

## QM 复习总结

### 一、QM 起源（推导不要求）

#### 1. 黑体辐射：

特点：1. 完全吸收所有入射的电磁辐射，无论辐射的波长如何。2. 热平衡时会特点发射辐射，且取决于黑体温度，与材料无关。

#### 2. 维恩定律：

黑体辐射的频谱分布随温度的变化情况。 $\lambda_{max}$ 为辐射强度最大的波长。

该定律表明，温度越高，黑体辐射的峰值波长越短，黑体辐射的光谱向短波方向移动。

$$\lambda_{max}T = b$$

#### 3. Stefan-Boltzmann law:

黑体单位面积的总辐射功率与其绝对温度的四次方成正比关系。

该定律表明，黑体的总辐射功率随着温度的升高而急剧增加。

$$P = \sigma T^4$$

#### 4. 光电效应：

当光照射到金属或其他物质表面时，表面电子吸收光能被释放出来的现象。

特点：1. 临界频率，2. 验证了光的粒子性

验证光的粒子性：还有 Compton 散射效应

验证光的波动性：干涉、衍射

#### 5. 波尔的定态假设：

（1 定态轨道假设：电子只在离散的轨道上绕行，轨道对应量子化的能量状态。电子在这些轨道上运动但不发射电磁辐射，称为“定态”。

（2 能量跃迁假设：电子从一个定态跃迁到另一个定态时，原子吸收或发射光子，其能量等于两个定态的能量差。

#### 6. 索末菲量子化条件：

$p$ 为电子动量， $q$ 为轨道半径。

$$\oint pdq = nh, n = 1, 2, 3, \dots$$

1-5 题：

从经典和量子化两个方向入手进行推导  $r$  和  $v$  的表达，进而代回  $E_n$  表达，计算  $\Delta E$ ，在  $n$  较大的条件下进行省略高阶项，发现经典和量子化下  $\Delta E$  相同。

1-6 题：

将势阱宽度条件带入索末菲条件，得到  $p$  量子化表达，代入  $E_n$  和  $\lambda$ 。

7. 德布罗意:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

记忆  $h \approx 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

通过德布罗意关系和普朗克常数  $h$  计算电子波长, 给出  $E(\text{eV})$  需要转化为  $J(1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J})$

电子的波动性和粒子性在量子化和经典的条件下的区别和联系:

粒子性: 有无确定的轨迹 (量子化下是概率)

波动性: 是概率与“传播”; 都能干涉 (都具有相干叠加性)

二、波函数与薛定谔方程

1. 波函数的含义:

$\psi(\vec{r}, t)$  表示物体在  $t$  时刻,  $\vec{r}$  处状态的波函数。为复数 (不可测量)

$|\psi(\vec{r}, t)|^2$  表示物体在  $\vec{r}$  处出现的概率密度。有物理意义

2-1 题:

注意用概率密度的形式 (平方) 来计算概率, 以及计算期望值时的表达式

2. 算符  $\vec{r}, \vec{p}, \hat{H}$ :

如果是  $\vec{r}$  或者  $f(\vec{r})$  形式, 可以直接套用期望公式。

如果是  $\vec{p}$ , 虽然可以从  $\hbar \vec{k} \psi = -i\hbar \nabla \psi$  得到  $\vec{p} = -i\hbar \nabla$ , 但在证明中不能直接得到, 而是通过  $\psi = \sum_k a_k \psi_k$  展开形式得到  $\langle p \rangle = \sum_k a_k^* (\hbar \vec{k}) a_k$ , 进而推导得出类似  $f(\vec{r})$  形式的期望式子, 则可以得到在  $\psi$  形式下直接获得的  $\vec{p} = -i\hbar \nabla$  算符形式。

原因是直接得到的式子源于  $\psi$  是较为简单的形式 (如只含单调的波矢  $\vec{k}$ )。也就是说对于含单调波矢  $\vec{k}$  的基矢  $\psi_k$  我们通常有  $\hbar \vec{k} \psi_k = -i\hbar \nabla \psi_k$ , 但对于复杂 (一般) 的  $\psi$  则不一定存在这种形式。

$\hat{H} = i\hbar \frac{d}{dt}$  源于含时薛定谔方程。要注意的是  $\hat{H}$  不一定与  $E$  或者  $T$  等价 (情况可以参考

经典力学中的详细解释)。  $T = \frac{p^2}{2m}$  可得到  $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  算符形式, 但  $V$  形态各异, 需要结合具体问题分析 (一般是  $f(\vec{r})$  的形式, 所以求期望可以直接套用公式),  $E = T +$

$$V = \frac{p^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)。$$

$$\hat{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \nabla。$$

2-2 题:

记忆高斯积分以及变型 (分部积分公式), 记忆薛定谔方程形式 (一般一维  $x$  就够了)。

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

2-3 题:

写出两个薛定谔方程（一维即可），注意复共轭需要多取负号。最后积分时技巧性操作提出导函数，利用全导数积分和束缚态条件得到结果。

2-4 题:

注意当只通过  $t = 0$  得到的  $\langle x \rangle$  不能直接由  $\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt}$  得到，只能使用  $\langle p \rangle$  定义式得到。

3. 对易关系:

$$[A, B] = [A, B]_- = AB - BA$$

2-5 题:

若有  $[q, p] = i\hbar$  则需要知道  $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ ，多考虑对易关系的转换。

2-6 题:

一种新定义的运算形式:  $[A, B]_+ = AB + BA$

2-7 题:

重点在于一个递推得到的结论:  $[p, x^m] = -mi\hbar x^{m-1}$  和  $[x, p^n] = ni\hbar p^{n-1}$  然后应用在“整函数”。

4. 几率流密度:

直接在薛定谔方程和其共轭式同时分别左乘  $\psi^*$  和  $\psi$ ，然后两式相加，变形整合后就能得到。

$$J = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

5.  $\frac{\partial}{\partial x}$  和  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  的厄米性（虽然提了一嘴，但是我觉得考察的概率不大，大概11.4514%）:

$\frac{\partial}{\partial x}$  是反厄米:  $\frac{\partial}{\partial x} = -\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger$ ，通过微分（导函数）的定义式和  $n$  项差分得到  $n$  个微分式子（间隔  $1, 2, \dots, n$  个  $\Delta x$ ），通过矩阵的方式整合起来，发现变换矩阵是一个三角反对称矩阵，求共轭转置（厄米）后发现与原来只差一个负号，于是反厄米。

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  是厄米:  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)^\dagger$ ，通过厄米的积分定义， $\langle u, \frac{\partial^2}{\partial x^2} v \rangle$ ，正向使用一次分布积分，

然后利用  $\frac{\partial}{\partial x}$  反厄米（即交换次序后只变正负号即可）变换一次，再反向一次分布积

分即可得到  $\langle u, \frac{\partial^2}{\partial x^2} v \rangle = \langle \frac{\partial^2}{\partial x^2} u, v \rangle$ ，符合厄米的定义。

三、定态薛定谔方程（记忆即可）

定态波函数形式:

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

#### 四、谐振子(唏嘘不已) (不考自由粒子)

##### 1. 升降算符 $a$ 和 $a^\dagger$ :

其实不是很好记忆:  $a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{ip}{m\omega}\right)$ 和 $a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{ip}{m\omega}\right)$

因为还有 $x$ 和 $p$ 的表达:  $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger)$ 和 $p = i\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}(a - a^\dagger)$

一般我们要把 $\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = C$ 作为一个代换(仅仅为了方便, 因为 $x$ 的表达更频繁使用)

简单解释一下:  $|n\rangle$ 这个东西就只是表示对应量子态的能级而已

首先我们有 $\hat{H}\psi = E\psi$ 这个东西, 就是指 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ , 相当于是说用 $\hat{H}$ (哈密顿算符)作用在第 $n$ 能级上等价于去获得第 $n$ 能级的能量。

根据 $a$ 和 $a^\dagger$ 的定义, 我们把 $\hat{H}$ 转化成了用 $a$ 和 $a^\dagger$ 表达的形式, 即 $\hat{H} = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$ ,

所以说有 $\hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})\psi = E\psi$ , 然后根据一个重要断言(在我看来就是猜测的):

$\hat{H}(a^\dagger\psi) = (E + \hbar\omega)(a^\dagger\psi)$ , 可以将 $\hat{H} = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$ 代入左侧, 然后发现把 $a^\dagger$ 提出

到左侧后, 括号中剩下的部分可以运用 $[a, a^\dagger] = 1$ 转换一下, 会多出一个1(括号外就是 $\hbar\omega$ ), 所以啥意思呢, 就是把 $E$ 变成了 $E + \hbar\omega$ , 于是你就知道了为什么 $a^\dagger$ 叫升算符了, 因为它把 $\psi$ 能级的能量算子 $E$ 变成了 $E + \hbar\omega$ (高一个能级), 同时对应的 $\psi$ 能级变成了 $a^\dagger\psi$ , 这是什么? 就是相当于 $a^\dagger|n\rangle$ , 例如 $\psi_0 = |0\rangle$ ,  $a^\dagger|0\rangle = a^\dagger\psi_0 = \psi_1 = |1\rangle$ , 相应的 $a$ 就是降算符, 只是说有个最低限制即 $a|0\rangle = 0$ , 因为最低就是0态了。

有意思的一点是: 我们有 $\hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})\psi = E\psi$ , 但我们特别地研究 $\psi_0$ 态, 即

$\hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})\psi_0 = E\psi_0$ , 不要忘了我们有 $a|0\rangle = 0$ 即 $a\psi_0 = 0$ , 于是左侧只剩下

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ , 于是我们有 $\frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0 = E\psi_0$ 。CrazyShit!!! 我们得出了 $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , 这就是谐振子的基态能量。我们想起来 $E + \hbar\omega$ 表示的是高一个能级, 依次递推有

$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ , 这样一来我们就可以直接得到 $|n\rangle$ 态的能量了, 即 $E_n|n\rangle$ 。

回顾一下这一切, 居然是从一个简单的“量子化”谐振子系统中分析出来的, 难道这一切真的不是谎言吗? 唏嘘不已。

##### 2. 势阱中的边界条件:

实际就是对计算得到的能级式取一个 $n$ 的奇偶性条件。

##### 3. $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ 和 $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ :

利用粒子数算符 $\hat{N} = a^\dagger a$ ,  $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ , 假设 $a^\dagger|n\rangle = c_n|n+1\rangle$ , 利用 $[a, a^\dagger] = 1$ 转换 $\hat{N} = a^\dagger a$ , 再利用厄米共轭式 $\langle n|a = \langle n+1|c_n^*$ , 构造出 $\langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle n|1 + a^\dagger a|n\rangle$ , 于是计算得到 $c_n = \sqrt{n+1}$ 。同理设 $a|n\rangle = d_n|n-1\rangle$ , 得到 $d_n = \sqrt{n}$ 。

至于 $[a, a^\dagger] = 1$ 的证明, 直接把表达式代入计算即可, 会利用到 $[x, p] = i\hbar$ 。

##### 4. 一维散射问题: (不考计算)

量子隧穿效应是 像电子等微观粒子能够穿入或穿越位势垒的量子行为，尽管位势垒的高度大于粒子的总能量。

投射系数是 入射粒子中能透射的粒子所占比例 数学表达是透射波振幅平方与入射波振幅平方的比值

反射系数是 入射粒子中被反射的粒子所占比例 数学表达是反射波振幅平方与入射波振幅平方的比值

## 五、表象和共同本征态：

### 1. 基、空间（看看题就懂了）

### 2. 共同本征态：

先随便了解一些概念： $[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \dots$ （轮换）

$[L^2, L_x] = 0, \dots$ （轮换），所以 $L^2$ 和各分量是相容的，我们期望找到 $L^2$ 和 $L_z$ 的共同本征态：

假设一套阶梯算符（类似 $a, a^\dagger$ ）， $L_\pm \equiv L_x \pm iL_y$ ，

我们接下来有两个重要结果：设 $L^2 f = \lambda f$ ， $L_z f = \mu f$

1)  $L^2(L_\pm f) = \lambda(L_\pm f)$ ，由 $[L^2, L_\pm] = 0$ 证明得到。这是什么意思呢，就是我们对某个确定的态 $f$ 进行升降变换为其他态（高或低）后，发现都在同一个本征值 $\lambda$ 下，也就是说升降态 $f$ 后，这种变换不会脱离当前总角动量的体系。

2)  $L_z(L_\pm f) = (\mu \pm \hbar)(L_\pm f)$ ，由 $[L_z, L_\pm] = \pm L_\pm$ 证明得到。这个意义更直观，就是将确定的态 $f$ 进行升降变换后， $L_z$ 角动量相应升降一个 $\hbar$ 。

我们考虑应该有一个最高的态 $f_{top}$ ，设其 $L_z$ 对应的本征值是 $\hbar l$ （这里直接设为 $l$ ，只是为了直观而已，把 $l$ 理解为一个跟 $\lambda$ 相关的常数即可）。

我们计算 $L^2(f_{top}) = \hbar^2 l(l+1)f_{top}$ ，这是什么意思呢，就是指最高态 $f_{top}$ 对应总角动量的本征值是 $\hbar^2 l(l+1)$ 这样一个常数，并且这个这个常数显然只跟 $l$ 值相关。我们可以试想用 $L_\pm$ 作用在 $f_{top}$ （当然显然只能用 $L_-$ ）后， $L_z$ 对应的本征值显然会改变（降低一个 $\hbar$ ），但是对应的 $L^2$ 的本征值全然不改变，因为只和 $l$ 这个常数相关。这一点与上述的第一个重要结果息息相关，意味着 $L_\pm$ 升降算符不会将态 $L_\pm f$ 脱离当前的总角动量体系。

相应我们可以求最低态 $f_{bottom}$ 对应的最低本征值，

$$L_- f_{bottom} = 0, L^2(f_{bottom}) = \hbar^2 \tilde{l}(\tilde{l}-1)f_{bottom}$$

而据我们回忆，不管是最高态 $f_{top}$ 还是最低态 $f_{bottom}$ ，亦或是其间任一态 $f$ （不脱离体系，即可以通过升降算符 $L_\pm$ 得到），我们对应 $L^2$ 的本征值都不会变，所以自然得到： $\hbar^2 l(l+1) = \hbar^2 \tilde{l}(\tilde{l}-1)$ ，并且我们知道 $l > \tilde{l}$ ，得到 $\tilde{l} = -l$ 。

那么我们就能够通过 $l$ 这个既与总角动量相关，又与 $L_z$ 的最大最小态对应的本征值相关的常数，直接规范一下在这个体系中所有态对应 $L_z$ 的本征值。对于 $L_z$ ，由于每次通过升降得到的态只是改变1个 $\hbar$ ，自然我们定义其本征值为 $m\hbar$ ，其中 $m$ 是整数，所以有 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ ，同时我们要注意，通过 $N$ （整数个）升算符后，可以从最低态 $f_{bottom}$ 到达最高态 $f_{top}$ ，所以 $l = -l + N$ ，所以 $l = N/2$ ，意味着

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \text{至此我们得到了 } l \text{ 和 } m \text{ 的取值。}$$

我们讨论完了本征值，而对应的本征函数是什么呢，其实就是球谐函数 $Y_l^m$

### 3. 求解共同本征态问题或者可以称作求力学量的矩阵表示以及本征值问题：

(看题即可, 就是使用 $L_{\pm}$ 表示出 $L_x$ 或者 $L_y$ , 进而计算矩阵元, 构造出的矩阵求本征值和本征函数的问题)。

## 六、零零碎碎

1. 哈密顿矩阵的含时演化 (即根据已知哈密顿矩阵形式和初态, 求 $t$ 时刻的态):

6-2 题:

我们知道随时演化的波函数 $\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\psi(0)$ , 哈密顿矩阵形式复杂, 难以给出解析式, 但是如果矩阵形式是对角阵, 那么就能进一步简化 (下面会解释为什么)。首先需要引入一个基础概念: 对可对角化的哈密顿矩阵 $H$ 进行本征分解,  $H = V\Lambda V^{-1}$ , 这样一来 $\Lambda$ 表示的是一个由本征值构成的对角阵, 可以在指数函数作用下进一步简化。对于 $V$ 表示的是所有本征值的本征矢矩阵, 它一般而言不是对角阵, 但是由于指数函数

$$e^{V\Lambda V^{-1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(V\Lambda V^{-1})^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V\Lambda^n V^{-1}}{n!} = V \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Lambda^n}{n!} \right) V^{-1} = V e^{\Lambda} V^{-1},$$

我们发现整个式子依然可以被简化。 $\psi(0)$ 可以用 $V$ 来线性表示。

所以我们整个问题简化为了解哈密顿矩阵的本征值和本征矢的问题, 再代入随时演化的波函数的简化后式子即可求解问题。

## 七、自旋:

1. 泡利矩阵: (记忆)

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

对易关系:

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, S_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \dots \text{轮换}$$

$S_x$ 和 $S_y$ 在 $S_z$ 表象下的矩阵表达:

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}, S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$$

$$S_{\pm}|s m\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}|s m \pm 1\rangle$$

直观来看例如:  $S_+\chi_- = \hbar\chi_+$ ,  $S_-\chi_+ = \hbar\chi_-$ ,  $S_+\chi_+ = S_-\chi_- = 0$  ( $l = \frac{1}{2}$ 时)

上述关系是用来递推构造 $S_+$ 和 $S_-$ ,  $|s m\rangle$ 表示 $S_z$ 的态 (本征矢)

$$\text{例如 } l = \frac{1}{2} \text{ 时, 有两个态: } |\uparrow\rangle := \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}, |\downarrow\rangle := \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

求概率 $P_{\pm}^x$ 和期望 $\langle S_x \rangle$ : 假定对象是自旋态 $\chi = A \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ ,  $\chi_a = A \cdot a$ ,  $\chi_b = A \cdot b$

$$P_{\pm}^x = |(\chi_{\pm}^x)^* \chi|; \langle S_x \rangle = \chi^* S_x \chi$$

$$P_{\pm}^y = |(\chi_{\pm}^y)^* \chi|; \langle S_y \rangle = \chi^* S_y \chi$$

$$P_{a,b}^z = |(\chi_{a,b})^* \chi_{a,b}|; \langle S_z \rangle = \chi^* S_z \chi$$

另外有个重要的知识:  $\langle S_x^2 \rangle = \langle S_y^2 \rangle = \langle S_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$

2. 赛曼效应和反常赛曼效应（了解概念）：

赛曼效应：原子在**强**磁场中，光谱分裂成**奇数条**（轨道角动量与磁场相互作用）

反常赛曼效应：原子在**弱**磁场中，光谱分裂成**偶数条**（总角动量（包含自旋-轨道耦合）与磁场相互作用）

八、全同粒子(个人认为不会考察计算)

1. 费米子玻色子表达式不一样，看书或题就清楚了（考察波函数写法，需代入形式）

2. 泡利不相容（全同粒子解释）：

对于**全同费米子**（如电子、质子、中子等），两个粒子不能占据完全相同的量子态。

九、微扰（99.99%考察**非谐振子**系统的**能量和波函数**一阶修正）

1. 公式先记忆（主要用于0.01%情况下考察谐振子系统的情况，高效获得必要分数）：

$$\begin{cases} E_k = E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum_{m \neq k} \frac{|H'_{mk}|^2}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ \psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_{m \neq k} \frac{|H'_{mk}|^2}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \end{cases}$$

由于能量的一阶修正是 $H'_{kk}$ （或者经常写作 $H'_{nn}$ ），相当于求期望，所以计算很简单。

但是注意波函数的一阶修正是 $\psi_k^{(1)} = \sum_{m \neq k} \frac{|H'_{mk}|^2}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$ ，会比较棘手。

困难题直接默写然后跳过即可（获得1分：）

2. 非谐振子系统的一阶修正（重点）：

$H'_{nn} = \langle n | H' | n \rangle$ （强烈建议记忆），其中 $H'$ 为微扰算符，一般题目会直接给出，或者

隐式给出，例如给出哈密顿算符 $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \epsilon x^4$ ，其中 $H' = \epsilon x^4$ 为微扰算符，所以题目就是要求 $\langle n | H' | n \rangle$ 。

技巧（99.99%会考察）：需要掌握 $a, a^\dagger$ 在 $x$ 表示形式下，作用在 $|n\rangle$ 上的性质。

依然用上述例子来作为示范： $H' = \epsilon x^4$ ，我们所求

$$H'_{nn} = \langle n | \epsilon x^4 | n \rangle = \epsilon C^4 \langle n | (a + a^\dagger)^4 | n \rangle$$

其中 $C$ 是我们在“四”中的常用常数定义。

接着展开四次项，运用 $[a, a^\dagger] = 1$ 多次转化，构成以 $(a^\dagger a)$ 为主元的多项式，再利用

$$\hat{N} = a^\dagger a \text{ 将 } \langle n | (a^\dagger a)^k | n \rangle = \langle n | N^k | n \rangle = N^k$$

得到 $H'_{nn}(n)$ 一阶修正式。

接下来给出一个99.99%会考察的原题：

$H' = -q\epsilon x$ ，求能量和波函数的一阶修正。

首先求能量的一阶修正， $H'_{nn} = \langle n | -q\epsilon x | n \rangle = -q\epsilon C \langle n | a + a^\dagger | n \rangle$ ，不能再使用上述例题的方式了（但有0.01%的可能会考察例题的方式），于是我们回忆到最基础的 $a, a^\dagger$ 作用在 $|n\rangle$ 上的性质，会立即得到 $H'_{nn} = 0$ ，其实从 $-q\epsilon \langle n | x | n \rangle$ ，就可以直观看出来 $\langle n | x | n \rangle = 0$ 。

接下来需要处理棘手的波函数的一阶修正，

首先我们计算其中一部分： $H'_{mn} = \langle m|H'|n \rangle$

因为涉及到矩阵表达，所以我们直接只列举上述 $H' = -q\epsilon x$ 这个例子（99.99%考察）

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= -q\epsilon C \langle m|a + a^\dagger|n \rangle = -q\epsilon C (\langle m|\sqrt{n}|n-1 \rangle + \langle m|\sqrt{n+1}|n+1 \rangle) \\ &= -q\epsilon C (\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}) \end{aligned}$$

接下来可以写出一个无限维关于 $X$ 的三对角矩阵，当然其实不必要，可以写成这样就行了。

然后我们处理分母部分： $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = \hbar\omega(n-m)$

但是我们知道 $H'_{mn}$ 是一个三对角矩阵（并且主对角线上元素为0），也就是说

$m = n-1$ 和 $m = n+1$ ，这时 $E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \hbar\omega$ ， $E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)} = -\hbar\omega$ ，直接代入得到

$$\psi_n^{(1)} = -\frac{q\epsilon}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [\sqrt{n}\psi_{n-1} - \sqrt{n+1}\psi_{n+1}]$$

#### 十、补充一些超高概率会考察的内容（含部分隐藏习题★）

##### 1. 德布罗意物质波和德布罗意关系：

物质波：指出所有具有动量的粒子（不仅仅是光子）都具有波动性，可以用波来描述其运动。这种波动性称为物质波

德布罗意关系：

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

**记忆**  $h \approx 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

##### 2. 验证厄米算符对应不同本征值时波函数的正交性：

$$A_n(\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, A_n\psi_n) = (\psi_m, A\psi_n) = (A\psi_m, \psi_n) = (A_m\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n)$$

$$A_n(\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n)$$

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

由于 $A_m \neq A_n$ ，所以 $(\psi_m, \psi_n) = 0$ 。

##### 3. 已知 $F = (x-p)^{10}$ ，求 $[x, F]$ ， $[p, F]$ ：

$$[x, (x-p)^n] = X_n$$

$$X_n = (x-p)^{n-1}[x, x-p] + [x, (x-p)^{n-1}](x-p)$$

$$= -i\hbar(x-p)^{n-1} + X_{n-1}(x-p)$$

$$= -i\hbar(x-p)^{n-1} \pm i\hbar(x-p)^{n-2}(x-p) + X_{n-2}(x-p)^2$$

$$= -2i\hbar(x-p)^{n-1} + X_{n-2}(x-p)^2$$

$$= -(n-1)i\hbar(x-p)^{n-1} + X_1(x-p)^{n-1}$$

$$X_1 = [x, x-p] = -i\hbar$$

$$X_n = -ni\hbar(x-p)^{n-1} = \frac{\partial(x-p)^n}{\partial p} = \frac{\partial F(x-p)^{n-10}}{\partial p}$$

$$[x, F] = X_{10} = \frac{\partial F}{\partial p}$$

同理，令：

$$[p, (x - p)^n] = P_n$$
$$P_n = -ni\hbar(x - p)^{n-1} = -\frac{\partial F(x - p)^{n-1}}{\partial x}$$
$$[p, F] = P_{10} = -\frac{\partial F}{\partial x}$$

4. 球谐函数 $Y_l^m$ 中的 $l$ 和 $m$ 的物理意义及取值范围：

$l$ 和 $m$ 表示量子数， $l$ 表示轨道角动量的量子数， $l = 0, 1, 2, \dots$ ，对应 $s, p, d, \dots$ 轨道。描述角动量的大小和轨道形状。

$m$ 表示 $Z$ 方向角动量分量的量子数， $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ ，通常称作**磁量子数**。决定波函数方向性和磁性。

5. 自旋耦合和能级精细结构：

指粒子的自旋角动量和轨道角动量的耦合。由于带电粒子（如电子）在原子核运动过程中受到核电荷产生的电场作用。由于相对论效应，电子运动视作磁场，而磁场与电子自旋磁矩相互作用，导致自旋轨道耦合（SOC）。

自旋轨道耦合导致的能级分裂称为能级的精细结构。