# 量子力学期末偷分宝典

黄晨

physchenhuang@gmail.com

2021 年 1 月 10 日

写在前面：本篇笔记只作为考前复习，不适合用于平时的学习。考试可能会出的题 95% 都在这里面了，剩下的 5% 留给不确定因素。笔记仅供个人学习使用，请勿传播，如发现错误请联系。

## 目录

# 1 模型

## 1.1 一维无限深势阱

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \tag{1}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad 0 \le x \le a \tag{2}$$

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

注意基态能量不为 0。

## 1.2 一维线性谐振子

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{4}$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, \cdots \tag{5}$$

$$\psi_n(x) = N_nH_n(\xi)e^{-\xi^2/2} \qquad \text{where} \qquad \xi = \alpha x \qquad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{6}$$

谐振子波函数具有 $n$ 宇称

$$\psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \tag{7}$$

## 1.3 (类) 氢原子

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{8}$$

$$E_n = -\frac{\mu Ze_s^4}{2\hbar^2n^2} = -\frac{Z^2e_s^2}{2a_0n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{9}$$

简并度 $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$，若考虑自旋则需 $\times 2$。

(1) $\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm} \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)$

(2) $\hat{L}^2Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2Y_{lm} \qquad (l = 0, 1, \cdots, n-1) \qquad Y_{lm} = N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$

(3) $\hat{L}_z\Phi_m = m\hbar\Phi_m \qquad (m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l) \qquad \Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$

## 1.4 自由粒子

$$\hat{\vec{p}}\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p}\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \tag{10}$$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \tag{11}$$

$\psi_{\vec{p}}$ 归一化为 $\delta$ 函数。由于 $\vec{r}$ 定义在无穷区域，本征值 $\vec{p}$ 可取任意值，动量的本征值组成连续谱。在一些具体问题中遇到动量的本征值问题时，需要把动量的连续本征值变为分立本征值进行计算。采用箱归一化的方法，得到

$$\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \qquad -\frac{L}{2} \le x, y, z \le \frac{L}{2} \tag{12}$$

动量的本征值取分立值

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L} \qquad p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L} \qquad p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L}$$

# 2 选择题与填空题

- **非相对论量子力学框架**
  - 物理基础：波粒二象性
  - 基本特征：概率解释、量子化现象、不确定关系
  - 基本假设：波函数假设、基本方程假设、算符假设、测量假设、全同性原理假设
- **量子力学的四次飞跃**
  - 普朗克**能量子**假设：对于一定频率 $\nu$ 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它。
    **黑体辐射公式**
    $$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \tag{13}$$
  - 爱因斯坦**光量子**假设：$E = \hbar\omega$，$p = h\nu/c = \hbar k$
  - 玻尔**量子化条件**：在量子理论中，角动量必须是 $h$ 的整数倍。
  - 德布罗意**物质波**假设：$E = h\nu = \hbar\omega$，$p = h/\lambda = \hbar k$
    自由粒子的德布罗意波函数
    $$\psi(\vec{r}, t) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)\right] \tag{14}$$
- **纯量子效应**
  - 全同粒子的交换能
  - 电子的自旋
  - 谐振子的零点能
  - 全同粒子不可区分性
- **定态**：$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$
  - 定态是能量取确定值的状态，即能量的本征态。能量即哈密顿算符 $H$ 的本征值。
  - 粒子的概率密度和概率流密度不随时间改变。
  - 不显含时的一切力学量的**可能取值**、**取值概率**和**平均值**都不随时间改变。
  - 定态的叠加不一定是定态。
  - 一维定态最多二度简并，同一能量下的两个解 $\phi_1, \phi_2$ 满足 $\phi_1\phi_2' - \phi_2\phi_1' = \text{constant}$。

- **束缚态**：无限远处波函数为 0 的状态。一般来说，束缚态体系的波函数可以归一化，能级是分立的，组成分立谱。对于**一维束缚定态**
  - 能级是非简并的。
  - 波函数总可选为实函数。
  - 如果势函数是偶函数，波函数具有确定的宇称。
  - 概率流密度为 0。
  - 属于不同能级的波函数彼此正交。

  **散射态**：无穷远处波函数不为 0 的状态。散射态函数不能归一化，能量可以连续取值，组成连续谱。

$$\psi(r,\theta,\phi) \to e^{ikz} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \qquad r \to \infty \tag{15}$$

  微分散射截面

$$q(\theta,\phi) = \frac{\mathrm{d}n}{N\mathrm{d}\Omega} = |f(\theta,\phi)|^2 \tag{16}$$

  其中 $f(\theta,\phi)$ 为散射振幅。

- **宇称**：描述粒子在空间反演下变换性质的力学量，它是**无经典对应**的力学量。奇宇称 $(P=-1)$，偶宇称 $(P=1)$。对于一维束缚定态，若势函数为偶函数，则具有确定的宇称。

- **概率流密度**

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\right) \tag{17}$$

- **厄米算符**：$\hat{F}^\dagger = \hat{F}$
  - 厄米算符的本征值是实数。
  - 厄米算符分属于不同本征值的本征函数彼此正交。
  - 厄米算符的本征函数具有完备性。
  - 在任何状态下，厄米算符的平均值都是实数。
  - 在任何状态下，厄米算符平方的平均值一定大于等于零。
  - 物理上可观测量对应**线性厄米算符**：线性性是叠加原理所要求的；厄米算符的本征值是实数，与观测值对应。

- **表示力学量的算符**
  - 动量算符：$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ 本征值：$\vec{p}$ 本征函数：$\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$ or $\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{L^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$
  - 角动量算符：$\hat{L}^2, \hat{L}_z$ 本征值：$l(l+1)\hbar^2, m\hbar$ 本征函数：$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$
    * $\hat{\vec{L}} = -i\hbar\vec{r}\times\nabla$
    * 球坐标下

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{18}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{19}$$

    * 在 $L_z$ 表象下，且 $l=1$ 时

$$L_x=\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\qquad L_y=\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix}\qquad L_z=\hbar\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

  - 氢原子哈密顿量算符 $H$　　本征值：$E_n=-\frac{Z^2e_s^4}{2\hbar^2n^2}$　　本征函数：$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

- **守恒量**：与体系的 Hamiltonian 对易的力学量，又称为运动积分。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{F}(t)\rangle=\left\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{F},\hat{H}]\rangle \tag{20}$$

  - 在一切状态下，守恒量的平均值不随时间改变。*注意：这里是指力学量在体系的任一运动状态下的平均值不随时间改变，并没有要求这个力学量有确定值。*
  - 在一切状态下，守恒量的取值概率不随时间改变。
  - 量子力学中的守恒量不一定取确定值，即体系不一定是某个守恒量的本征态。若初始时刻体系处于守恒量 $\hat{F}$ 的本征态，则体系将保持在该本征态；若初始时刻体系不处于守恒量 $\hat{F}$ 的本征态，则以后的状态也不是 $\hat{F}$ 的本征态，但其测量值的概率分布不随时间改变。
  - 守恒量的量子数，称为**好量子数**，可以作为描述体系状态的特征参数。
  - 量子体系的各守恒量并**不一定**都可以**同时**取确定值。
  - **守恒量与定态比较**
    * **定态**：是体系的一种特殊的状态，即能量本征态。在定态下，一切不显含时的力学量 (不管是否为守恒量) 的平均值和测值概率不随时间改变。
    * **守恒量**：是体系的一种特殊的力学量，它与体系的 Hamiltonian 对易。守恒量在一切状态下 (不管是否为定态) 的平均值和测值概率不随时间改变。
  - 守恒量举例
    * 自由粒子的动量
    * 在中心力场中运动粒子的角动量 $(\hat{L}^2,\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z)$
    * Hamiltonian 不显含时间的体系的能量
    * Hamiltonian 对空间反演不变时的宇称
  - 对称性与守恒量
    * 空间平移对称性 $\rightarrow$ 动量守恒
    * 空间旋转对称性 $\rightarrow$ 角动量守恒
    * 时间平移对称性 $\rightarrow$ 能量守恒
    * 空间反演对称性 $\rightarrow$ 宇称守恒

- **Hellmann-Feynmann 定理**：设粒子束缚定态能量为 $E_n$，相应的归一化波函数为 $\psi_n$，$\lambda$ 为哈密顿算符 $\hat{H}$ 中任一参数，有

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\int\psi_n^*\left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right)\psi_n\mathrm{d}\tau \tag{21}$$

例子：一维线性谐振子 $\hat{H}=\frac{p^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，取 $\lambda=\omega$，有

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar=\int\psi_n^*\left(m\omega x^2\right)\psi_n\mathrm{d}\tau \tag{22}$$

得到

$$\left\langle x^2\right\rangle=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega} \tag{23}$$

- **Virial 定理 (定态)**：$2\langle T\rangle=\langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle$
  - 氢原子：$\langle T\rangle=-E_n$，$\langle V\rangle=2E_n$
  - 谐振子：$\langle T\rangle=\langle V\rangle=\frac{1}{2}E_n$
- **力学量完全集**：为完全确定体系的状态所需要的一组两两互相对易的力学量算符的最小 (数目) 集合。
  - 力学量完全集中力学量的数目一般与体系自由度数目相同。
  - 由力学量完全集所确定的本征函数系，构成该体系态空间的一组完备的本征函数，即体系的任何状态均可用它展开。
  - 力学量完全集中所有力学量是**可以**同时测量的。
  - 量子态的量子数数目 = 自由度的数目 = 力学量的数目。以氢原子为例

$$\hat{H}\psi_{nlm_lm_s}=E_n\psi_{nlm_lm_s}\qquad\hat{L}\psi_{nlm_lm_s}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm_lm_s}$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm_lm_s}=m_l\hbar\psi_{nlm_lm_s}\qquad\hat{S}_z\psi_{nlm_lm_s}=m_s\hbar\psi_{nlm_lm_s}$$

    - 一组完备的量子数：$n,l,m_l,m_s$
      - $n=1,2,3,\cdots$
      - $l=0,1,2,\cdots,n-1$
      - $m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$
      - $m_s=\pm\frac{1}{2}$
    - 力学量：$\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z,\hat{S}_z$
    - 自由度：$r,\theta,\varphi,s_z$
    - **泡利不相容原理**：在原子中，不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态，也就是说不可能拥有完全相同的四个量子数 $(n,l,m_l,m_s)$。
- **对易**：$[\hat{F},\hat{G}]=0$
  - 如果两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有一组共同本征函数 $\phi_n$，而且 $\phi_n$ 组成完全系，则算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易。
  - 如果两个算符对易，则这两个算符有组成完全系的共同本征函数。
  - 在一些算符的**共同本征函数**所描写的态中，这些算符所表示的力学量同时有确定值。**注意**：相互对易的算符所表示的力学量不一定同时有确定值，要在共同本征态下才能取确定值。
  - **计算对易关系**
    - $[\hat{L_z},F(r)]\Psi=[-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},F(r)]\Psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}[F(r)\Psi]+i\hbar F(r)\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}=-i\hbar\Psi\frac{\partial F(r)}{\partial\varphi}=0$
    - $[\hat{L_z},F(\vec{r})]\Psi=[-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},F(\vec{r})]\Psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}[F(\vec{r})\Psi]+i\hbar F(\vec{r})\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}=-i\hbar\Psi\frac{\partial F(\vec{r})}{\partial\varphi}$

    - $[\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}},F(\vec{r})]=[x\hat{p}_x+y\hat{p}_y+z\hat{p}_z,f(\vec{r})]=[x\hat{p}_x,f(\vec{r})]+[y\hat{p}_y,f(\vec{r})]+[z\hat{p}_z,f(\vec{r})]=x[\hat{p}_x,f(\vec{r})]+y[\hat{p}_y,f(\vec{r})]+z[\hat{p}_z,f(\vec{r})]=-i\hbar x\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x}-i\hbar y\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial y}-i\hbar z\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial z}=-i\hbar\vec{r}\cdot\nabla f(\vec{r})$

  **不对易**：$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$。若 $[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k}$，算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 之间有不确定关系

$$\langle(\Delta\hat{F})^2\rangle\langle(\Delta\hat{G})^2\rangle\geq\frac{1}{4}\langle\hat{k}\rangle^2 \tag{24}$$

- **表象**：$Q$ 表象是厄米算符 $\hat{Q}$ 的本征矢集作为基矢所张成的空间。
  - 算符在其自身表象下是一个对角矩阵，对角元即算符的本征值。
  - 表象变换是**幺正变换**。幺正矩阵：$S^\dagger=S^{-1}$，$S^\dagger S=I$
    - **如何求两个表象之间的幺正变换矩阵?**
      - 按定义求解：$\hat{F}'=S^\dagger\hat{F}S=S^{-1}\hat{F}S \quad\Rightarrow\quad S\hat{F}'=\hat{F}S$
      - 求本征值和本征矢。
  - 表象变换/幺正变换中，厄米算符的本征值、对易关系、迹不变。
  - **坐标表象**
    - 态：$\Psi(\vec{r},t)$
    - 力学量：$\hat{F}(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})=\hat{F}(\vec{r},-i\hbar\nabla)$
    - 态 $c(p,t)$ 在坐标表象中的波函数是：$\Psi(x,t)=\int c(p,t)\psi_p(x)\mathrm{d}p$
      其中 $\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}$ 为坐标表象中的动量本征函数。
  - **动量表象**
    - 态：$c(\vec{p},t)$
    - 力学量：$\hat{F}(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})=\hat{F}(i\hbar\nabla_{\vec{p}},\vec{p})$
    - 态 $\Psi(x,t)$ 在动量表象中的波函数是：$c(p,t)=\int\Psi(x,t)\psi_p^*(x)\mathrm{d}x$
  - Dirac 符号：$\langle A|B\rangle$，$A$ 是表象指标，$B$ 是态指标。
    - $\langle x|p_x\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$
    - $\langle p_x|x\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-\frac{i}{\hbar}p_x x}$
- **测量**：波函数 $\psi$ 已归一化，本征值方程 $\hat{F}\psi_n=f_n\psi_n \qquad \hat{F}\psi_f=f\psi_f$
  - **完备性公式**：$\psi(\vec{r})=\sum_n c_n\psi_n(\vec{r}) \qquad \psi(\vec{r})=\int c_f\psi_f(\vec{r})\mathrm{d}f$
  - **概率幅公式**：$c_n=\int\psi_n^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\mathrm{d}\tau \qquad c_f=\int\psi_f^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\mathrm{d}\tau$
  - **平均值公式**：$\langle\hat{F}\rangle=\sum_n f_n|c_n|^2=\int\psi^*(\vec{r})\hat{F}\psi(\vec{r})\mathrm{d}\tau \qquad \langle\hat{F}\rangle=\int f|c_f|^2\mathrm{d}f=\int\psi^*(\vec{r})\hat{F}\psi(\vec{r})\mathrm{d}\tau$
  - **均方偏差公式**：$\langle(\Delta\hat{F})^2\rangle=\langle\hat{F}^2\rangle-\langle\hat{F}\rangle^2$
  - **不确定关系** $[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{k} \quad\Rightarrow\quad \langle(\Delta\hat{F})^2\rangle\langle(\Delta\hat{G})^2\rangle\geq\frac{1}{4}\langle\hat{k}\rangle^2$
- **变分法**：用变分法求解体系基态能量的关键是**选取合适的试探波函数**。
- **Pauli 算符**

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

- $\hat{\sigma}_j^\dagger = \hat{\sigma}_j$，$\hat{\sigma}_j^2 = 1$
- Pauli 算符满足的**对易关系** $[\hat{\sigma}_j, \hat{\sigma}_k] = 2i\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}_l$
- Pauli 算符满足的**反对易关系** $\{\hat{\sigma}_j, \hat{\sigma}_k\} = 2\delta_{jk}\hat{I}$
- $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i$
- $\mathrm{Tr}(\hat{\sigma}_j) = 0$，$\mathrm{Tr}(\hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_k) = 2\delta_{jk}$
- $\hat{\sigma}_z$ 矩阵的本征矢

$$\chi_{1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \chi_{-1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- **轨道角动量和自旋角动量**
  - 电子角动量：$\hat{L} \times \hat{L} = i\hbar\hat{L}$，$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}$
  - 运算法则
    - $\hat{L}^2 |lm_l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm_l\rangle$，$\hat{L}_z |lm_l\rangle = m_l\hbar |lm_l\rangle$ $(l = 0, 1, 2, \cdots \quad m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l)$
    - $\hat{S}^2 |sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |sm_s\rangle$，$\hat{L}_z |sm_s\rangle = m_s\hbar |sm_s\rangle$ $(s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm\frac{1}{2})$
  - **电子磁矩**：$\hat{M} = -\frac{e}{2\mu}\hat{L} - \frac{e}{\mu}\hat{S}$，$\hat{M}_z = -\frac{e}{2\mu}\hat{L}_z - \frac{e}{\mu}\hat{S}_z$
  - **电子波函数**：$\Psi(\vec{r}, s_z, t) = \begin{pmatrix} \Psi_\uparrow(\vec{r}, t) \\ \Psi_\downarrow(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = \Psi_\uparrow(\vec{r}, t)\chi_{1/2}(s_z) + \Psi_\downarrow(\vec{r}, t)\chi_{-1/2}(s_z)$
  - 波函数归一化：$\int \Psi^\dagger(\vec{r}, s_z, t)\Psi(\vec{r}, s_z, t)\mathrm{d}\tau = \int \left(|\Psi_\uparrow(\vec{r}, t)|^2 + \Psi_\downarrow(\vec{r}, t)|^2\right) \mathrm{d}\tau = 1$
  - 平均值公式：$\langle\hat{F}\rangle = \int \Psi^\dagger(\vec{r}, s_z, t)\hat{F}\Psi(\vec{r}, s_z, t)\mathrm{d}\tau$
- **全同粒子体系的波函数**
  - **全同粒子**
    - **费米子 (自旋半整数)**：波函数反对称
      - 波函数空间部分对称，自旋部分反对称
      - 波函数空间部分反对称，自旋部分对称
    - **波色子 (自旋整数)**：波函数对称
  - 两个电子的**自旋函数**
    - **自旋三重态 (对称)**：
      - $\chi_{11}^S = \chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})$
      - $\chi_{1-1}^S = \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z})$
      - $\chi_{10}^S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) + \chi_{1/2}(s_{2z})\chi_{-1/2}(s_{1z})\right]$
    - **自旋单态 (反对称)**：
      - $\chi_{00}^A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) - \chi_{1/2}(s_{2z})\chi_{-1/2}(s_{1z})\right]$
  - $n$ 个波色子构成 $m$ 个态，体系满足对称性要求的波函数共有 $C_{n+m-1}^n$ 个。

# 3 计算题

## 3.1 求能量本征值和本征态

### 3.1.1 知识点

**谱映射定理**：若算符 $\hat{F}$ 的本征值谱为 $f_i$，其中 $\hat{F}\phi_i = f_i\phi_i$，则函数算符 $g(\hat{F})$ 的本征值谱为 $\{f(g_i)\}$，其中 $g(\hat{F})\phi_i = f(g_i)\phi_i$。

- 刚性转子的定轴转动

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} \tag{25}$$

已知 $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$，$\hat{L}_z\phi_m = m\hbar\phi_m$，$\phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$，则

$$E_m = \frac{m^2\hbar^2}{2I} \qquad \phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

- 自由粒子

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \tag{26}$$

已知 $[\hat{p}_x, \hat{H}] = 0$，$\hat{p}_x\psi_{p_x} = p_x\psi_{p_x}$，$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$，则

$$E_k = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \qquad \psi_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx}$$

### 3.1.2 例题

**Example**：设体系的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \frac{1}{I_1}\left(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \frac{1}{2}\hat{L}_z^2\right) + \frac{1}{2I_2}\hat{L}_z^2 \tag{27}$$

利用适当的变换求出体系的能量本征值和相应的本征态。

**Solution**：

$$\hat{H} = \frac{1}{I_1}\left(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_2}\right)\hat{L}_z^2 = \frac{1}{I_1}\hat{L}^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_2}\right)\hat{L}_z^2 \tag{28}$$

已知 $[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$，$[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$，$\hat{L}^2Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2Y_{lm}$，$\hat{L}_zY_{lm} = m\hbar Y_{lm}$，则能量本征值

$$E_{nl} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{I_1} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_2}\right)m^2\hbar^2 \tag{29}$$

本征态

$$Y_{lm} = (-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!4\pi}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{30}$$

## 3.2 定态微扰论

### 3.2.1 知识点

- **非简并微扰论**

$$H = H_0 + H' \tag{31}$$

$$E_n = E_n^0 + \left\langle \psi_n^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\left\langle \psi_m^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \cdots \tag{32}$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_m^0 \right| H' \left| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \cdots \tag{33}$$

- **简并微扰论** (以二重简并为例)

$$E_\pm^1 = \frac{1}{2}\left[H'_{aa} + H'_{bb} \pm \sqrt{(H'_{aa} - H'_{bb})^2 + 4|H'_{ab}|^2}\right] \tag{34}$$

其中

$$H'_{ij} = \left\langle \psi_i^0 \right| H' \left| \psi_j^0 \right\rangle \tag{35}$$

### 3.2.2 例题

**Example**：设体系的 Hamiltonian 的矩阵表示为

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 2\varepsilon & 0 \\ 2\varepsilon & 2+\varepsilon & \sqrt{2}\varepsilon \\ 0 & \sqrt{2}\varepsilon & 2+2\varepsilon \end{pmatrix} \tag{36}$$

其中 $\varepsilon \ll 1$。用微扰论求能级和波函数，如果是非简并情况，求波函数到一级近似，能量到二级近似；如果是简并情况，求能量到一级近似。

**Solution**:

$$H = H_0 + H' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 2 \end{pmatrix} \varepsilon \tag{37}$$

零级近似能量为

$$E_1^{(0)} = 1 \qquad E_2^{(0)} = 2 \qquad E_3^{(0)} = 2$$

$E_1^{(0)}$ 不简并，$E_2^{(0)}$ 和 $E_3^{(0)}$ 构成一个二重简并能级。零级近似波函数为

$$\psi_1^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \psi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \psi_3^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- 对于 $E_1^{(0)}$ 能级用非简并微扰论

$$E_1^{(1)} = \left\langle \psi_1^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_1^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{38}$$

$$\psi_1^{(1)} = \frac{\left\langle \psi_2^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_1^{(0)} \right\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \psi_2^{(0)} + \frac{\left\langle \psi_3^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_1^{(0)} \right\rangle}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \psi_3^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ -2\varepsilon \\ 0 \end{pmatrix} \tag{39}$$

$$E_1^{(2)} = \left\langle \psi_1^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_1^{(1)} \right\rangle = -4\varepsilon^2 \tag{40}$$

故能量二级近似

$$E_1 \approx E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} = 1 - 4\varepsilon^2 \tag{41}$$

波函数一级近似

$$\psi_1 \approx \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2\varepsilon \\ 0 \end{pmatrix} \tag{42}$$

- 对 $E_2^{(0)}$ 和 $E_3^{(0)}$ 能级用简并微扰论。在以 $\psi_2^{(0)}$ 和 $\psi_3^{(0)}$ 构成的子空间中，有子矩阵

$$H = H_0 + H' = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{pmatrix} \varepsilon \tag{43}$$

$$\det(H' - \lambda I) = \begin{vmatrix} \varepsilon - \lambda & \sqrt{2}\varepsilon \\ \sqrt{2}\varepsilon & 2\varepsilon - \lambda \end{vmatrix} = \lambda(\lambda - 3\varepsilon) = 0 \tag{44}$$

能量一级修正

$$E_2^{(1)} = 0 \qquad\qquad E_3^{(1)} = 3\varepsilon$$

故能量一级近似

$$E_2 \approx E_2^{(0)} + E_2^{(1)} = 2 \tag{45}$$

$$E_3 \approx E_3^{(0)} + E_3^{(1)} = 2 + 3\varepsilon \tag{46}$$

## 3.3 自旋与全同粒子

### 3.3.1 例题

**Example**：氢原子处于状态

$$\Psi(\vec{r}, s_z, t=0) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\psi_{211}(\vec{r}) \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}\psi_{210}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\psi_{211}(\vec{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z) - \frac{\sqrt{3}}{4}\psi_{210}(\vec{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z) \tag{47}$$

(1) 计算在此态下氢原子能量 $H$，轨道角动量平方 $L^2$，自旋角动量 $z$ 分量 $S_z$ 的平均值，以及测量 $L_z$ 得到 $\hbar$ 的概率。

(2) 求全空间电子自旋向上的概率。

(3) 计算氢原子总磁矩的 $z$ 分量的平均值。

(4) 氢原子所处状态 $\Psi$ 是定态吗?

(5) 计算测不准关系 $\langle(\Delta S_x)^2\rangle\langle(\Delta S_y)^2\rangle$，是否满足不确定关系?

(6) 求 $t > 0$ 任意时刻的波函数 $\Psi(\vec{r}, s_z, t)$。

(7) 计算 $t > 0$ 时氢原子总磁矩 $z$ 分量的平均值。

**Solution**:

波函数归一化

$$|A|^2 \int \Psi^\dagger \Psi \mathrm{d}\tau = |A|^2 \left(\frac{1}{16} + \frac{3}{16}\right) = 1 \qquad \Rightarrow \qquad A = 2 \tag{48}$$

故归一化后的波函数

$$\Psi(\vec{r}, s_z, t=0) = \frac{1}{2}\psi_{211}(\vec{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z) - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}(\vec{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z) \tag{49}$$

已知氢原子定态波函数

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},s_z)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \tag{50}$$

本征能量

$$E_n=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2n^2} \tag{51}$$

- $H\psi_{nlm_lm_s}=E_n\psi_{nlm_lm_s}$
- $L^2\psi_{nlm_lm_s}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm_lm_s}$
- $L_z\psi_{nlm_lm_s}=m_l\hbar\psi_{nlm_lm_s}$
- $S_z\psi_{nlm_lm_s}=m_s\hbar\psi_{nlm_lm_s}$

状态波函数按这些算符的共同本征态展开

$$\Psi(\vec{r},s_z,t=0)=\frac{1}{2}\psi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r},s_z)-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210-\frac{1}{2}}(\vec{r},s_z) \tag{52}$$

(1) 能量平均值：$\langle E\rangle=E_2=-\frac{\mu e_s^4}{8\hbar^2}$
轨道角动量平方 $L^2$ 平均值：$\langle L^2\rangle=1\cdot(1+1)\hbar^2=2\hbar^2$
自旋角动量 $z$ 分量 $S_z$ 的平均值：$\langle S_z\rangle=\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2}\hbar+\frac{3}{4}\left(-\frac{1}{2}\hbar\right)=-\frac{1}{4}\hbar$
测量 $L_z$ 得到 $\hbar$ 的概率：$\frac{1}{4}$

(2) 全空间电子自旋向上的概率 $\frac{1}{4}$

(3) 氢原子总磁矩

$$M=-\frac{e}{2\mu}L-\frac{e}{\mu}S \tag{53}$$

其 $z$ 分量

$$M_z=-\frac{e}{2\mu}L_z-\frac{e}{\mu}S_z \tag{54}$$

氢原子总磁矩 $z$ 分量的平均值

$$\langle M_z\rangle=-\frac{e}{2\mu}\langle L_z\rangle-\frac{e}{\mu}\langle S_z\rangle=-\frac{1}{4}\frac{e\hbar}{2\mu}+\frac{1}{4}\frac{e\hbar}{\mu}=\frac{e\hbar}{8\mu} \tag{55}$$

(4) 氢原子所处状态 $\Psi$ 是定态。因为在此态下，有 $H\Psi=E_2\Psi$，表明氢原子所处状态 $\Psi$ 是能量 $H$ 的本征态，故能量是确定的。

(5) 在 $S_z$ 表象下

$$S_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\qquad S_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix} \tag{56}$$

$$\begin{aligned}\langle S_x\rangle&=\int\Psi^\dagger S_x\Psi\mathrm{d}\tau=\int\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\psi_{211}^*(\vec{r})&-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}^*(\vec{r})\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\psi_{211}(\vec{r})\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}(\vec{r})\end{pmatrix}\mathrm{d}\tau\\&=-\frac{\sqrt{3}}{8}\hbar\int\psi_{210}^*(\vec{r})\psi_{211}(\vec{r})\mathrm{d}\tau-\frac{\sqrt{3}}{8}\hbar\int\psi_{211}^*(\vec{r})\psi_{210}(\vec{r})\mathrm{d}\tau=0\end{aligned} \tag{57}$$

$$\begin{aligned}\langle S_y\rangle&=\int\Psi^\dagger S_y\Psi\mathrm{d}\tau=\int\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\psi_{211}^*(\vec{r})&-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}^*(\vec{r})\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\psi_{211}(\vec{r})\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}(\vec{r})\end{pmatrix}\mathrm{d}\tau\\&=-\frac{\sqrt{3}}{8}i\hbar\int\psi_{210}^*(\vec{r})\psi_{211}(\vec{r})\mathrm{d}\tau+\frac{\sqrt{3}}{8}i\hbar\int\psi_{211}^*(\vec{r})\psi_{210}(\vec{r})\mathrm{d}\tau=0\end{aligned} \tag{58}$$

$$\langle S_x^2\rangle = \langle S_y^2\rangle = \frac{\hbar^2}{4} \tag{59}$$

$$\langle(\Delta S_x)^2\rangle = \langle S_x^2\rangle - \langle S_x\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} \tag{60}$$

$$\langle(\Delta S_y)^2\rangle = \langle S_y^2\rangle - \langle S_y\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} \tag{61}$$

故

$$\langle(\Delta S_x)^2\rangle\langle(\Delta S_y)^2\rangle = \frac{\hbar^4}{16} \tag{62}$$

由不确定关系可知，若算符 $F$、$G$ 满足 $[F,G]=ik$，则有

$$\langle(\Delta F)^2\rangle\langle(\Delta G)^2\rangle \geq \frac{\langle k\rangle^2}{4} \tag{63}$$

对于 $S_x$ 和 $S_y$，有 $[S_x,S_y]=i\hbar S_z$，则应满足

$$\langle(\Delta S_x)^2\rangle\langle(\Delta S_y)^2\rangle = \frac{\hbar^4}{16} \geq \frac{\hbar^2}{4}\langle S_z\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4}\frac{\hbar^2}{16} = \frac{\hbar^4}{64} \tag{64}$$

(6)

$$\Psi(\vec{r},s_z,t) = \frac{1}{2}\psi_{211}(\vec{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)e^{-iE_2t/\hbar} - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{210}(\vec{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)e^{-iE_2t/\hbar} \tag{65}$$

(7) 由于 Hamiltonian 是守恒量，力学量的平均值不随时间改变，故

$$\langle M_z\rangle = \frac{e\hbar}{8\mu} \tag{66}$$

---

**Example**：两个全同粒子处于一维谐振子势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中，分别就下面两种情况，求此二粒子体系最低 3 条能级及本征函数：(a) 单粒子自旋为 0；(b) 单粒子自旋为 1/2。

**Solution**：单粒子 Hamiltonian 为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{67}$$

最低三条能级上的谐振子波函数如下

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \tag{68}$$

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}}\alpha x e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \tag{69}$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{1}{2}}}}\left(2\alpha^2x^2-1\right)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \tag{70}$$

(a) 单粒子自旋为 0，粒子为**波色子**。设两粒子分别处于谐振子的 $E_n$ 和 $E_m$ 能级 $(n,m=0,1,\cdots)$。二粒子体系能量为

$$E = (n+m+1)\hbar\omega \tag{71}$$

最低的三条能级处于 $(n,m)=(0,0),(0,1),(1,1),(0,2)$，能量分别为

$$E_0 = \hbar\omega \qquad E_1 = 2\hbar\omega \qquad E_2 = 3\hbar\omega \tag{72}$$

满足的对称波函数如下

- $\psi_{00}^S(x_1,x_2) = \psi_0(x_1)\psi_0(x_2)$
- $\psi_{01}^S(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)\right]$
- $\psi_{11}^S(x_1,x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)$
- $\psi_{02}^S(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_0(x_2)\right]$

(b) 单粒子自旋为 1/2，粒子是**费米子**，波函数满足交换反对称。波函数包含自旋和空间两部分。

- **对称自旋波函数**
  * $\chi_{11}^S(s_{1z},s_{2z}) = \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})$
  * $\chi_{10}^S(s_{1z},s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\right]$
  * $\chi_{1-1}^S(s_{1z},s_{2z}) = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z})$
- **反对称自旋波函数**
  * $\chi_{00}^A(s_{1z},s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\right]$

其中 $\chi_{00}^A$ 是自旋单态，满足自旋交换反对称，$\chi_{1M}^S(M=1,0,-1)$ 是自旋三重态，自旋交换对称。

- **对称空间波函数**
  * $\psi_{00}^S(x_1,x_2) = \psi_0(x_1)\psi_0(x_2)$
  * $\psi_{01}^S(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)\right]$
  * $\psi_{11}^S(x_1,x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)$
  * $\psi_{02}^S(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_0(x_2)\right]$
- **反对称空间波函数**
  * $\psi_{01}^A(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) - \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)\right]$
  * $\psi_{02}^A(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_0(x_2)\right]$

满足交换反对称的最低三条能级的波函数为

* $\psi_{00}^S(x_1,x_2)\chi_{00}^A(s_{1z},s_{2z})$
* $\psi_{01}^S(x_1,x_2)\chi_{00}^A(s_{1z},s_{2z})$，$\psi_{01}^S(x_1,x_2)\chi_{1M}^A(s_{1z},s_{2z})$
* $\psi_{11}^S(x_1,x_2)\chi_{00}^A(s_{1z},s_{2z})$，$\psi_{02}^S(x_1,x_2)\chi_{00}^A(s_{1z},s_{2z})$，$\psi_{02}^A(x_1,x_2)\chi_{1M}^S(s_{1z},s_{2z})$

相应的能量分别为 $\hbar\omega$，$2\hbar\omega$，$3\hbar\omega$。