量子力学B课程总结

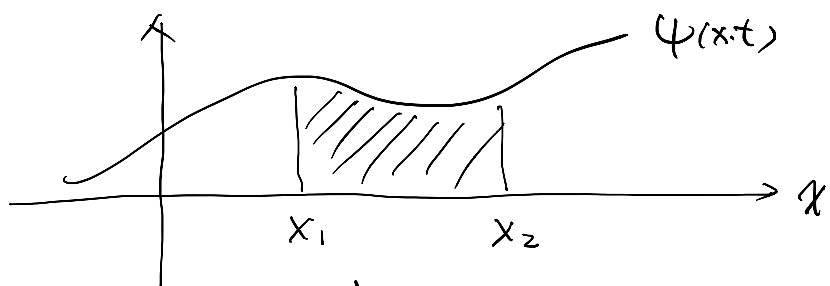
一. 公理化体系

1.1) 量子体系的状态由几率波函数完备地描述.

而波函数是希耳伯特空间中的矢量

$$\psi(\vec{x},t) \longrightarrow |\psi(t)\rangle$$

玻恩几率诠释 —— 最重要的概念革命



$$\rho(x_1 \le x \le x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 dx$$

粒子出现在 (x_1, x_2) 之间的几率

1.2) 波函数的演化行为由体系的哈密顿算符决定

S.E. $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \hat{H}(\hat{p},\hat{x},t)\,\psi(x,t)$$

$$= \left[\frac{\hat{p}_x^{\,2}}{2m} + V(x,t)\right]\psi(x,t)$$

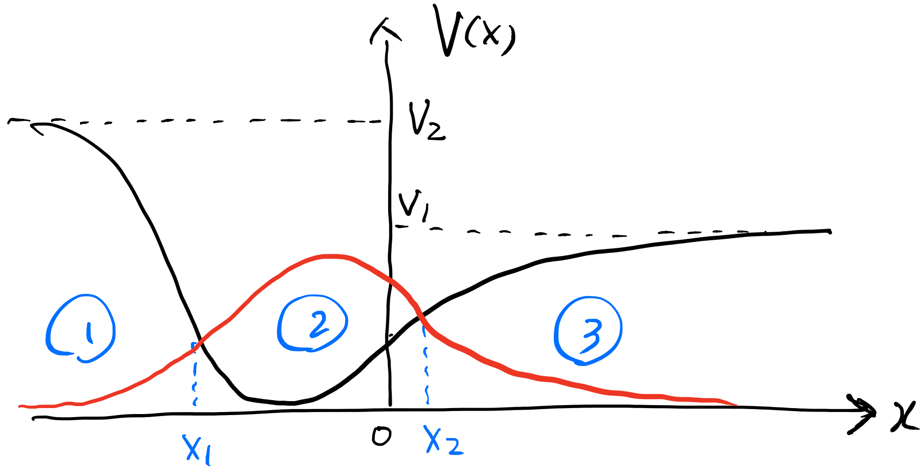
定态薛定谔方程 $V(x,t) = V(x)$, $\psi(x,t) = \phi(x)\,f(t)$

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t} f(t) = E\,f(t) \\ \hat{H}(\hat{x},\hat{p})\,\phi_E(x) = E\,\phi_E(x) \end{cases}$$

$\hookrightarrow$ 本征值（与时间无关，仅与势函数、边界条件或初始条件）

$$\Longrightarrow \quad \psi(x,t) = \phi_E(x)\,e^{\frac{i}{\hbar}Et}$$

束缚态和散射态



1) $E < V_1$, 束缚态

2) $V_1 < E < V_2$, 散射态

3) $E > V_2$ 散射态

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

第一种情形 $E < V_1$

区域2: $E > V$, $\psi'' \sim -\psi(x)$

振荡解

区域1和3:

$E < V$, $\psi'' \sim \psi(x)$

指数衰减 ✓ 或增强 ✗

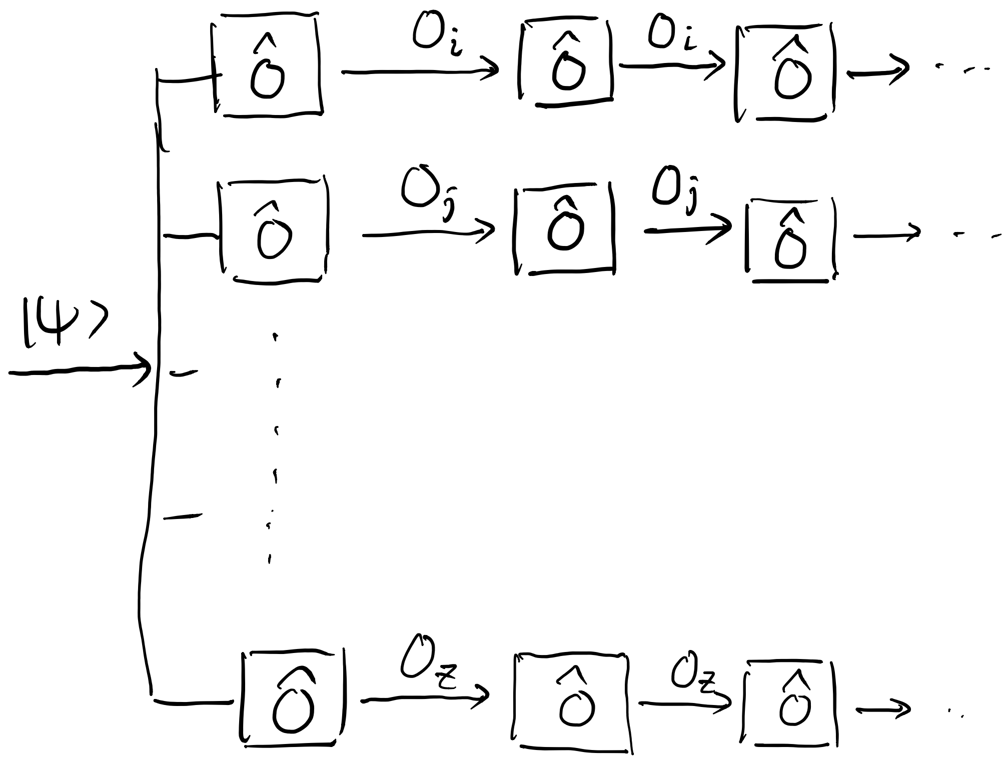
仅有E一个参数，故需调节E

满足波函数边界条件

$\Rightarrow$ 离散能级

1.3) 物理可观测量 —— 力学量算符($\hat{O}$)

平均值：$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \int \psi^*(x,t)\, \hat{O}\, \psi(x,t)\, dx$



物理实验测量的可重复性要求

测量后是$\hat{O}$的某个本征态

$$\hat{O}\phi_i = O_i \phi_i$$

几率是

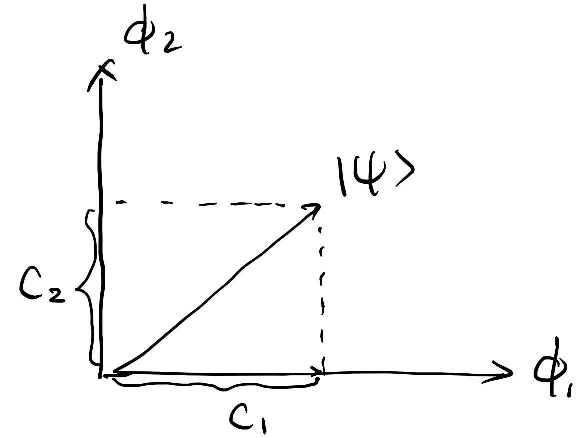
$$P_i = \left|\langle \phi_i | \psi \rangle\right|^2$$

$$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \sum_i p_i O_i$$

投影测量 $\hat{O}|\phi_i\rangle = O_i|\phi_i\rangle$

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \underbrace{\langle\phi_i|\psi\rangle}_{C_i} = \sum_i C_i|\phi_i\rangle$$

定理：有下界而无上限的厄米算符的本征函数构成一组正交归一完备集



$$\hat{I} = \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

定理：两个对易的算符（$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$）具有一组共同的正交归一完备的本征函数组；反之亦然。

$\Longrightarrow$ 选取一组力学量算符集合来定义 Hilbert 基矢

相容性的测量: $[\hat{A},\hat{B}]=0$, 即 $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$

测量 $\hat{A}$ 和 B 的结果与顺序无关

不相容测量: $[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$

不同测量顺序导致不同结果

涨落: $\Delta\hat{O}=\sqrt{\langle\hat{O}^2\rangle-\langle\hat{O}\rangle^2}$

不确定关系

$$\Delta\hat{A}\cdot\Delta\hat{B}\geq\frac{1}{2}\overline{i[\hat{A},\hat{B}]}$$

注意: 不等式右边是平均值

测量两个物理量的涨落和其对易子有关,也与波函数有关

平均值随时间的变化行为

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

当 $\hat{A}$ 与时间无关且 $[\hat{A},\hat{H}]=0$ 时，$\langle\hat{A}\rangle$ 不变

$\Longrightarrow$ $\hat{A}$ 是守恒量

力学守恒量完全集

$$\{\hat{H},\ \hat{A},\ \hat{B},\ \hat{C},\ \cdots\}$$

任意两个算符两两对易，并且它们的共同本征函数无简并

$\hat{T},\ \hat{\vec{p}},\ \hat{\vec{r}},\ \hat{\vec{L}},\ \hat{\vec{L}}^2,\ \hat{\vec{S}}^2,\ \hat{\vec{S}},\ V(r),\ \cdots$

1.4) 全同性原理 (多粒子量子体系)

玻色子(自旋整数): 整体波函数在置换操作下是对称的

费米子(自旋半整数): 整体波函数在置换操作下是反对称

泡利不相容原理: 没有两个电子可以占据同一个量子态

例: 两全同粒子系统: $\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$, $\hat{h}(q)\phi_k(q) = \varepsilon_k(q)\phi_k(q)$

$E = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$, $\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$ 和 $\phi_{k_2}(q_1)\phi_{k_1}(q_2)$

① 玻色子 $\Psi^{(S)}_{k_1k_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\hat{P}_{12})\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) + \phi_{k_2}(q_1)\phi_{k_1}(q_2)\right]$$

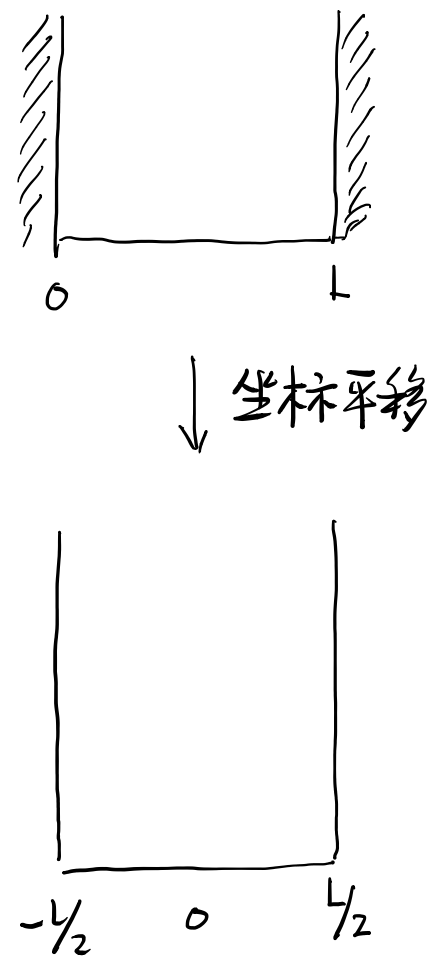
② 费米子 $\Psi^{(A)}_{k_1k_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_2}(q_1)\phi_{k_1}(q_2)\right]$

二. 一维量子体系

2.1) 一维无限深势阱

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$



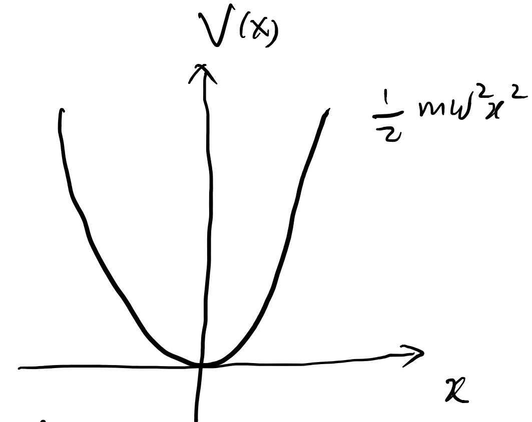
本征能级不变，波函数改变

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right), & n=1,3,5,\cdots \\ \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), & n=2,4,6,\cdots \end{cases}$$

宇称（空间反演）

2.2) 一维简谐振子势

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



受限运动 $\Longrightarrow$ 能量量子化 (离散能级)

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

定义升降算符 $\hat{a}^+$ 和 $\hat{a}$:

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

$$[\hat{a},\hat{a}^+]=1 \Longrightarrow \hat{H}=\hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right)$$

设 $\hat H \phi_n(x) = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega\, \phi_n(x)$

则 $\hat N = \hat a^+ \hat a$ 是粒子数算符 $\hat N \phi_n(x) = n\, \phi_n(x)$

↳ n个量子

$$\boxed{\hat a\, \phi_n = \sqrt{n}\, \phi_{n-1} , \quad \hat a^+ \phi_n = \sqrt{n+1}\, \phi_{n+1}}$$

递推式:

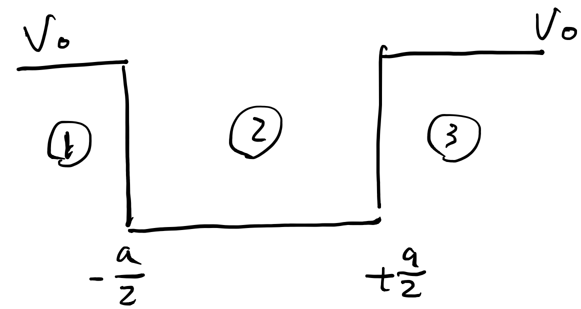
$$\hat x\, \phi_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n}\, \phi_{n-1} + \sqrt{n+1}\, \phi_{n+1}\right)$$

$$\hat p\, \phi_n = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left(\sqrt{n}\, \phi_{n-1} - \sqrt{n+1}\, \phi_{n+1}\right)$$

在第n个能级的本征函数中同时测 $\hat x$ 和 $\hat p$ 的涨落

$$(\Delta x)(\Delta p)_n = (n+\frac{1}{2})\hbar$$

2.3) 一维有限深势阱



束缚态 $E<V_0$

定态S.E：

① $-\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+V_0\psi_1=E\psi_1$ $\quad\psi_1=Ae^{qx}$

② $-\frac{d^2\psi_2}{dx^2}=E\psi_2$ $\quad\psi_2=B\cos kx+C\sin kx$

③ $-\frac{d^2\psi_3}{dx^2}+V_0\psi_3=E\psi_3$ $\quad\psi_3=De^{-qx}$

$q=\frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$

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

共有5个未知量 A. B. C. D. E

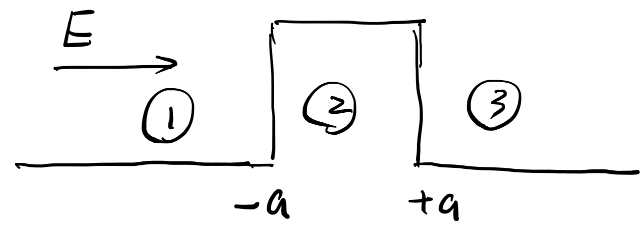
有4个边界条件：$x=\pm\frac{a}{2}$. 波函数连续、
波函数导数连续

还有1个全空间的波函数归一化条件

2.4) 一维散射问题

入射粒子能量给定(E确定)

问反射和透射的几率



$$\begin{cases} \psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_2 = Ce^{iqx} + De^{-iqx} \\ \psi_3 = Fe^{ikx} \end{cases}$$

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

$$q = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$$

透射系数

$$T = \left| \frac{J_T}{J_i} \right|$$

反射系数

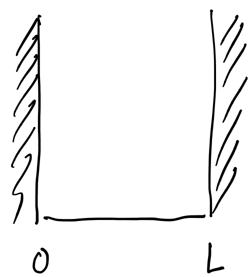
$$R = \left| \frac{J_r}{J_i} \right|$$

J：几率流通关

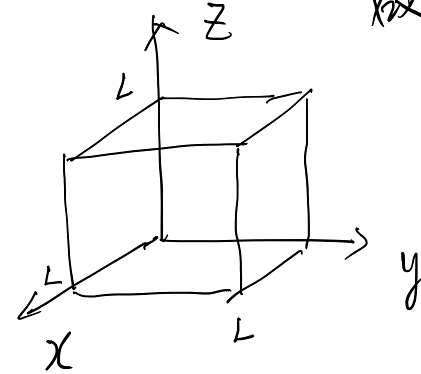
三. 三维量子体系

3.1) 简并 —具有更高的对称性

示例:



1维无限深势阱



硬箱

3维无限深势阱

$\phi_n(x)$

$\phi_n(x)\ \phi_m(y)\ \phi_k(z)$

$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$

第一激发态 $E_2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + \frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$

三重简并
$$\begin{cases} \phi_2(x)\,\phi_1(y)\,\phi_1(z) \\ \phi_1(x)\,\phi_2(y)\,\phi_1(z) \\ \phi_1(x)\,\phi_1(y)\,\phi_2(z) \end{cases}$$

3.2) 中心势场 $V(\vec{r}) = V(r)$ 各向同性

T.I.SE: $$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{\vec{L}}^2}{2mr^2} + V(r)\right)\psi(r.\theta.\phi) = E\psi(r.\theta.\phi)$$

$$\hat{p}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$$

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

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

分离变量 $\psi(r.\theta.\phi) = R(r)Y_l^m(\theta.\phi)$

则有: $\hat{\vec{L}}^2 Y_l^m(\theta.\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta.\phi)$

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right]R(r) = E R(r)$$

轨道角动量 ($\hat{\vec{L}}$)

角动量对易关系 $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\,\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$

$$\Rightarrow [\hat{L}_i, \hat{\vec{L}}^2] = 0$$

力学量完备集 $\{\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\}$

$$\begin{cases} \hat{\vec{L}}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi) \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\phi) \end{cases}$$

球谐函数：

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

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{\sin^m\theta} \left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l-m} \sin^{2l}\theta$$

角动量的代数结构

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad , \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$$

$$\Rightarrow \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z$$

令 $\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z$ 的共同本征态 $|l, m\rangle$

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

递推关系：$\hat{L}_{\pm}|l, m\rangle = \sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}\,\hbar|l, m\pm 1\rangle$

轨道角动量的矩阵表示

选 $l=1$ 的 $\hat{L}_z$ 的本征态 $|1,+1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|1,0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|1,-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\hat{L}_z = \sum_i |l, m_i\rangle m_i \langle l, m_i| = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{L}_\pm |l,m\rangle = \sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}\,\hbar\,|l, m\pm 1\rangle$$

$$\hat{L}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{L}_+|1,0\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= \sqrt{2}\hbar\,|1,+1\rangle$$

$$\hat{L}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

3.3) 自旋($\vec{S}$)：全新的量子自由度

斯特恩-盖拉赫实验：自旋空间是2维的

在$\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$的基矢中 共同本征矢量 $|s,m\rangle$

$$\hat{S}^2|s,m\rangle = s(s+1)\hbar^2|s,m\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|s,m\rangle$$

$$\hat{S}_z|s,m\rangle = m\hbar|s,m\rangle \quad , \quad m=\pm\frac{1}{2}$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_1 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_3 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

升降算符 $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hbar\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$,

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y = \hbar\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

3.4) 氢原子

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(r,\theta,\phi)-\frac{e^2}{r}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

力学量完全集 $\{\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\}$

定义 $\psi(r,\theta,\phi)=\frac{u(r)}{r}Y_\ell^m(\theta,\phi)$

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u(r)+\frac{2\mu E}{\hbar^2}u(r)+\frac{2\mu e^2}{\hbar^2}\frac{u(r)}{r}=0$$

无量纲化

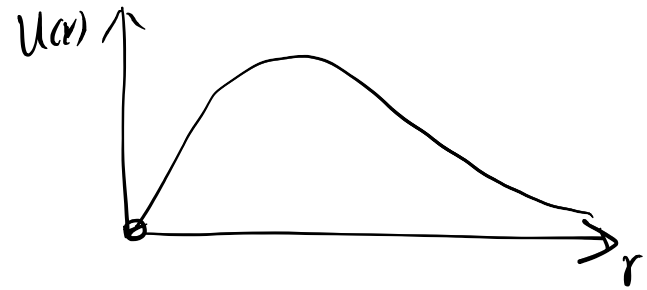
$$\rho=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\,r\ ,\quad \lambda=\frac{2\mu e^2}{\hbar^2}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}}=\frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}}$$

（λ仅和E有关）

径向薛定谔方程化为

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u_l(\rho)-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u_l(\rho)+\frac{\lambda}{\rho}u_l(\rho)-\frac{1}{4}u_l(\rho)=0$$

边界条件： $u(r)=rR(r)\xrightarrow[r\to 0]{r\to\infty}0$



$\Longrightarrow$ λ取离散值

能量量子化： $\lambda=n=n_r+l+1$， $n=1,2,3,\cdots$

$$E_n=-\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{1}{2}\mu(\alpha c)^2\frac{1}{n^2}$$

α → 精细结构常数 $\approx\frac{1}{137}$

能级简并度： $n^2\xrightarrow{\text{自旋}}2n^2$

3.5) 自旋-轨道角动量耦合　　(碱金属的双线结构)

$$\hat{H} = \hat{T} + V(r) + \hat{H}_{SO} \qquad SO: \text{spin-orbit}$$

$$= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} + Z\alpha^2 E_1 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{\vec{S}\cdot\vec{L}}{\hbar^2}$$

$[\vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \neq 0$, $[\vec{L}, \vec{S}\cdot\vec{L}] \neq 0$ $\Rightarrow$ $\vec{L}$ 和 $\vec{S}$ 不是守恒量

定义总自旋 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$　　$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k$

$$[\hat{J}, \vec{L}^2] = [\vec{J}, \vec{S}^2] = 0$$

力学量完全集　$\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{S}^2, \vec{L}^2, \hat{J}_z\}$

3.6) 自旋-自旋耦合

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

力学量完全集 $\{\vec{S}_1^2, \hat{S}_{1z}, \vec{S}_2^2, \hat{S}_{2z}\}$ 非耦合基矢

$\{\vec{S}^2, \vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, \hat{S}_z\}$ 耦合基矢

$$\begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \\ \downarrow_1\downarrow_2 \end{pmatrix} \oplus \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$$

对称波函数

反对称波函数

四. 应用技术

① 微扰论：

* 定态微扰论

* 含时微扰论

② 变分法

③ 散射

未讲解内容

表象 绘景

表象变换

WKB近似

……