5. 数学工具：

一、概述：

薛定谔方程：线性方程.

线性算子. 波函数 $\in$ 希尔伯特空间.

狄拉克：左矢. 右矢.

薛定谔：波动力学. 连续基

海森堡：矩阵力学. 离散基.

二、希尔伯特空间.波函数：

1、线性空间：

两组元素：
- 向量：ψ、ϕ、χ…
- 标量：$a.b.c$…

两个规则：向量加法.标量乘法.

(1) 加法规则：

① ψ、$\phi \in H$. 则 $\psi+\phi \in H$.

② 交换律：$\phi+\psi = \psi+\phi$

③ 结合律：$(\psi+\phi)+\chi = \psi+(\phi+\chi)$

④ 零向量：$0+\psi = \psi+0 = \psi$

⑤ 对称(或相反)的向量：$\psi+(-\psi)=0$.

(2) 乘法规则：

① 标量与向量相乘：得到另一个向量.

$\psi.\phi \in H$. $a.b \in Q$. $\Rightarrow a\psi+b\phi \in H$.

② 分配律：$a(\psi+\phi)= a\psi+a\phi$. $(a+b)\psi = a\psi+b\psi$.

③ 结合律. $a(b\psi) = (ab)\psi$

④ 对向量,存在 标量 I、零标量 0.

$I\psi = \psi I = \psi$. $0\psi = \psi 0 = 0$.

2. 希尔伯特空间：

H 由 $a.b.c$ … $\psi.\phi.\chi$…组成.

① $\mathcal{H}$是线性空间.

② 定义了厄格正的标量积:

$(\psi, \phi) \rightarrow$ 复数.

$(\psi, \phi) = \psi^* \phi$. $(\phi, \psi) = \phi^* \psi$.

性质: 1) $(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$.

2) $(\phi, a\psi_1 + b\psi_2) = (\phi, a\psi_1) + (\phi, b\psi_2)$

$= a(\phi, \psi_1) + b(\phi, \psi_2)$

3) $(\psi, \psi) = \|\psi\|^2 \geq 0$ (正实数) ($\psi = 0$ 时取等)

③ $\mathcal{H}$是可分的:

$\exists$一个柯西序列 $\psi_n \in \mathcal{H}$.

因此 $\forall \psi \in \mathcal{H}$. $\varepsilon > 0$. $\exists$至少一个ψ_n:

$\|\psi - \psi_n\| < \varepsilon$.

④ $\mathcal{H}$是完备的:

每个柯西序列 $\psi_n \in \mathcal{H}$ 收敛到$\mathcal{H}$中的一个元素.

$\forall \psi_n$. $\lim\limits_{n,m \to \infty} \|\psi_n - \psi_m\| = 0$.

唯一、有限 $\psi \in \mathcal{H}$.

$\lim\limits_{n \to \infty} \|\psi - \psi_n\| = 0$

注: 标量积: (ϕ, ψ). $\psi \in \mathcal{H}$. $\phi \in \mathcal{H}_d$.

$\mathcal{H}$、$\mathcal{H}_d$ 的区别在于: $\mathcal{H}$的对偶空间.

标量积不可交换. $(\psi, \phi) \neq (\phi, \psi)$

$\rightarrow$ 每个向量空间都可与其对偶空间关联.

3. 向量空间的维数、基:

1) 线性无关:

非零向量 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_N$ 线性无关:

$\Longleftrightarrow$ $\sum\limits_{i=1}^{N} a_i \phi_i = 0$ 仅在 $a_i = 0$ 时成立,

扫描全能王 创建

线性相关：若 a_i 不全为0.

则 $\exists \phi_n$, $\phi_n = \sum_{i=1}^{n-1} a_i \phi_i + \sum_{i=n+1}^{N} a_i \phi_i$

则 $\{\phi_i\}$ 线性相关.

维数：由该空间能具有的线性无关向量的最大数目给出.

N 维空间中，线性独立的向量最大数量为 N.

$\forall \psi$，$\psi = \sum_{i=1}^{N} a_i \phi_i$（线性组合）

基：$\{\phi_i\}$ 线性独立，基向量.

正交基：$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}$.

在 ϕ_i 上的分量 a_i.　$a_i = (\phi_i, \psi)$（标量积）

$\mathcal{H}$ 线性空间示例：

① 有限（离散）向量集：

三维欧氏向量空间：$\vec{i}$. $\vec{j}$. $\vec{k}$ 线性无关

$\vec{A} = a_1\vec{i} + a_2\vec{j} + a_3\vec{k}$

$a_1 = \vec{i}\cdot\vec{A}$　$a_2 = \vec{j}\cdot\vec{A}$ ...

欧氏空间中 标量积是实数 → 对称.

范数：$\|\vec{A}\| = A$.

如果 $a_1\vec{i} + a_2\vec{j} + a_3\vec{k} = \vec{0}$. 则 $a_1 = a_2 = a_3 = 0$.

② 无限（连续）向量集.

整个复函数的空间：$\psi(x)$. 维数是无限的，有无限多线性独立的基向量.

例题1：判断是否线性相关：① $f(x)$. $g(x)$. $h(x)$,

$a_1 f(x) + a_2 g(x) + a_3 h(x) = 0$

只有 $a_1 = a_2 = a_3$ 时成立. → 线性无关.

② 欧氏空间中. $\vec{A}$、$\vec{B}$、$\vec{C}$（给定坐标）

$a_1\vec{A} + a_2\vec{B} + a_3\vec{C} = 0$ 只有 $a_1 = a_2 = a_3 = 0$ 成立.

关平方可积函数：波函数：

函数空间中，标量积：

$$(\psi, \phi) = \int \psi^*(x)\phi(x)dx. \quad (*)$$

若该积分发散，则标量积不存在.

若希望函数空间具有标量积 → 选择 (ψ,ϕ) 有限的函数.

$\psi(x)$ 本身：

$$(\psi,\psi) = \int |\psi(x)|^2 dx. \quad 有限.$$

平方可积函数空间具有H空间的性质：

① 其线性组合平方可积.

② 标量积 (*) 给出. → H空间.

维数是无限的 → 每个波函数都可用无穷多线性无关的函数展开.

举例：波函数：$\psi(\vec{r}, t)$

$|\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r$ 概率.

$$\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\psi(\vec{r},t)|^2 = 1.$$

→ 平方可积. ✓

可归一. ✓

任何非平方可积的波函数无物理意义.

三、狄拉克符号：

系统的物理状态 → H空间中的向量表示.

→ 状态向量 ⟶ 函数展开 → 用不同的基表示.

1.右矢：$|\psi\rangle$. 左矢：$\langle\psi|$ 对偶空间)

标量积：$(\phi,\psi) \to \langle\phi|\psi\rangle$.

注：

坐标表示. $\langle\phi|\psi\rangle = \int \phi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d^3r.$

三维动量：动量表示：$\psi(\vec{p})$ $\psi(\vec{p},t)$.

2. 特性：

① $|\psi\rangle \longleftrightarrow \langle\psi|$.

$a|\psi\rangle + b|\psi\rangle \longleftrightarrow a^*\langle\psi| + b^*\langle\psi|$. （a、b为复数）

$|a\psi\rangle = a|\psi\rangle$.

$\langle a\psi| = a^*\langle\psi|$

② $\langle\phi|\psi\rangle \neq \langle\psi|\phi\rangle$

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

证明：$\langle\phi|\psi\rangle^* = \left(\int \phi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d^3r\right)^*$

$= \int \psi^*(\vec{r},t)\phi(\vec{r},t)d^3r$.

$= \langle\psi|\phi\rangle$. ✓

（若 $|\psi\rangle$. $|\phi\rangle$ 均由实数组成时.

$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle$.）

$\langle\psi|a_1\psi_1 + a_2\psi_2\rangle = a_1\langle\psi|\psi_1\rangle + a_2\langle\psi|\psi_2\rangle$.

$\langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2|\psi\rangle = a_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + a_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle$.

$\langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2|b_1\psi_1 + b_2\psi_2\rangle$

$= a_1^*b_1\langle\phi_1|\psi_1\rangle + a_1^*b_2\langle\phi_1|\psi_2\rangle + a_2^*b_1\langle\phi_2|\psi_1\rangle + a_2^*b_2\langle\phi_2|\psi_2\rangle$

③ 范数是正实数：

（除非 $|\psi\rangle = 0$）. 归一化：$\langle\psi|\psi\rangle = 1$

④ ~~Swar~~ Schwarz 不等式：

$|\psi\rangle$. $|\phi\rangle$. $\in \mathcal{H}$. $|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \leq \langle\psi|\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle$.

取等：$|\psi\rangle = \alpha|\phi\rangle$（线性相关）

（类比：$|\vec{A}\cdot\vec{B}|^2 \leq |\vec{A}|^2|\vec{B}|^2$

⑤ 三角形不等式：

$\sqrt{\langle\psi+\phi|\psi+\phi\rangle} \leq \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} + \sqrt{\langle\phi|\phi\rangle}$

取等：$|\psi\rangle = \alpha|\phi\rangle$.

（类比：$|\vec{A}+\vec{B}| \leq |\vec{A}| + |\vec{B}|$）

⑥ 正交基：$\langle\psi|\phi\rangle=0$.

标准正交基：$\langle\psi|\phi\rangle=0$　$\langle\psi|\psi\rangle=1$　$\langle\phi|\phi\rangle=1$.

⑦ 不允许的运算：$|\psi\rangle|\phi\rangle$.　$\langle\psi|\langle\phi|$ (同一空间) (两个列矩阵不能相乘)

若 $|\psi\rangle$、$|\phi\rangle\in$ 不同的空间.

(eg. $|\psi\rangle\in$ 自旋空间. $|\phi\rangle\to$ 角动量空间) 轨道

$|\psi\rangle|\phi\rangle \to |\psi\rangle\otimes|\phi\rangle$ 张量积. ✓

标量积的物理意义：

$\langle\phi|\psi\rangle$：① $|\psi\rangle$ 在 $|\phi\rangle$ 上的投影.

② 归一化情况下，表示 $|\psi\rangle$ 在执行测量后变为 $|\phi\rangle$ 的概率幅.

Exercise 2.1　$|\psi\rangle = i|\phi_1\rangle+3i|\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle$.

$|\chi\rangle = |\phi_1\rangle - i|\phi_2\rangle + 5i|\phi_3\rangle$

(a) $\langle\psi|\psi\rangle = (-i\langle\phi_1| -3i\langle\phi_2| - \langle\phi_3|)(i|\phi_1\rangle+3i|\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle)$

$= \langle\phi_1|\phi_1\rangle + 9\langle\phi_2|\phi_2\rangle + \langle\phi_3|\phi_3\rangle$

$=10$.

$\langle\chi|\chi\rangle = 27$

$\langle\psi|\chi\rangle = -3-6i$　$\langle\chi|\psi\rangle = 6i+3$

$|\psi+\chi\rangle = (i+1)|\phi_1\rangle + 2i|\phi_2\rangle + (5i-1)|\phi_3\rangle$

$\langle\psi+\chi|\psi+\chi\rangle = 32$

(b). $|\psi\rangle\langle\chi| = i|\phi_1\rangle\langle\phi_1| + |\phi_1\rangle\langle\phi_2| + \cdots$ $\begin{pmatrix} i & 1 & -5 \\ 3i & +3 & -15 \\ -1 & i & -5i \end{pmatrix}$

$|\chi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} i & 3i & -1 \\ 1 & 3 & i \\ -5 & -15 & -5i \end{pmatrix}$ 转置

(c).

Exercise 2.2.

$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + 4i|\phi_2\rangle + 5|\phi_3\rangle$. $|\psi_2\rangle = b|\phi_1\rangle + 4|\phi_2\rangle - 3i|\phi_3\rangle$

$|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ 正交: $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$

$$b - 16i - 15i = 0 \Rightarrow b = 31i.$$

Exercise 2.3. $|\psi\rangle = i|\phi_1\rangle + 3i|\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle$ $|\chi\rangle = |\phi_1\rangle - i|\phi_2\rangle + 5i|\phi_3\rangle$

(a) 三角形不等式:

$|\psi+\chi\rangle = (i+1)|\phi_1\rangle + 2i|\phi_2\rangle + (5i-1)|\phi_3\rangle$

$\sqrt{\langle\psi+\chi|\chi+\psi\rangle} = \sqrt{32} = 4\sqrt{2}$

$\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} = \sqrt{11}$. $4\sqrt{2} < \sqrt{11} + 3\sqrt{3}$ ✓

$\sqrt{\langle\chi|\chi\rangle} = 3\sqrt{3}$.

(b) Schwarz 不等式:

$\langle\psi|\chi\rangle = -3-6i$ $\|\langle\psi|\chi\rangle\|^2 = 45$.

$\langle\psi|\psi\rangle = 11$. $\langle\chi|\chi\rangle = 27$. $\|\langle\psi|\chi\rangle\|^2 < \langle\psi|\psi\rangle\langle\chi|\chi\rangle$ ✓

Exercise 2.4.

$|\psi_1\rangle = \alpha|\phi_1\rangle + 5|\phi_2\rangle$ $|\psi_2\rangle = 3\alpha|\phi_1\rangle - 4|\phi_2\rangle$

$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$ $3\alpha^*\alpha - 20 = 0$.

$\cancel{|\alpha| = \frac{20}{3}}$ $\|\alpha\|^2 = \frac{20}{3}$ (一个圆上)

Exercise 2.5.

$|\psi\rangle = |\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle$ $|\chi\rangle = |\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle$ ($|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$ 不正交)

(a) 求证: $\langle\psi|\psi\rangle + \langle\chi|\chi\rangle = 2\langle\phi_1|\phi_1\rangle + 2\langle\phi_2|\phi_2\rangle$

左边: $\langle\psi|\psi\rangle = \langle\phi_1|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\phi_2\rangle + \langle\phi_1|\phi_2\rangle + \langle\phi_2|\phi_1\rangle$

$\langle\chi|\chi\rangle = \langle\phi_1|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\phi_2\rangle - \langle\phi_1|\phi_2\rangle - \langle\phi_2|\phi_1\rangle$

$\langle\psi|\psi\rangle + \langle\chi|\chi\rangle = 2\langle\phi_1|\phi_1\rangle + 2\langle\phi_2|\phi_2\rangle$ = 右边

(b) 求证: $\langle\psi|\psi\rangle - \langle\chi|\chi\rangle = 2\langle\phi_1|\phi_2\rangle + 2\langle\phi_2|\phi_1\rangle$

同理.

四. 算符:

1. 定义: 作用在 $|\psi\rangle$ 或 $\langle\phi|$ 上, $\to |\psi'\rangle$. $\langle\phi'|$

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

$$\langle\phi|\hat{A} = \langle\phi'|$$

类似地作用在波函数: $\hat{A}\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r})$

$$\phi(\vec{r})\hat{A} = \phi'(\vec{r})$$

常见的算符:

① $\hat{I}$: $\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle$

② $\vec{\nabla}$: $\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) = \frac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial z}\vec{k}$

③ $\vec{p}$: $\vec{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{r})$

④. ∇^2: $\nabla^2\psi(\vec{r}) = \partial^2\psi(\vec{r})/\partial x^2 + \partial^2\psi(\vec{r})/\partial y^2 + \partial^2\psi(\vec{r})/\partial z^2$

⑤ $\hat{p}$: $\hat{p}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$

对称算符: $\hat{p}f(x,y,z) = f(-x,-y,-z)$

$$\hat{p}^2 = \hat{I}$$

$\hat{p}$ 的本征值是 ± 1.

本征函数 f_i $\hat{p}f_i(x,y,z) = \pm f_i(x,y,z)$

若 $\hat{p}$ 的本征值为1. 则 $f_i(-x,-y,-z) = f_i(x,y,z)$

若 $\hat{p}$ 的本… -1. $f_i(-x,-y,-z) = -f_i(x,y,z)$

$\hat{p}$ 和 $\hat{H}$ 具有对易关系: $(\hat{H}\psi = E\psi)$, $(\hat{H} = \hat{T} + \hat{V})$

当 $[\hat{p},\hat{H}] = 0$ 时, $\hat{H}$ 的本征函数(定态波函数) ψ_i 便可被选做 $\hat{p}$ 的本征函数.

对于单粒子体系: $[\hat{H},\hat{p}] = [\underset{\downarrow\text{动能}}{\hat{T}},\hat{p}] + [\underset{\downarrow\text{势能}}{\hat{V}},\hat{p}]$

对易: $FG - GF = 0$

(G. F 为两个算符.

记作 $[F,G]$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2},\hat{p}\right] - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2},\hat{p}\right] - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2},\hat{p}\right] + [\hat{V},\hat{p}]$$

$$\hat{p}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x,y,z)\right] = \frac{\partial}{\partial(-x)}\frac{\partial}{\partial(-x)}\varphi(-x,-y,-z)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(-x,-y,-z)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2}\hat{p}\,\varphi(x,y,z)$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2},\hat{p}\right] = 0$$

$\hat{\pi}$

同理对 y.z 成立.

则 $[\hat{H},\hat{p}]=[\hat{T},\hat{H}]+[\hat{V},\hat{p}]$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial x^2},\hat{H}]-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial y^2},\hat{H}]-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial z^2},\hat{H}]$$

$$+[\hat{V},\hat{p}]=[\hat{V},\hat{p}]$$

$$\Rightarrow [\hat{V},\hat{p}]=[\hat{H},\hat{p}]$$

$$\hat{p}[V(x,y,z)\varphi(x,y,z)]=V(-x,-y,-z)\varphi(-x,-y,-z)$$

若 V 是偶函数, 则

$$\hat{p}[V(x,y,z)\varphi(x,y,z)]=V(x,y,z)\varphi(-x,-y,-z)$$

$$=V(x,y,z)\hat{p}\varphi(x,y,z)$$

$\therefore [\hat{p},\hat{H}]=0$. 可对易.

推广到 n 粒子情况:

n粒子体系:

$$\hat{p}f(x_1,y_1,z_1,\cdots x_n,y_n,z_n)=f(-x_1,-y_1,-z_1,\cdots,-x_n,-y_n,-z_n)$$

当V是3n个坐标的偶函数时,

$$V(x_1,y_1,z_1,\cdots,x_n,y_n,z_n)=V(-x_1,-y_1,-z_1,\cdots,-x_n,-y_n,-z_n)$$

此时 $[\hat{p},\hat{H}]=0$.

$\Rightarrow$ 因此可以选择 φ_i 使 φ_i 不是奇函数就是偶函数,

一个函数为奇/偶函数时,有一定的宇称.

总结: 如果势能是偶函数, 则 $[\hat{H},\hat{p}]=0$.

$\Rightarrow$ 可以选 $\hat{H}$. $\hat{p}$ 的共同本征态作为本征态组. 简化问题.

而宇称算符的本征态只有两个: 奇宇称态、偶宇称态.

$\rightarrow$ 本征态组要么是奇宇称 要么是偶宇称.

注: 若只选择奇宇称态作为本征态组. 这个本征态往往是不完备的.

所以多数情况下不能只选一种宇称.

结论：若 $\hat{\Pi}$ 与 $\hat{H}$ 的本征态无简并，则这些本征态一定有宇称.

$\langle E|[\hat{p},\hat{H}]|E'\rangle=0$.

$\rightarrow$ ~~(左)~~ $\langle E|\hat{p}\hat{H}|E'\rangle-\langle E|\hat{H}\hat{p}|E'\rangle=E'\langle E|\hat{p}|E'\rangle-E\langle E|\hat{p}|E'\rangle$

$(E-E')\langle E|\hat{p}|E'\rangle=0$.

$\rightarrow$ 宇称算符在能量表象下是分块对角的.

若无简并，则分块对角就是对角

因此本征态一定有宇称.

氢原子：有简并：一个能量可能对应不同的角动量.

$\rightarrow$ 能量本征态不一定有宇称.

人为选取有宇称的态 $|nlm\rangle$ 作为基.