氢光谱的推导

玻尔：引入定态．假设

(1) 原子只能处于分立的定态

电子在定态上运动时并不辐射电磁波

(2) 原子可在两个定态间跃迁．

辐射频率为 $|E_n - E_m| = h\nu$．

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r} \quad \Longrightarrow \quad v = \frac{e^2}{2n\varepsilon_0 h}$$

$$\oint \vec{p}\cdot d\vec{q} = n\hbar = mv\cdot 2\pi r$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2}mv^2$$

$$= -\frac{me^4}{8n^2\varepsilon_0^2 h^2}.$$

内积的定义及性质

$$(\phi, \psi) := \int \phi^*(\vec{r})\,\psi(\vec{r})\,d\vec{r}.$$

① $(\psi, a\phi_1 + b\phi_2) = a(\psi, \phi_1) + b(\psi, \phi_2)$

② $(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$

③ $(\psi, \psi) \geq 0$

谱分解原理？ Born 规则及推广

为何一维束缚定态有若干性质？

Born 规则及推广

① $|\psi(\vec{r})|^2$ 给出 $\vec{r}$ 处发现粒子的几率密度．

② 发现粒子动量为 $\vec{p}$ 几率正比于 $|\varphi(\vec{p})|^2$．

$$\varphi(\vec{p}) = (\phi_{\vec{p}}, \psi).$$

③ 在 x_0 处发现粒子的几率密度由波函数及相应位置本征函数

内积的模方给出.

$$\varphi_{x_0}(x) = \delta(x-x_0).$$ 位置本征函数

$$(\varphi_{x_0}, \psi) = \int dx\, \delta(x-x_0)\psi(x) = \psi(x_0).$$

关于 δ 函数: $$\delta^3(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar}\, d^3\vec{p}.$$

$\psi(\vec{r})$ 与其 Fourier 变换等价

$$(\varphi^*(\vec{p}), \phi_p(\vec{r}))$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int \varphi(\vec{p})\, e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, d\vec{p} = \int \varphi(\vec{p})\, \phi_{\vec{p}}(\vec{r})\, d\vec{p}.$$

$$\varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int \psi(\vec{r})\, e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, d\vec{r} = \int \phi^*_{\vec{p}}(\vec{r})\psi(\vec{r})\, d\vec{r}.$$ $$(\phi_{\vec{p}}(\vec{r}), \psi(\vec{r}))$$

可观测量假设

(1) 一个可观测量算子的本征值对应于该量在实验中可能观测到的值。

(2) 观测到该算子的某本征值, 意味测量后粒子处于相应本征态, 反之亦然。

(3) 该算子的所有本征态张成整个状态空间, 即构成相应 Hilbert 空间的完备基。

Born 规则 (推广):

对处于状态 ψ 粒子进行可观测量 A 的测量, 得本征值 a_n 几率为

$$P_n = |(\psi_n, \psi)|^2.$$ 连续本征值时为几率密度

厄米算子

满足可观测量要求的所有性质. $\overline{A} = \sum_n a_n |c_n|^2 = (\psi, \hat{A}\psi)$

实的本征值 a_n $\Rightarrow$ 在任意态上期待值为实

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

$$\int \psi^* (\hat{A}\psi)\, d^3r = \int (\hat{A}\psi)^* \psi\, d^3r.$$ $(\psi, A\psi) = (A\psi, \psi)$

有此性质的算子称厄米算子.

$A^\dagger = (A^T)^*$

引入? 转置算子: $\hat{A}^T$ $(\psi, A\phi) = (A^{T*}\psi, \phi)$

提到前面的条件是 A^{T*}

$$\int d\vec{r}\, \psi^*(\vec{r}) \left[\hat{A}\phi(\vec{r})\right] = \int d\vec{r} \left[\hat{A}^T \psi^*(\vec{r})\right] \phi(\vec{r})$$

作用在 ψ 上变为在 ϕ 上.

厄米共轭算子的性质: $(\phi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}^\dagger \phi, \psi).$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger.$$

现在引入厄米算子 (Hermitian): $\hat{A}^\dagger = \hat{A}.$

有 $(\phi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\phi, \psi).$

Hermitian 的性质:

① 在任意态上期待值为实. $\overline{A} = (\psi, \overline{A}\psi)$ 为实.

$$\overline{A} = (\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi) \overset{\text{内积性质}}{=} (\psi, \hat{A}\psi)^* = \overline{A}^*.$$

② 本征值为实.

$$\hat{A}\phi_n = A_n \phi_n. \Rightarrow A_n = (\phi_n, A\phi_n)/(\phi_n, \phi_n) = \overline{A}.$$

③ 不同本征值对应本征函数之间正交.

考虑 $\begin{cases} \hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \\ \hat{A}\psi_m = A_m\psi_m \end{cases}$ $\quad A_n \neq A_m$.

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

Hermitian 的性质 $= (\psi_m, \hat{A}\psi_n) = A_n(\psi_m, \psi_n)$.

$A_m\psi_m$

$$\Rightarrow (A_m - A_n)(\psi_m, \psi_n) = 0. \quad \Rightarrow (\psi_m, \psi_n) = 0.$$

* 证明 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 为 Hermitian.

首先证明 $\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} = -\frac{\partial}{\partial x}$.

$$\left(\psi, \widetilde{\frac{\partial}{\partial x}}\phi\right) = \left(\left(\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}}\right)^{T*}\psi, \phi\right) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\psi, \phi\right) = \int \phi\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^* dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \widetilde{\frac{\partial}{\partial x}}\phi\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi \frac{\partial}{\partial x}\psi^* dx = \underbrace{\phi\psi^*\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x}\phi\, dx.$$

∞处 $\to 0$.

则 $\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} = -\frac{\partial}{\partial x}$.

且 $\left(i\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = -i\frac{\partial}{\partial x}$. 因此 $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$.

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^* = i\hbar\widetilde{\frac{\partial}{\partial x}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$$

* 证明对于实函数 $V(x)$. $V(\hat{x})$ 是 Hermitian.

$$\int dx\, \varphi^*(x)\left[V(\hat{x})\psi(x)\right] = \int dx\, \varphi^*(x)\left[V(x)\psi(x)\right] \quad (\varphi(x), V\psi(x))$$

实函数

$$= \int dx \left[V(x)\varphi(x)\right]^* \psi(x) \quad \left(V(x)^{T*}\varphi(x), \psi(x)\right)$$

$$\Rightarrow [V(\hat{x})]^T = V(\hat{x}). \quad [V(\hat{x})]^\dagger = V(\hat{x}).$$

Schrödinger 方程的形式解

初态在能量本征值上展开 $\Psi(0)=\sum_n c_n \psi_n(\vec{r})$.

有形式解 $\Psi(t)=\sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n$.

通解 $\Psi(t) = e^{-iHt/\hbar}\Psi(0)$.

性质：① 内积不随时变化

$$(\Phi(t),\Psi(t)) = (\Phi(0),\Psi(0)).$$

取 $\Phi(0)=\sum_n d_n \psi_n(\vec{r})$

$$(\Phi(t),\Psi(t)) = \left(\sum_n d_n e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n,\ \sum_m c_m e^{-iE_m t/\hbar}\psi_m\right)$$

$$= \sum_{n,m} d_n^* c_m e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}(\psi_n,\psi_m)$$

$$= \sum_{n,m} d_n^* c_n = (\Phi(0),\Psi(0)).$$

高斯波包

$$\psi(x) = A e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}. \qquad A^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

$$\psi(x) = \int \tilde{\psi}(p)\,\phi_p(x)\,dp.$$

$$\tilde{\psi}(p) = (\phi_p,\psi) = \int \phi_p^*(x)\psi(x)\,dx$$

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\cdot A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\left(\cos\frac{px}{\hbar}\right)dx = Be^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2}}. \qquad B^2=\frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha\hbar}.$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha^2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}. \qquad \int_0^{\infty} e^{-a^2x^2}\cos bx\,dx = \frac{e^{-b^2/4a^2}}{2a}\sqrt{\pi}.$$

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

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} A^2 e^{-\alpha^2 x^2} x^2 \, dx = \frac{1}{2\alpha^2}, \qquad \Delta x = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} .$$

$$\overline{p^2} = \left(\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2}}\right)^2 . \qquad \Delta p = \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2}} .$$

Gauss 波包的随时演化

$$\Psi(x,0) = \psi(x) = A e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} = A e^{-\frac{x^2}{4\Delta x^2}} .$$

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int e^{-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} \, dp$$

$$= (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \left(\Delta x + \frac{i\hbar t}{2m\Delta x}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}\right) .$$

$$\Rightarrow |\Psi(x,t)|^2 = \left\{2\pi\left[(\Delta x)^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \Delta x^2}\right]\right\}^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{\frac{-x^2}{2(\Delta x)^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^2}}\right\} .$$

宽度量级 $\Gamma \sim \frac{\hbar t}{m\Delta x}$.

特点：始终 $x = 0$.

宽度 $\sim \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta p)^2 t^2 / m^2}$. $\xleftrightarrow{\Delta x}$

$\Delta x \downarrow$ $\Delta p \uparrow$ 扩散越快.

动量中心在 p_0 时.

$$\Psi(x,0) = A e^{ipx/\hbar} e^{-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2}} .$$

$$\tilde{\psi}(p,0) = B \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{(p-p_0)^2}{\alpha^2 \hbar^2}\right\} .$$

$$\Psi(x,t) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \left(\Delta x + \frac{i\hbar t}{2m\Delta x}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{ip_0}{\hbar}\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)\right] \exp\left\{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{4(\Delta x)^2 + 2i\hbar t/m}\right\} .$$

奇点边条件判据

一般外势用一系列方势垒近似　奇异性？

Schrödinger 方程在奇点的适用性？不予理会

由无奇点情形，取极限，并规定奇点附近波函数性质（边条件）

有奇点外势下的定态波函数，必须可由无奇点外势下的定态波函数给出

真实物理系统性质由逼近奇点的值决定，不是奇点的具体取值（有限势下）

↓

奇点处具体取值的任意性带来 Schrödinger 方程任意性？

策略：不予理会，只考虑两侧的 Schrödinger 方程行为

推导边条件

奇点处对小量 ε　$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi''dx = \psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)$

(设为 $x=0$)

且 $\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi''dx = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]\psi(x)\,dx$　$\varepsilon\to 0$ 下趋于 0.

于是有限势下，奇点两侧 ψ' 连续，类似可得 ψ 连续

总结边条件为，有限势下，ψ',ψ 在奇点处连续

知道波函数在各区域的解后，关键在于不同区域间的连接。

势垒穿透解的时序与定态波函数的矛盾？并不

↓

自身含有无穷长时间内行为的信息（$e^{-iEt/\hbar}\psi$ 中看出）

与统计解释的内在联系，统计特征，更深层的整体性。

互作用的涨落性质？

δ 势垒

可记为 $V(x)=\gamma\delta(x)$. $\gamma>0$.

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi''dx=\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\frac{2m}{\hbar^2}[\gamma\delta(x)-E]\psi(x)dx.$$

$\varepsilon\to 0$ 时. $=\frac{2m}{\hbar^2}\gamma$.

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

且 $\psi(0^+)=\psi(0^-)$.

对称性. 被描述系统与参照系的关系

空间反演算子(宇称算子)

$$\hat{P}\psi(\vec{r})=\psi(-\vec{r})$$

$$\hat{P}^2\psi(\vec{r})=\psi(\vec{r}).$$

本征解 $\hat{P}\phi=C\phi$. 则 $C=\pm1$.
- $C=1$. ϕ 偶函数. 粒子状态有偶宇称.
- $C=-1$. ϕ 奇函数. 粒子状态有奇宇称.

定理: 势能有空间反演对称性时. $V(x)=V(-x)$.

若 $\psi(x)$ 是 $\hat{H}$ 的本征函数. 则 $\psi(-x)$ 是 $\hat{H}$ 拥有相同本征值的本征函数.

因而 $\hat{H}$ 本征函数可取为有确定宇称的函数.

Δ $H\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})\Rightarrow H\psi(-\vec{r})=E\psi(-\vec{r})$

$\psi_1=\psi(\vec{r})+\psi(-\vec{r})$. $\psi_2=\psi(\vec{r})-\psi(-\vec{r})$.

$\Rightarrow H\psi_{1(2)}=E\psi_{1(2)}$. $\hat{P}\psi_1=\psi_1$. $\hat{P}\psi_2=-\psi_2$.

复共轭对称性

定理: 对实的势函数 V. 若 ψ 为 $\hat{H}$ 的本征函数. 则 ψ^* 为 H 的

拥有相同本征值的本征函数. $\therefore\hat{H}$ 本征函数可取为实函数.

Δ $H\psi = E\psi$ $\Rightarrow$ $H\psi^* = E\psi^*$

$\psi_1 = \psi + \psi^*$. $\psi_2 = i(\psi - \psi^*)$. $H\psi_{1(2)} = E\psi_{1(2)}$.

线性独立. 可正交化

时间反演对称

考虑一个系统在位形空间的 Schrödinger 方程

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

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x)\,\psi^*(x,t).$$

引入 $\quad \Psi(x,t) = \psi^*(x,-t)$.

有 $\quad i\hbar \dfrac{\partial \Psi(x,t')}{\partial t'} = \hat{H}(x)\,\Psi(x,t')$. $\quad t' = -t$.

得定理: 若一个系统有实的 H. 则对 Schrödinger 方程的任意解 $\psi(x,t)$, $\Psi(x,t)$ 也是 Schrödinger 方程的解.

此时称系统具有时间反演对称性. $\Psi(x,t')$ 为 $\psi(x,t)$ 的时间反演解.

(根源在于 $\hat{H}(x)$ 的实性).

方势垒问题

全空间波函数

$$\psi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x<0. \\ Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}. & 0\le x\le a. \\ Te^{ikx}, & x>a. \end{cases}$$

$\longrightarrow$

另一本征函数?

$$\psi_k'(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R'e^{ikx}. & x>a \\ A'e^{\beta x} + B'e^{-\beta x}. & 0\le x\le a. \\ T'e^{-ikx}. & x<0. \end{cases}$$

$\longleftarrow$

得完整的本征基. 构造初始波包

对实的势 $V(x)$，相应 $\psi_k(x)$，得定态解

$$\hat{H}\psi_k^* = E_k \psi_k^*$$

左右入射波相位

完全匹配？

$$\psi_k^*(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R^* e^{ikx} & x<0 \\ A^* e^{\beta x} + B^* e^{-\beta x} & 0\le x\le a \\ T^* e^{-ikx} & x>a \end{cases}$$

无限深方势阱（注意又是不同的边条）

过程略，边条为：

略了很多

势能变为 ∞ 的 x_0 处，$\psi(x_0)=0$。而 $\psi'(x_0)$ 可取任意值。

本征解

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi x}{a} & (0<x<a) \\ 0 & (x\le 0,\ x\ge a) \end{cases} \qquad E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2},$$

$ka = n\pi$.

节点：$\psi_n(x)=0$ 处，$n+1$ 个。

正交性：$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a} \sin\frac{n\pi x}{a}\, dx = \delta_{mn}$$

几率流密度 $$\vec{j} = \frac{1}{m}\mathrm{Re}(\psi_n^* \hat{p} \psi_n) = 0$$

相空间角度？

$$\tilde{\psi}_n(p) = (\varphi_p, \psi_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_0^a \psi_n(x) e^{-ipx/\hbar} dx$$

$a\to\infty$ 时

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\frac{1}{2i}\left(e^{ip_n x/\hbar} - e^{-ip_n x/\hbar}\right) \qquad 0<x<a$$

$$p_n = n\pi\hbar/a$$

粒子与势始终有相互作用。（解释了 $p \ne \pm p_n$ 的分布）

有限深势阱. δ势阱 ...

简谐振子

无奇点的势也可导致能级分立.(无穷远边条导致)

本征解 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi.$ $|x|\to\infty.$ $\psi(x)\to 0.$

$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ 长度量纲. $\hbar\omega$ 能量量纲.

特征长度 & 能量

$$\Rightarrow -\frac{1}{m\omega/\hbar}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{m\omega}{\hbar}x^2\psi = \frac{2E}{\omega\hbar}\psi.$$

引入 $\xi = \alpha x.$ $\lambda = 2E/\hbar\omega.$

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi = 0.$$

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

$$\psi' = -\xi e^{-\xi^2/2}u + e^{-\xi^2/2}u'.$$

$$\psi'' = -e^{-\xi^2/2}u+\xi^2e^{-\xi^2/2}u-\xi e^{\xi^2/2}u'-\xi e^{-\xi^2/2}u'+e^{-\xi^2/2}u''.$$

$$= e^{-\xi^2/2}(u''-2\xi u+\xi^2u-u).$$

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

... $u(\xi) = H_n(\xi).$ $H_0 = 1.$ $H_1 = 2\xi.$ $H_2 = 4\xi^2-2\ldots$

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

解: $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega.$ $A_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}.$ $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$

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

性质：　$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$.　　$\bar{x} = 0$. $\bar{p} = 0$.　　$\Delta x \Delta p = (n+\frac{1}{2})\hbar$.

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

n 奇偶对应奇偶宇称.

n 奇，$\bar{x}$ 则 $=0$.　正交归一.　完全性.

$$\bar{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \frac{1}{2}kx^2 \psi_n(x)\, dx$$

$$= \frac{1}{2}k \frac{2n+1}{2\alpha^2} = \frac{2n+1}{4} \omega^2 m \frac{\hbar}{m\omega}$$

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

利用可观测量的性质完全确定量子态

（找到 A 与 H 具有共同本征态）

基本对易式 —— 量子化条件

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}.$$

性质　$[\hat{A}, \hat{B} \pm \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] \pm [\hat{A}, \hat{C}]$.

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

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

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} = e^B e^A e^{\frac{1}{2}[A,B]}.$$ 且 $[[A,B], A] = 0$, $[[A,B], B] = 0$

Baker - Hausdorff 公式

$i = 1, 2, \cdots n$.

可观测量本征值的简并　　$\hat{A}\phi_{ai} = a\phi_{ai}$.　　$(\phi_{ai}, \phi_{aj}) = \delta_{ij}$.

ϕ_{ai} 张成 n 维子空间. 称为可观测量 $\hat{A}$ 的本征子空间

为 Hilbert 空间带来了结构

共同本征函数

若 $\hat{A}\phi_{ab} = a\phi_{ab}$. $\hat{B}\phi_{ab} = b\phi_{ab}$.

一个物理系统可以同时拥有两个不同物理量的确定值，当且仅当相应算子有共同本征函数.

定理：一组可观测量算子具有共同本征函数基的充要条件是，它们两两互易.

△必要性. 设 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 有 $\cdots\phi_{ab}$. 构成完备基. 则任意波函数有展开

$$\Psi = \sum_a \sum_b \sum_i C_{abi}\phi_{abi}.$$

有 $\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi \Rightarrow [\hat{A},\hat{B}] = 0$.

△充分性. 设 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 且 $\hat{A}$ 有本征函数 ϕ_{ai}. 则

$$A(B\phi_{ai}) = B(A\phi_{ai}) = a(B\phi_{ai})$$

在 Hilbert 空间中，A 的具有本征值 a 的子空间对 B 而言是封闭的.

$$B\phi_{ai} = \sum_j d_{ij}\phi_{aj}.$$

基矢与矢量分量的变换矩阵不相同.

共同本征解 $\sum_i C_{\beta i} d_{ij} = \lambda_\beta C_{\beta j}$. 考虑 $\psi_{a\beta} = \sum_i C_{\beta i}\phi_{ai}$.

$$B\psi_{a\beta} = \sum_i C_{\beta i} B\phi_{ai} = \sum_{i,j} C_{\beta i} d_{ij}\phi_{aj} = \sum_j \lambda_\beta C_{\beta j}\phi_{aj} = \lambda_\beta \psi_{a\beta}.$$

力学量完全集 $(A_1, A_2, \cdots A_m)$ 使本征值无简并

角动量算子

$$\hat{L} = \hat{x}\times\hat{p} = -i\hbar\,\vec{x}\times\vec{\nabla}.$$

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right).$$

对易关系

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{L}_\gamma. \qquad [L_i, r^2] = 0.$$

$$[\hat{L}_\alpha, x_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma. \qquad [L_i, p^2] = 0.$$

$$[\hat{L}_\alpha, p_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} p_\gamma. \qquad [\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0.$$

本征解

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}.$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad \hat{L}_z \Phi_m(\phi) = m\hbar \Phi_m(\phi).$$

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2\theta}.$$

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

Dirac 符号系统的引入

波函数符号系统 $\psi = \sum_n C_n \varphi_n.$ $\qquad \psi(x)$, $\Phi(p)$ 为同一态.

任意基矢 $|m\rangle$ 上, 态矢 $|\psi\rangle$ 有展开

$$|\psi\rangle = \sum_m \psi_m |m\rangle. \qquad \text{态矢在基矢上的波函数}$$

同一线性空间中不同矢量间的关系（直接处理带来不便）

引入对偶空间 (dual space) 内积由两空间中矢量关系给出

$$\langle\phi|\psi\rangle = (\phi, \psi). \qquad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}.$$

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*.$$

$$C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle \longleftrightarrow \langle\psi_1|C_1^* + \langle\psi_2|C_2^*.$$

任意线性算子 A 可利用左-右矢表示为

$$A = \sum_{m,n} A_{nm} |n\rangle\langle m| . \qquad A_{nm} = \langle n|A|m\rangle .$$

Δ 线性算子 A 对基矢的作用为

$$A|m\rangle = \sum_n A_{nm} |n\rangle .$$

A 对任意态矢作用 $|\psi\rangle = \sum_m C_m |m\rangle .$

$$A|\psi\rangle = \sum_m C_m A|m\rangle = \sum_{m,n} A_{nm} C_m |n\rangle .$$

而 $$\left(\sum_{m,n} A_{nm} |n\rangle\langle m|\right) \sum_{m'} C_{m'} |m'\rangle = \sum_{m,n} A_{nm} C_m |n\rangle .$$

▷ $$|\psi\rangle = I|\psi\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\psi\rangle = \sum_m \psi_m |m\rangle$$ 波函数

$\psi_m = \langle m|\psi\rangle .$

$$\langle\psi|m\rangle = \psi_m^* .$$

$$A = IAI = \sum_n |n\rangle\langle n| A \sum_m |m\rangle\langle m| = \sum_{n,m} A_{nm} |n\rangle\langle m| .$$

▷ $$(\psi, \hat{A}\phi) = (\hat{A}^+\psi, \phi) .$$ （算子作用于左矢）

$$\langle\psi|A|\phi\rangle = \langle A^+\psi|\phi\rangle .$$

▷ 计算 $\langle\psi|A|\phi\rangle$.

向右作用. 给出 $$J_1 = \langle\psi|\left(\sum_{m,n} A_{nm} |n\rangle\langle m|\phi\rangle\right) = \langle\psi| \sum_{m,n} A_{nm} \phi_m |n\rangle$$

$$= \sum_{m,n} A_{nm} \phi_m \psi_n^* .$$

向左作用. $J_2 = \left(\langle\psi|\sum_{m,n} A_{nm}|n\rangle\langle m|\right)|\phi\rangle = \left(\sum_{m,n} \psi_n^* A_{nm}\langle m|\right)|\phi\rangle$

$$= \sum_{m,n} \psi_n^* A_{nm} \phi_m .$$

写成左右矢形式可直接作用于左矢

$A^\dagger$ 的左右矢表示: $A^\dagger = \sum_{m,n} A_{nm}^* |m\rangle\langle n|$.

共轭操作. 所有数字变复共轭. 算子变 $\dagger$. 矢量变对偶矢量. 左→右变右→左.

任意等式在共轭操作下仍成立. （统称对偶共轭）.

时间反演解. 反线性变换

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle .$$ 并不给出时间反演解.

$$-i\hbar \frac{d\langle\psi|}{dt} = \langle\psi|H .$$ 而在对偶空间中给出等价解.

$$\langle\dot\psi|\phi\rangle = (\dot\psi,\phi) = \left(\frac{1}{i\hbar}H\psi,\phi\right) = -\frac{1}{i\hbar}(H\psi,\phi) = -\frac{1}{i\hbar}(\psi,H\phi)$$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|H|\phi\rangle .$$

$$\langle\dot\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\dot\psi\rangle^* = \langle\phi|\frac{1}{i\hbar}H|\psi\rangle^* = -\frac{1}{i\hbar}\langle\phi|H\psi\rangle^*$$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\langle H\psi|\phi\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|H^\dagger|\phi\rangle .$$

$\psi^*(x)$ 与 $\psi(x)$ 属同一线性空间. 而 $|\psi\rangle$ 与 $\langle\psi|$ 属不同线性空间.

根据状态空间的维数. 内积的取值范围. Hilbert 空间中的线性算子性质也会有所不同.

一个例子. $[x,H] = \frac{1}{2m}p[x,p] + \frac{1}{2m}[x,p]p = \frac{i\hbar}{m}p$.

$$\langle\psi_E|\frac{i\hbar}{m}p|\psi_E\rangle = \langle\psi_E|xH-Hx|\psi_E\rangle = E\langle\psi_E|x|\psi_E\rangle - E\langle\psi_E|x|\psi_E\rangle = 0 \times$$

怎样确定一个算子的使用范围？

与状态空间范围有关.

分立谱基矢上状态空间的基本结构

分立数系与连续数系无法建立一一对应关系. 不同的处理.

Hilbert 空间的子空间结构及投影算子表示.

- 单一矢量上的投影算子

$|\psi\rangle = \sum_m \psi_m |m\rangle$ 投影到 $|m\rangle$ 上.

$$\psi_m |m\rangle = \underbrace{|m\rangle\langle m|}_{P_m \text{ 投影算子}}\psi\rangle$$

$P_m|\psi\rangle = \psi_m|m\rangle$. 给出 $|\psi\rangle$ 在 $|m\rangle$ 上的投影.

- 可测量空间的投影算子

可观测量 A. 正交归一本征基矢系 $\{|a_{i,\lambda_i}\rangle\}$. $A|a_{i,\lambda_i}\rangle = a_i|a_{i,\lambda_i}\rangle$.

根据本征值将 Hilbert 空间分成一系列子空间. H_i.

由 $|a_{i,\lambda_i}\rangle$ 张成

则 $H = \bigoplus_i H_i$. $H_i = \bigoplus_{\lambda_i} |a_{i,\lambda_i}\rangle$ 视为一维子空间

任意 $|\psi\rangle$ 在该基矢系上展开为

$$|\psi\rangle = \sum_{i,\lambda_i} \psi_{i,\lambda_i} |a_{i,\lambda_i}\rangle, \quad \psi_{i,\lambda_i} = \langle a_{i,\lambda_i}|\psi\rangle.$$

还可按子空间来写

$$|\psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle. \quad |\psi_i\rangle = \sum_{\lambda_i} \psi_{i,\lambda_i}|a_{i,\lambda_i}\rangle$$

$$= \underbrace{\sum_{\lambda_i} |a_{i,\lambda_i}\rangle\langle a_{i,\lambda_i}|}_{P_i}\psi\rangle.$$

可观测量 A 有表达式

$$A = \sum_i a_i P_i = \sum_{i,\lambda_i} a_i |a_{i,\lambda_i}\rangle\langle a_{i,\lambda_i}|$$

$$A^{-1} = \sum_i \frac{1}{a_i} P_i.$$

多自由度系统的 Hilbert 空间结构

两粒子，从 $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ 构造总 Hilbert 空间。

先构造基矢的直积。 $|n\alpha\rangle = |n\rangle \otimes |\alpha\rangle = |n\rangle|\alpha\rangle$.

不同自由度独立进行。 $\langle \beta m | n\alpha\rangle = \delta_{mn}\delta_{\beta\alpha}$.

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. $\mathcal{H}_1 = \bigoplus_m |m\rangle$.

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \left(\bigoplus_m |m\rangle\right) \otimes \mathcal{H}_2 = \bigoplus_m \mathcal{H}^{(m)} \leftarrow |m\rangle \otimes \mathcal{H}_2.$$

分立谱表象及表象变换

精确描述一个量子态的唯一办法是利用其它量子态 —— 在基矢系中描述矢量

描述框架：完备基。 当一个确定的基矢系用来描述所有矢量时 —— 表象。

态矢与算子的矩阵表示

$|\psi\rangle = \sum_m \psi_m |m\rangle$. 单列阵 $[\psi] = \begin{pmatrix}\psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots\end{pmatrix}$.

第 m 个分量为 ψ_m. $[\psi]_m = \psi_m$.

$A = \sum_{m,n} A_{nm} |n\rangle\langle m|$. 作用于 $|\psi\rangle$.

$$|\eta\rangle = A|\psi\rangle = \sum_m d_m |m\rangle.$$

算子A在该基矢上的矩阵表示 $[A]$

$$d_m = \langle m|\eta\rangle = \langle m|A|\psi\rangle = \langle m|\sum_{n,k} A_{k,n}|k\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_{n} A_{mn}\psi_n.$$

对应于 $|\eta\rangle = A|\psi\rangle$.

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

$[d] = [A][\psi]$.

区别与联系？

$$A|m\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|A|m\rangle = \sum_n A_{nm}|n\rangle.$$

厄米共轭矩阵与厄米算子.

$$A^\dagger = \sum_{mn} A^\dagger_{nm} |n\rangle\langle m|. \qquad A^\dagger = \sum_{m,n} A^*_{nm} |m\rangle\langle n|.$$

有 $A^\dagger_{nm} = (A_{mn})^*$. 给出 $[A]$ 的厄米共轭矩阵. $[A]^\dagger$.

$$[A]^\dagger_{nm} = ([A]_{mn})^*. \qquad \text{有} \quad A^\dagger_{nm} = [A]^\dagger_{nm}.$$

之前的定义? 由位置表象中的转置算子 A^T 取复共轭得到.

矩阵表示中 $[A]^\dagger_{nm} = \left([A]^T_{nm}\right)^*$.

厄米算子 A 的本征矢 $\{|\psi_n\rangle\}$ 的完备性?

↳ 有限维 Hilbert 空间中, 可对角化, 其本征态必然张成整个空间.

无穷维? Dirac 书中有讨论.

表象变换

设另有一套正交归一基矢系 $|\alpha\rangle$ 给出另一表象.

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha \tilde\psi_\alpha |\alpha\rangle. \quad \tilde\psi_\alpha = \langle\alpha|\psi\rangle.$$

° 波函数的表象变换.

引入 $[S]$ 及 $[S]^\dagger$. $[S]_{m\alpha} = \langle m|\alpha\rangle$. $[S]^\dagger_{\alpha m} = \langle\alpha|m\rangle$. $[S]_{m\alpha} = \left([S]^\dagger_{\alpha m}\right)^*$.

利用 $|\psi\rangle$ 在两套基矢上表示的等价性. 有

$$\sum_m \psi_m |m\rangle = \sum_\alpha \tilde\psi_\alpha |\alpha\rangle. \qquad [\psi] = [S][\tilde\psi]. \quad [\tilde\psi] = [S]^\dagger[\psi].$$

$$\psi_m = \sum_\alpha [S]_{m\alpha} \tilde\psi_\alpha. \qquad \tilde\psi_\alpha = \sum_m [S]^\dagger_{\alpha m} \psi_m.$$

$$|\psi\rangle = I|\psi\rangle = \left(\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\right) \sum_m \psi_m |m\rangle = \sum_\alpha \left(\sum_m [S]^\dagger_{\alpha m} \psi_m\right)|\alpha\rangle.$$

已知 ψ_m 时. 可方便地求出 $\tilde\psi_\alpha$.

算子的表象变换

A 在基矢 $|\alpha\rangle$ 上表示式为 $A = \sum\limits_{\alpha,\beta} \tilde{A}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta|$.

则有 $$\sum_{m,n} A_{nm} |n\rangle\langle m| = \sum_{\alpha,\beta} \tilde{A}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta|.$$

$$A_{nm} = \sum_{\alpha,\beta} \langle\beta|m\rangle\langle n|\tilde{A}_{\alpha\beta}|\alpha\rangle.$$

$$[A] = [S][\tilde{A}][S]^\dagger.$$

$$= \sum_{\alpha,\beta} S_{n\alpha} A_{\alpha\beta} S_{\beta m}.$$

厄米共轭算子的表象无关性 —— 由内积定义，一定是表象无关的.

A, $A^\dagger$, A^T … 是否表象依赖？

$$\sum_{mn} [A]^\dagger_{mn} |m\rangle\langle n| = \sum_{\alpha\beta} [A]^\dagger_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta|.$$ 是否成立？

$$[A]^\dagger_{ab} = A^*_{ba} = \sum_{ij} S^*_{bi} A^*_{ij} S^*_{ja} = \sum_{ij} S_{aj} A^*_{ij} S_{ib} = \sum_{ij} S_{aj} A^\dagger_{ji} S_{ib} = \sum_{ij} S_{ai} [A]^\dagger_{ij} S_{jb}$$

但转置算子 A^T 不同.

$$\sum_{mn} A^T_{mn} |m\rangle\langle n| \neq \sum_{\alpha\beta} A^T_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta|.$$

幺正算子

实线性空间的基矢系变换 —— 正交矩阵

复 　　　　　　　　　　　　　　幺正矩阵(酉矩阵)

性质. $U^\dagger = U^{-1}$. 　若 U, V 幺正, UV 幺正.

$\langle U\psi|U\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle$. 幺正变换下内积不变.

$|m\rangle$ 表象中. U 与 $U^\dagger$ 的矩阵表示满足

$$[S][S]^\dagger = [S]^\dagger[S] = [I] \quad (\text{由 } I = \sum_m |m\rangle\langle m| \text{ 作用得})$$

因此是幺正矩阵. 可将其对角化得本征值. 记为 u_k.

代入得 $|u_k|^2 = 1$. 因此可写为 $e^{i\theta_k}$. → 也是 U 的本征值.

记相应本征矢为 $|k\rangle$. 应是完备的. 不同本征矢间正交.

$$\langle k|k'\rangle = 0. \quad \text{若 } u_k \neq u_{k'}.$$

因 $\langle k|k'\rangle = \langle Uk|U|k'\rangle = e^{i(\theta_{k'}-\theta_k)}\langle k|k'\rangle$.

无简并时 $\langle k|k'\rangle = \delta_{kk'}$.

$$U = \sum_k e^{i\theta_k}|k\rangle\langle k|.$$

幺正算子将一套正交归一基变为另一套正交归一基.

$$|\chi_m\rangle = U|m\rangle.$$

$$\langle\chi_m|\chi_{m'}\rangle = \langle Um|Um'\rangle = \langle m|U^\dagger U|m'\rangle = \delta_{mm'}.$$

或 $|\chi_m\rangle = \sum_k e^{i\theta_k}|k\rangle\langle k|m\rangle$

$$\langle\chi_n|\chi_m\rangle = \sum_l e^{-i\theta_l}\langle n|l\rangle\langle l|\sum_k e^{i\theta_k}|k\rangle\langle k|m\rangle$$

$$= \sum_{l,k} e^{i(\theta_k-\theta_l)} \langle n|l\rangle\langle k|m\rangle \delta_{kl} = \delta_{nm}.$$

状态空间：连续谱基矢

拥有连续本征值的可观测量本征基矢系及由此给出的连续谱表象.

δ 函数：由积分定义，是一个函数序列的极限

$$\lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} = \delta(x). \qquad \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{\frac{i\pi}{4}} e^{-i\alpha x^2} = \delta(x).$$

$$\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\sin\alpha x}{\pi x} = \delta(x). \qquad \lim_{\alpha\to\infty} \frac{\sin^2\alpha x}{\pi\alpha x^2} = \delta(x).$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = \pi\delta(x). \qquad \theta'(x) = \delta(x). \quad (\text{阶梯函数})$$

性质

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\delta(x-a)\,dx = f(a). \qquad \delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x).$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\,\delta(x-b)\,dx = \delta(a-b). \qquad \delta(-x) = \delta(x). \qquad x\,\delta(x) = 0.$$

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x-x_i) = \sum_i \frac{1}{|f'(x)|}\delta(x-\underbrace{x_i}_{\text{根}}).$$

$$\delta^3(\vec{r}) = \delta(x)\,\delta(y)\,\delta(z).$$

δ 函数的导数：

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\delta'(x-a)\,dx = -f'(a). \qquad \delta(x) = -x\,\delta'(x).$$

$$\int f(x)\left[-x\delta'(x)\right]dx = \left.\frac{d\,(xf(x))}{dx}\right|_{x=0} = f(0)$$

δ函数与平面波

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar}\,d^3\vec{p} = \delta^3(\vec{r}-\vec{r}')$$

一维情况下的证明：

$$J(x) = \int_{-p_0}^{p_1} e^{ipx/\hbar}\,dp.$$

$$J(x) = \hbar\int_{-k_0}^{k_1} e^{ikx}\,dk = \hbar\int_{-k_0}^{k_1}(\cos kx + i\sin kx)\,dk.$$

$$= \underbrace{\hbar\left[\frac{1}{x}\sin kx\right]_{-k_0}^{k_1}}_{J_1}\ \underbrace{-\,i\hbar\left[\frac{1}{x}\cos kx\right]_{-k_0}^{k_1}}_{J_2}$$

$$\int_0^{\infty}\frac{\sin x}{x} = \frac{\pi}{2}$$

$$\lim_{k_1\to\infty}\int_0^{\infty} dx\, f(x)(\sin k_1 x)/x = \lim_{k_1\to\infty}\int_0^{\infty} dy\, f(y/k_1)(\sin y)/y$$

$$= f(0)\int_0^{\infty} dy\,(\sin y)/y = f(0)\,\pi/2.$$

为了得出 $\int_{-\infty}^{\infty} J(x)f(x)\,dx$. 分开算. $= 2\pi\hbar f(0).$

$$\lim_{k_1\to\infty}\int_{0}^{\infty} dx\, f(x)\frac{\sin k_1 x}{x} = \lim_{k_1\to\infty}\int_0^{\infty} dy\, f(y/k_1)\frac{\sin y}{y}$$

负部分同理

$$= f(0)\int_0^{\infty} dy\,\frac{\sin y}{y} = f(0)\cdot\frac{\pi}{2}. \quad\Rightarrow\quad \int_{-\infty}^{\infty} J_1(x)f(x)\,dx = 2\pi\hbar f(0).$$

$$\left[\frac{1}{x}\cos kx\right]_{-k_0}^{k_1} = \frac{2}{x}\sin\frac{k_0+k_1}{2}x\ \sin\frac{k_0-k_1}{2}x$$

$$\lim_{k_0,k_1\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, f(x)\left[\frac{1}{x}\cos kx\right]_{-k_0}^{k_1} = \lim_{k_0,k_1\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, f(x)\frac{2}{x}\sin\frac{k_0+k_1}{2}x\ \sin\frac{k_0-k_1}{2}x$$

$$= \lim_{k_0,k_1\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dy\,\frac{2}{y}f(y/k)\sin y\ \sin\frac{k_0-k_1}{k_0+k_1}y = 0.$$

连续谱基矢

有连续谱 a 的可观测量 A. $A|a\rangle = a|a\rangle$. $\langle a|b\rangle = \begin{cases} 0. & a\neq b \\ k_a. & a=b \end{cases}$

态矢 $|\psi\rangle$ 有展开 $|\psi\rangle = \int C_a |a\rangle da$.

考虑归一化态矢 $\langle\psi|\psi\rangle = \int C_a^* C_a \langle a|a'\rangle \, da\, da' = 1$.

$$= \int f(a)\,|C_a|^2 da = 1.$$

$f(a) = \lim\limits_{\varepsilon\to 0} \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \langle a|a'\rangle da'$.

给出测量结果处于 $[a, a+da]$ 几率.

$\int |C_a|^2 da = 1$.

要求 $f(a)=1$. 因此

$\langle a|b\rangle = \delta(a-b)$. 连续谱基矢情况. 基矢 $|a\rangle$ 并不归一到 1.

而是归一到 δ 函数.

$I = \int da |a\rangle\langle a|$. $I|\psi\rangle = \int da |a\rangle\langle a| \int da' \psi(a')|a'\rangle = \int da\, da'\, \delta(a-a')\psi(a')|a\rangle = |\psi\rangle$.

连续谱基矢上的公理表述

简并指标

考虑可观测量 A. 其正交归一本征基矢系含连续变量 a. $\{|a,\lambda_a\rangle\}$.

$A|a,\lambda_a\rangle = a|a,\lambda_a\rangle$.

公理. 若系统处于状态 $|\psi\rangle$. 则测量其可观测量 A 会以几率密度

$p(a)$ 得本征值 a.

$$p(a) = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \sum_{\lambda_a} \left|\langle a,\lambda_a|\psi\rangle\right|^2.$$

利用对应于本征值 a 的本征子空间的投影算子

$$P_a = \sum_{\lambda_a} |a,\lambda_a\rangle\langle a,\lambda_a|.$$

有 $p(a) = \langle\psi|P_a|\psi\rangle.$

公理. 对处于态 $|\psi\rangle$ 的系统测量其可观测量 A. 若得到本征值 a. 则测量后的瞬间. 系统处于由下述未归一化的态矢量所描述的状态.

$$|\psi_a\rangle = P_a|\psi\rangle.$$

$$I = \int da\, P_a = \int da \sum_{\lambda_a} |a,\lambda_a\rangle\langle a,\lambda_a|.$$

子空间形式的恒等算子

连续谱表象

完备且正交归一的连续谱基矢 $|a\rangle$ 上. 任意态矢 $|\psi\rangle$ 展开为

$$|\psi\rangle = \int da\, \underbrace{\psi(a)}_{=\langle a|\psi\rangle} |a\rangle.$$

任意算子可表示为

$$F = IFI = \int da |a\rangle\langle a| F \int db |b\rangle\langle b| = \int da\,db\, F_{ab} |a\rangle\langle b|.$$

算子对态矢的作用. 记 $|\phi\rangle = F|\psi\rangle$.

$$|\phi\rangle = IFI|\psi\rangle = \int da|a\rangle\langle a|F\int db|b\rangle\langle b|\psi\rangle$$

$$= \int da \underbrace{db\, F_{ab}\, \psi(b)}_{\phi(a)} |a\rangle.$$

$$\int da\, \phi(a)\, |a\rangle.$$

但是 $F_{ab} = \langle a|F|b\rangle$ 常常没有很方便的表示式.

记 $\hat{F}_a$. $F|\psi\rangle = \int da \left(\hat{F}_a[\psi]\right)|a\rangle$. F对$|\psi\rangle$作用. 等效于$|a\rangle$表象中. $\hat{F}_a$对$\psi(a)$作用.

$$\hat{F}_a[\psi] = \int db\, F_{ab}\psi(b).$$

厄米共轭算子

利用内积定义推导位置表象中定义.

$$\langle\varphi|F|\psi\rangle = \langle F^\dagger\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|F^\dagger|\varphi\rangle^*.$$

$$F|\psi\rangle = F\int da\,\psi(a)\,|x\rangle = \int da\left(\hat{F}_a\psi(a)\right)|a\rangle$$

$$\langle\varphi|F|\psi\rangle = \int da\,\varphi^*(a)\,\hat{F}_a\psi(a).$$

$$\langle\psi|F^\dagger|\varphi\rangle = \int da\,\psi^*(a)\hat{F}_a^\dagger\varphi(a).$$

$$\langle\psi|F^\dagger|\varphi\rangle^* = \int da\left(\hat{F}_a^\dagger\varphi(a)\right)^*\psi(a).$$

于是 $\int da\,\varphi^*(a)\,\hat{F}_a\psi(a) = \int da\left(F_a^\dagger\varphi(a)\right)^*\psi(a).$

位置与动量表象

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

任意态矢有展开 $|\psi\rangle = \int\psi(x)|x\rangle dx$.

$\langle x|$ 作用. 有 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ 一致.

$I = \int dx\,|x\rangle\langle x|$. 一般算子 A

$$A = IAI = \int dx|x\rangle\langle x|A\int dx'|x'\rangle\langle x'| = \int dx\,dx'\,\langle x|A|x'\rangle|x\rangle\langle x'|.$$

如 A 仅是 x 的函数. $\langle x|A|x'\rangle = A(x)\delta(x'-x)$.

$$A = \int dx\, A(x)|x\rangle\langle x|.$$

$$A|\psi\rangle = \int dx\, A(x)|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx\, A(x)\psi(x)|x\rangle.$$

有 $\hat{A}_x = A(x)$. 位置表象.

证实了 $f(\hat{x})\psi(x) = f(x)\psi(x)$.

若 $A = p$. 需知道 $\langle x|p|x'\rangle$ 的性质才能给出 A 在位置表象的表达式.

动量本征态与动量表象

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle. \qquad I = \int dp\, |p\rangle\langle p|. \qquad \langle p'|p\rangle = \delta(p'-p).$$

一般态矢有如下展开

$$|\psi\rangle = \int dp\, |p\rangle\langle p|\psi\rangle = \int dp\, \tilde{\psi}(p)|p\rangle$$

$= \langle p|\psi\rangle$. 态矢在动量表象的波函数

对算子 $A(\hat{p})$. 有 $\langle p|A|p'\rangle = A(p)\delta(p-p')$.

$$A = \int dp\, A(p)|p\rangle\langle p|. \qquad \hat{A}_p = A(p).$$

位置与动量算子本征态间的关系

由 $[x,p] = i\hbar$ 出发. 推导. 并给出两个算子在对方表象中的表达式.

$$|p\rangle = \int dx\, \langle x|p\rangle|x\rangle$$

$$\langle x'|\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}|x\rangle = \langle x'|x'\hat{p}\int dp\,|p\rangle\langle p|x\rangle - \langle x'|\hat{p}\int dp\,|p\rangle\langle p|x\rangle x|x\rangle$$

$$= \int p(x'-x)\langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle dp.$$

$$i\hbar\delta(x'-x) = -i\hbar(x'-x)\frac{\partial}{\partial(x'-x)}\delta(x'-x)$$

$\delta(x) = -x\delta'(x)$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{\hbar}{i}(x'-x)\frac{\partial}{\partial(x'-x)}\int e^{ip(x'-x)/\hbar}\,dp$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int p(x'-x)\,e^{ip(x'-x)/\hbar}\,dp.$$

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}e^{i\theta(x,p)}. \quad \cdots \qquad \theta(x,p) = \theta_1(x)+\theta_2(p).$$

$$|x\rangle \longrightarrow |\tilde{x}\rangle = e^{i\theta_1(x)}|x\rangle.$$

$$|p\rangle \longrightarrow |\tilde{p}\rangle = e^{-i\theta_2(p)}|p\rangle.$$

证明了动量本征态在位置表象中的波函数就是 $\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}$.

$$\langle\tilde{x}|\tilde{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}.$$

$$\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ipx/\hbar}.$$

表象变换

同一矢量在位置和动量表象中

$$|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x)|x\rangle = \int dp\,\tilde{\psi}(p)|p\rangle$$

得 $$\tilde{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x)\langle p|x\rangle = \int dx\,\phi_p^*(x)\psi(x)$$

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \int dp\,\tilde{\psi}(p)\langle x|p\rangle. \qquad \text{(Fourier 变换)}$$

若位置本征态归一化

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x-x').$$

则动量本征态归一化

$$\langle p'|p\rangle = \langle p'|\int dx|x\rangle\langle x|p\rangle = \delta(p-p').$$

$\hat{p}$ 及 $\hat{H}$ 在位置表象中的表达式

$$\langle x'|\hat{p}|x\rangle = -i\hbar\,\delta'(x'-x).$$

$\triangle$ $\langle x'|\hat{p}|x\rangle = \langle x'|\hat{p}\int dp|p\rangle\langle p|x\rangle = \int dp\, p\langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\, p\, e^{ip(x'-x)/\hbar}.$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial(x'-x)}e^{ip(x'-x)/\hbar} = \frac{\partial}{\partial q}\frac{1}{2\pi i}\int dp\, e^{ipq/\hbar}$$

$$= -i\hbar\frac{d}{dq}\delta(q) = -i\hbar\,\delta'(x'-x).$$

类似地 $\langle p'|\hat{x}|p\rangle = i\hbar\,\delta'(p'-p).$

动量算子. $\hat{p}|\psi\rangle = \int dx\left(\hat{p}_x\psi(x)\right)|x\rangle.$

$\hat{p}|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x)\,\hat{p}(x)$. 有

$$\int dx\,\hat{p}_x\left(\psi(x)\right)|x\rangle = \int dx\,\psi(x)\,\hat{p}|x\rangle.$$

而 $\int dx\,\psi(x)\hat{p}|x\rangle = \int dx\,\psi(x)\int dx'|x'\rangle\langle x'|\hat{p}|x\rangle.$

有 $\int dx\,\psi(x)\,\hat{p}(x) = \int dx\,\psi(x)\int dx'|x'\rangle\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial(x'-x)}\delta(x'-x)\right]$

取 $y'=x'$. $y=x'-x$. $x=y'-y$.

$$\int dx\,\psi(x)\,\hat{p}|x\rangle = -i\hbar\int dy'|y'\rangle\int dy\,\psi(y'-y)\frac{\partial}{\partial y}\delta(y) = -i\hbar\int dy'|y'\rangle\left[-\frac{\partial}{\partial y}\psi(y'-y)\Big|_{y=0}\right]$$

$$= \int dx\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right]|x\rangle.$$

得到 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$

动量表象中 $\hat{x}_p = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}.$

Hamiltonian: $i\hbar\frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle.$ $H = \frac{p^2}{2m} + V(\hat{x}).$

$$\langle x|i\hbar\frac{d|\psi\rangle}{dt} = i\hbar\frac{d\psi(x)}{dt} = \langle x|\frac{p^2}{2m}+V(\hat{x})|\psi\rangle$$

$$= \frac{1}{2m}\langle x|\hat{p}^2|\psi\rangle + V(x)\psi(x).$$

$$\langle x|\hat{p}^2|\psi\rangle = \langle x|\hat{p}\left(\int dx'\,\hat{p}_{x'}(\psi(x'))\,|x'\rangle\right)$$

$$= \langle x|\int dx'\,\hat{p}_{x'}^2(\psi(x'))|x'\rangle = \hat{p}_x^2\psi(x).$$

一个规则.

- 在连续谱基矢上，应仅仅讨论能够写成广义函数的量.（如 δ-函数及其导数）

不应讨论 $\langle p|\hat{p}|p\rangle$.（无穷大）. 而应讨论 $\langle p'|\hat{p}|p\rangle$.

$$\langle p'|[x,H]|p\rangle = \frac{i\hbar}{m}\langle p'|\hat{p}|p\rangle = \frac{i\hbar}{m}p\,\delta(p'-p)$$

$$= \langle p'|xH-Hx|p\rangle = \langle p'|x\frac{p^2}{2m}-\frac{p'^2}{2m}x|p\rangle = \frac{1}{2m}(p^2-p'^2)\,i\hbar\,\delta'(p'-p)$$

$$= i\hbar\frac{p}{m}(p-p')\,\delta'(p'-p) = \frac{i\hbar}{m}p\,\delta(p'-p).$$ 一致.

箱归一化.

$$e^{ipL/\hbar} = e^{-p\cdot 0/\hbar} = 1. \qquad p = p_n = \frac{2\pi n\hbar}{L}. \quad n=0,\pm1,\pm2\cdots$$

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ip_nx/\hbar}.$$

标准形式体系的四个公理

实际上是一个 ray.

1. 一个孤立系统的物理状态可以与 Hilbert 空间的一个矢量相关联.

2. 一个孤立物理系统的态矢量演化满足如下形式的 Schrödinger 方程

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

3. (1) 系统的任意一个可观测量与一个厄米算子相对应.

必须拥有完备的本征基矢系

(2) 若系统处于状态 $|\psi\rangle$. 则测量其可观测量 A 会以几率 p_i 得到本征值 a_i.

$$p_i = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \sum_{\lambda_i} |\langle a_i,\lambda_i|\psi\rangle|^2.$$

4. 对处于态矢量 $|\psi\rangle$ 的系统测量其可观测量 A. 若得本征值 a_i. 则测量后的瞬间. 系统处于由下述未归一化的态矢量所描述的状态.

(R 过程)

$$|\psi_{a_i}\rangle = P_i|\psi\rangle. \qquad P_i = \sum_{\lambda_i} |a_i,\lambda_i\rangle\langle a_i,\lambda_i|.$$

(当且仅当系统处于可观测量的一个本征态时, 它具有相应本征值. e-e link).

对称与反对称波函数

指标交换算符 P_{ij}

$\psi = \cos x_1 \sin x_2$

$P_{12}\psi = \cos x_2 \sin x_1$.

N 粒子波函数 $\Psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N)$.

$$P_{ij}\Psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots q_N) = \Psi(q_1,\cdots q_j,\cdots q_i,\cdots q_N).$$

$P_{ij}\Psi = \Psi$. 对称　　$P_{ij}\Psi = -\Psi$. 反对称

态空间压缩了？
加入对称性

全同粒子的 Hamiltonian 对称.

(交换两次)

$P_{ij}\psi = c\psi$.　作用两次. $P_{ij}^2\psi = c^2\psi$.　$P_{ij}^2 = 1$.　$\Rightarrow c^2 = 1$.

波函数是对称的 $(c=1)$ 或是反对称的 $(c=-1)$.

实验发现自旋为半整数的粒子. $S=(\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots)\hbar$.　整数 $S=(1,2\cdots)\hbar$

波函数是反对称的. (Fermion)　对称的 (Boson)

自旋－统计联系　可由因果性推出？

对称与反对称波函数的单粒子态构造

1. 对称波函数. 单粒子态 — ϕ_k.

(a) 两粒子在 ϕ_1, ϕ_2 上. 则

$$\psi = \sum_{P_{ij}} \phi_1(q_i)\phi_2(q_j) = \phi_1(q_1)\phi_2(q_2) + \phi_1(q_2)\phi_2(q_1)$$

(b) N 粒子.

$$\psi = \sum_{P_{ij}} \phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N).$$

以此为基矢构造 Hilbert 空间.

2. 反对称波函数

(a) 双粒子

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}.$$

(b) 多粒子.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) & \cdots & \phi_{k_1}(q_N) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) & \cdots & \phi_{k_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{k_N}(q_1) & \phi_{k_N}(q_2) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}.$$

以此为基矢构造 Hilbert 空间.

公理5：全同粒子的波函数是对称的(Boson)或反对称的(Fermion).

推论：Pauli 不相容原理. 两个全同费米子不能占据同一个单粒子态.

物理系统的描述 —— 正则量子化方案.

规范变换.

量子态的密度算子表示.

无简并情形 $A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$. $\quad P_i = |\langle a_i|\psi\rangle|^2$.

$\bar{A} = \sum_i p_i a_i$. $\quad$ 则 $\bar{A} = \langle\psi|A|\psi\rangle$.

因 $A = \sum_i |a_i\rangle a_i \langle a_i|$.

$$\bar{A} = \sum_i a_i |\langle a_i|\psi\rangle|^2 = \sum_i \langle\psi|a_i\rangle a_i \langle a_i|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle.$$

可测量的结果必然以几率的形式出现.

考虑 $A_i = |a_i\rangle\langle a_i|$.

对 A 测量到 a_i 几率为 $\quad P_i = \langle\psi|A_i|\psi\rangle$.

连续谱. x_0 处测到粒子几率密度. $\rho(x_0) = |x_0\rangle\langle x_0|$.

即 $\langle\psi|\rho(x_0)|\psi\rangle = |\psi(x_0)|^2$.

对一个系统测量. 可预测结果总可表示为某可观测量的期待值.

混合态与密度算子.

不一定正交

系统以一定几率 p_i 处于状态 $|\psi_i\rangle$. 混合态. $\{p_i, |\psi_i\rangle\}$ 系综描述

Hilbert 空间中的态矢描述. 纯态.

所有测量结果都可以表示为一定可观测量的期待值.

$$\bar{A} = \sum p_i \langle\psi_i|A|\psi_i\rangle = \sum p_i \langle\psi_i|A\sum_m |m\rangle\langle m|\psi_i\rangle$$

$$= \sum_m \langle m|\left(\sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\right)A|m\rangle$$

(绑定)

引入密度算子

$$\rho = \sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

$$\mathrm{Tr}\left(\sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i| A\right)$$

直接相等?

$$\bar{A} = \mathrm{Tr}(\rho A) = \sum_m \langle m|\rho A|m\rangle.$$

由于不要求 $|\psi_i\rangle$ 间正交. 同一算子 ρ 可能有不同的分解方法.

ρ 可以是 $\{p_i, |\psi_i\rangle\}$, 也可以是 $\{p_\alpha, |\alpha\rangle\}$.

实际上另同一物理情境. 仍然用 ρ 定义混合态.

自旋(旧量子论)

自旋角动量 $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$.

磁矩 $\mu_s = -\frac{e}{mc}\vec{S}$.

旋磁比 $\gamma = \frac{\mu_{s_z}}{S_z} = -\frac{e}{mc} = g_s\frac{e}{2mc}$.

自旋(量子描述)

$S_z|\chi_{m_s}\rangle = m_s\hbar|\chi_{m_s}\rangle$. $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

电子整体状态

$|\varphi\rangle|\chi\rangle$. Hilbert空间基矢 $|\vec{r}\rangle|\chi_{m_s}\rangle = |\vec{r}\chi_{m_s}\rangle$.

有波函数 $\psi(\vec{r}, m_s) = \langle\vec{r}\chi_{m_s}|\psi\rangle$.

对 $|\chi\rangle = a|\chi_{1/2}\rangle + b|\chi_{-1/2}\rangle$. 波函数记为 $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$.

$\chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. $\chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. χ = 分量旋量.

$|\psi\rangle$ 的波函数记为

$$\psi(\vec{r}, m_s) = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}, 1/2) \\ \psi(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r}) \\ \psi_\downarrow(\vec{r}) \end{pmatrix}.$$

归一化

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int d^3\vec{r}\left[|\psi_\uparrow(\vec{r})|^2 + |\psi_\downarrow(\vec{r})|^2\right] = \int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger\psi = 1.$$

$$\psi^\dagger = (\psi_\uparrow^*, \psi_\downarrow^*).$$

自旋算符 —— 泡利矩阵

$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}.$ $\qquad [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k.$

$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 0.$ $\qquad \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0.$

$\sigma_i\sigma_j = i\varepsilon_{ijk}\sigma_k.$

$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 I.$ $\qquad S_z\chi_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\frac{\hbar}{2}\chi_{\pm\frac{1}{2}}.$

$$\vec{S}^2|\chi_{m_s}\rangle = s(s+1)\hbar^2|\chi_{m_s}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\chi_{m_s}\rangle$$

Pauli 矩阵（在 χ_{m_s} 基上的表示）

由 $\sigma_x\sigma_z + \sigma_z\sigma_x = 0$，Hermitian，$\sigma_y = -i\sigma_z\sigma_x \cdots$ 求.

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

自旋单态与三重态

$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2.$ 基矢取 $|s_{1z}\rangle|s_{2z}\rangle.$

S^2 本征值为 $j_s(j_s+1)\hbar^2$. S_z 本征值为 $m_s\hbar$. 基矢也可取 $|j_s m_s\rangle.$

$|\chi_{00}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$ 单态 $j=0.$ $m_s=0.$ 反对称

$|\chi_{10}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$

$|\chi_{11}\rangle = |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle.$ $\qquad$ 三重态. $j=1$, $m_s=-1,0,1.$ 对称

$|\chi_{1-1}\rangle = |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle.$

$$\hat{S}^2 = S_1^2 + 2S_1S_2 + S_2^2 = 2\times 3\times\frac{\hbar^2}{4} + \frac{\hbar^2}{2}(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)$$

$$\sigma_x|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = |\downarrow\rangle. \qquad \sigma_x|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = |\uparrow\rangle.$$

$$\sigma_y|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = i|\downarrow\rangle. \qquad \sigma_y|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = -i|\uparrow\rangle.$$

$$\sigma_z|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle. \qquad \sigma_z|\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle.$$

$$\sigma_{1x}\sigma_{2x}|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 = |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2.$$

$$\sigma_{1y}\sigma_{2y}|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 = |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2.$$

$$S^2|\chi_{00}\rangle = 0. \qquad (S_{1z}+S_{2z})|\chi_{00}\rangle = 0.$$

谐振子 $\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}\hat{x}^2.$

$$[\hat{a},\hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1.$$

引入 $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}+i\hat{p}).$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}-i\hat{p}).$$

$$\hat{a}^\dagger\hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2+\hat{x}^2) - \frac{1}{2}.$$

$$H = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}.$$

对基态 $|\psi_0\rangle$ 有

$$a|\psi_0\rangle = 0. \qquad \psi_0 \sim e^{-x^2/2}.$$

$$a\psi_0 \sim \underbrace{x e^{-x^2/2} + i(-i)\frac{d}{dx}e^{-x^2/2}}_{(\hat{x}+i\hat{p})} = xe^{-x^2/2} - xe^{-x^2/2} = 0.$$

记 $|n\rangle = (a^+)^n|0\rangle$. $N = \hat{a}^+\hat{a}$.

$$a(a^+)^n|0\rangle = n(a^+)^{n-1}|0\rangle + (a^+)^n a|0\rangle = n(a^+)^{n-1}|0\rangle$$

有 $a^+a|n\rangle = n|n\rangle$. $H|n\rangle = (n+\frac{1}{2})|n\rangle$.

$$Ha|n\rangle = (n-1+\frac{1}{2})|n-1\rangle.$$

归一化后的表示

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

$[a^+, a] = 1$. 即可定义升降算子.

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle.$$

$a|0\rangle = |0\rangle$. 最低权态.

$$a|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle.$$

可观测量期待值随时演化

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

$\langle\psi|H = -i\hbar\frac{d\langle\psi|}{dt}$.

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{d\langle\psi|}{dt}A|\psi\rangle + \underline{\langle\psi|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi\rangle} + \langle\psi|A\frac{d|\psi\rangle}{dt}$$

$$\langle\psi|\frac{HA}{-i\hbar}|\psi\rangle \qquad \overline{\frac{\partial A}{\partial t}} \qquad \langle\psi|A\cdot\frac{H}{i\hbar}|\psi\rangle$$

$$= \overline{\frac{\partial A}{\partial t}} + \overline{\frac{1}{i\hbar}[A,H]}.$$

量子力学重学

目标：微观范围内的"真相"与微观客体行为的"本质"

数学描述与实验结果的结合？ ⟶ 当代：理论体系的重要性

理论体系与实验结果的结合

（基本概念，图像，数学描述，尤其动力学方程）

量子力学：认识微观世界的数学式的语言

利用已有的数学理论描述现实世界

"迫不得已"

基本物理内容与应用 数学与逻辑结构

量力在位形空间的表述 量子力学的普适架构与内容

简单量子系统的性质

思维所依赖的想象方法 ⟶ 在宏观经验中产生的图象与直观 ×

数个独立发展起来的理论的交汇点

19世纪末，只有三大力学 经典力学 热力学 电动力学 量子力学呢？

Boltzman Lorentz QED 量统

交汇点：黑体辐射

热辐射：任何一个温度不为0的物体，由于分子的热运动

都要向外辐射带有能量的电磁波

黑体：吸收比为1的物体，无反射

辐射性质具有很强的普适性

Wen 发现热力学概念与方法尤其熵可用于对电磁场的研究？

3. On the Entropy of the Radiation

entrophy of radiation

- consider "black-body radiation" basing upon experience

In the case of "black-body radiation", ρ is such a function of v or that the entropy is a maximum for a given energy,

$$\delta \int_0^\infty \phi(\rho, v)\, dv = 0, \qquad \text{if} \qquad \delta \int_0^\infty \rho\, dv = 0.$$

If the temperature of a black-body radiation in a volume $v = 1$ increases by dT, we have

$$dS = \int_{v=0}^{v=\infty} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} d\rho\, dv. \quad = \frac{1}{T} dE.$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \phi}{\partial \rho} = \frac{1}{T} * \quad \text{black-body radiation law}}$$

4. Limiting Law for the Entropy of Monochromatic Radiation for Low Radiation Density

- Entropy of Radiation

$$\boxed{\begin{gathered}\frac{\partial \phi}{\partial \rho} = \frac{1}{T} * \\ \rho = \alpha v^3 e^{-\beta v/T}\end{gathered}}$$

Radiation of energy E with a frequency between v and $v+dv$. The entropy of this radiation is

$$S = v\phi(\rho, v)\, dv = -\frac{E}{\beta v}\left[\ln \frac{E}{v\alpha v^3\, dv} - 1\right].$$

denote the entropy of the radiation by S_0 if it occupies a volume v_0, we get

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \ln \frac{v}{v_0}.$$

Entropy of a monochromatic radiation of sufficiently small density varies with volume has the same rules as the entropy of a perfect gas or of a dilute solution