cy,cz)=c^nV(x,y,z),c$ 为常数），那么

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

由此，谐振子 $(n=2)$ 的动能等于势能 $\bar{V}=\bar{T}$.
- Hellmann-Feynman 定理
设体系的 Hamilton 量 H 中含有某参量 λ,E_n 为 H 的某一本征值, 相应的归一化本征函数 (束缚态) 为 ψ_n (n 为一组完备量子数) , 则

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

证明：按假设

$$H\psi_n=E_n\psi_n$$

对参量 λ 取导数, 有

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

左乘 ψ_n^*, 取标量积, 得

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

但利用 H 的厄米性, 有

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

再利用束缚态可归一化条件 $(\psi_n, \psi_n) = 1$, 得

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

4.2. 波包的运动，Ehrenfest 定理

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\overline{\boldsymbol{r}} = \overline{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})}$$

形式与经典 Newton 方程相似。但是只有当$\boldsymbol{F}(\overline{\boldsymbol{r}}) \approx \overline{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})}$，波包中心 $\vec{\bar{r}}$ 运动规律才与经典粒子相同。

- 成立条件
  1. 波包很窄，而且在运动过程中扩散的不厉害；
  2. V 在空间变化较缓慢；
  3. 对于线性势或谐振子势，条件满足。

作业： 证明在定态下，任何**力学量的测值概率分布**也不随时间改变；P95 4.1, 4.4

2022-10-24

4.3. 薛定谔绘景与海森堡绘景（略）

4.4. 守恒量与对称性

1. 平移不变性导致动量守恒

$$[\boldsymbol{p}, H] = 0$$

2. 空间旋转不变性导致角动量守恒

$$[\boldsymbol{l}, H] = 0$$

作业：P96 4.6, 4.7

2022-10-26

4.5. 全同粒子体系与波函数的交换对称性

4.5.1. 全同粒子体系的交换对称性

全同 (indentical): 在量子力学中，把属于同一类内禀属性的粒子称为全同粒子. **粒子全同性概念与粒子态的量子化有本质的联系**. 如果没有态的量子化，就谈不上全同性.

- 经典物理学：由于粒子的性质和状态(质量，形状，大小等)可以连续变化，谈不上两个粒子真正全同.
- 量子力学：由于态的量子化，两个量子态要么完全相同，要么很不相同，中间无连续过渡. 同类粒子组成的多体系的基本特征是：任何可观测量，特别是 Hamilton 量，对于任何两个粒子交换是不变的，即交换对称性。
- 在忽略粒子相互作用下构造具有完全交换对称性或者反对称性的波函数

$$\begin{aligned}\text{交换对称性：}\ P_{ij}\psi &= +\psi \\ \text{交换反对称性：}\ P_{ij}\psi &= -\psi\end{aligned}$$

  对于全同粒子系，所有 P_{ij} 都是守恒量

$$[P_{ij}, H] = 0,$$

  所以，**全同粒子系的波函数的交换对称性是不随时间变化的；或者说全同粒子的统计性不变。**
- **自旋为 $\hbar$ 的整数倍的粒子 ($s=0,1,2,\ldots$) 遵守 Bose-Einstein 统计，称为 Bose 子**。波函数对于两个粒子的交换总是对称的，如 π 介子 ($s=0$)，光子 ($s=1$).
- **自旋为 $\hbar$ 的半奇数倍的例子 ($s=\frac{1}{2},\frac{3}{2}$)遵守 Fermi-Dirac 统计，称为 Fermi 子**，如质子、电子、中子。
- 由基本粒子组成的复杂粒子，如果在讨论问题或过程中其内部状态保持不变，则也可以当成一类全同粒子处理。
- 若全部由 Bose 组成，则仍为 Bose 子；
- 若由**奇数**个 Fermi 子组成，则仍为 **Fermi** 子；
- 若由**偶数**个 Fermi 子组成，则为 **Bose** 子；
  全同性是一个可观测量，不只是抽象概念。

4.5.2. 两个全同粒子组成的体系

设有两个全同粒子，Hamilton 量表示为

$$H = h(q_1) + h(q_2)$$

本征方程

$$h(q)\varphi_k(q) = \varepsilon_k\varphi_k(q)$$

ε_k : 单粒子能量.
k : 完备的量子数.
设两个粒子中有一个处于 φ_{k_1} 态, 另一个处于 φ_{k_2} 态, 则 $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$ 与 $\varphi_{k_1}(q_2)\,\varphi_{k_2}(q_1)$ 对应的能量都是 $\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}$. 这种与交换相联系的简并, 称为交换简并. 但这两个波函数还不一定具有交换对称性.

- 对于 Bose 子，要求交换对称
  1. $k_1 \neq k_2$

$$\begin{aligned}\psi^S_{k_1k_2}(q_1,q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)+\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1+P_{12})\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\end{aligned}$$

  1. $k_1 = k_2 = k$

$$\psi^S_{kk}(q_1,q_2) = \varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2)$$

- 对于 Fermi 子，要求交换反对称
  1. $k_1 \neq k_2 = k$

$$\begin{aligned}\psi^A_{k_1k_2}(q_1,q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)-\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1-P_{12})\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\end{aligned}$$

  2. $k_1 = k_2$ ，由于泡利不相容原理，该情况不存在。
- **Pauli不相容原理：不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一个单粒子态**
  特别要注意：对于有自旋的粒子，必须包含描述自旋态的量子数.
- **例** 设有两个全同的自由粒子，都处于动量本征态.下面分三种情况讨论它们在空间的相对距离的概率分布。
  - 不计及交换对称性（经典粒子）

$$P(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \text{ 是常数 (与 } r \text{ 无关).}$$

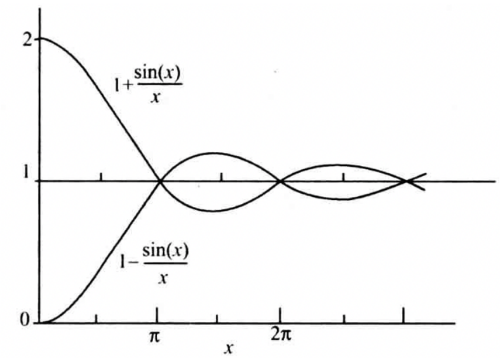
  - 交换反称

$$P^A(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\left[1-\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

  - 交换对称

$$P^S(r)=\frac{1}{(2\pi)^3}\left[1+\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

令 $x=2kr$ (无量纲），把三种情况下的相对距离的概率密度分布画于图中. 可以看出，**在空间波函数交换对称的情况下，两个粒子靠拢的概率最大，而交换反对称情况下，两个粒子靠近 $(x\to 0)$ 的概率趋于零. 但当$x\to\infty$ 时，三种情况将无什么区别，** $(2\pi)^3P(r)\to 1$. 此时，波函数的交换对称性的影响逐渐消失. 从这个例子可以看出，**全同粒子的相对距离的概率分布，与波函数的交换对称性有很密切的关系**，这是一个可以观测的效应.



4.5.3. N 个全同 Fermi 子组成的体系

$$\psi k_1^{\hat{a}\cdots k_N}(q_1,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N)\\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix}$$
$$=\lambda\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)$$
$$\mathscr{A}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P\delta_P P\quad \text{(反对称化算符)}$$

P 代表 N 个粒子的置换算符。

4.5.4. N 个全同 Bose 子组成的体系

Bose 子不受 Pauli 原理限制, 可以有任意数目的 Bose 子处于相同的单粒子态. 设有 n_i 个 Bose 子处于 k_i 态上 $(i=1,2,\cdots,N),\sum_{i=1}^N n_i=N$, 这些 n_i 中, 有些可 以为 0 , 有些可以大于 1 . 此时, 对称的多粒子波函数可以表示成

$$\sum_P P[\underbrace{\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_1}(q_{n_1})}_{n_1\text{个}}\cdot\underbrace{\varphi_{k_2}(q_{n_1+1})\cdots\varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2})}_{n_2\text{个}}\cdot\quad\cdots]$$

注意: 这里的 P **是指那些只对处于不同单粒子态上的粒子进行对换**而构成的置换, 因为只有这样, 求和中的各项才彼此正交. 这样的置换共有

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_N!}$$

$$\psi_{n_1\cdots n_N}^S(q_1,\cdots,q_N)=\sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}\sum_P P\left[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right]$$

描述全同粒子体系的量子态的更方便的理论形式是所谓**二次量子化**（second quantization）方法, 即粒子填布数 (occupation number) 表象.

- **例** $N=3$ 体系, 设三个单粒子态分别记为 $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3$.
  - $n_1=n_2=n_3=1$

    $$\begin{aligned}\psi_{111}^{\mathrm{S}}(q_1,q_2,q_3)=&\frac{1}{\sqrt{3!}}[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)\\&+\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3)]\\=&\frac{1}{\sqrt{3!}}[(1+P_{23}P_{31}+P_{12}P_{23})+(P_{23}+P_{31}+P_{12})]\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)\end{aligned}$$

    这种对称态只有 1 个.
  - $n_1=2,n_2=1,n_3=0$

    $$\begin{aligned}\psi_{210}^S(q_1,q_2,q_3)=&\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\\&+\varphi_1(q_3)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)]\end{aligned}$$

    这种形式的对称态共有 6 个.
  - $n_1=3,n_2=n_3=0$

    $$\psi_{300}^S(q_1,q_2,q_3)=\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)$$

    这种形式的对称态共有 3 个.

作业： P96 4.2, 4.3, 看例子

期中考试： 第一章 ~ 第四章， 填空、简答、证明、计算