量子力学

基本实验及解释

理论参数：

- $h=6.63\times10^{-34}$焦耳.秒 $\hbar=h/2\pi=1.0545\times10^{-34}J\cdot s$
- $k_B=1.38\times10^{-23}$ 焦耳. 度 $^{-1}$
- $\alpha=\frac{1}{137}$ 精细结构常数
- $e=1.6\times10^{-19}$ 库 仑
- $\mu_e=9.10908\times10^{31}$ 千 克
- $\frac{h}{\sqrt{2\mu_e e}}\approx12.25$
- $a_0=5.3\times10^{-11}$ 米
- $H:E_{100}=-13.6\mathrm{eV}$

黑体辐射：T↑辐射的能量越强；辐射最强的波长随T↑向短波方向移动

> 黑体：能吸收全部辐射的物体

普朗克能量子假说：能量是量子化的($E=n\varepsilon$)；能量子的能量与频率存在定量关系($\varepsilon=h\nu$)；基于能量子的Planck公式与实验全波段相符

$\rho(v)dv=\frac{8\pi}{C^3}\frac{hv^3}{e^{hv/KT}-1}dv \quad \rho(\lambda,T)=\frac{c_1C^3\lambda^{-3}}{e^{\frac{c_2C}{\lambda T}}-1}$ 短波近似->维恩公式，长波近似->瑞金公式->紫外灾难

光电效应：金属中的电子吸收光能而逸出金属表面的现象；（瞬时性，临界频率，动能与频率相关，光强决定光电子数目）

爱因斯坦光量子假说：光不仅具有波动性，也具有粒子性$\begin{cases}E=h\nu\\p=h/\lambda\end{cases}$

康普顿效应：x射线通过实物发生散射时，其波长会发生改变（随散射角的增加而增加）的现象
$\Delta\lambda=\frac{2h}{m_0c}\sin^2\frac{\varphi}{2}=2\lambda_e\sin^2\frac{\varphi}{2}$

玻尔的氢原子理论：定态假设（电子在核外作圆周运动，**量子化条件**：$L=n\hbar$，定态轨道上的电子不辐射电磁波）、跃迁假设

德布罗意波：$\begin{cases}v=\frac{E}{h}\\\lambda=\frac{h}{p}\end{cases}$ **戴维逊-革末**实验证实**实物粒子具有波动性**（之后有汤姆逊电子衍射，电子双缝干涉）

原子与电磁场相互作用：

Stark效应：原子在外电场作用下谱线发生分裂的现象称为 Stark 效应（n=2分裂成3个子能级）

塞曼效应：原子光谱在外磁场（强磁场）中发生分裂，一分为三

Stern-Gerlach实验：*S* 态氢原子射线经过非均匀磁场后分为两束，得到结论：电子具有固有的自旋角动量；自旋在空间任何方向的投影只有两个取值（$\pm\hbar/2$）

光谱的精细结构：钠原子光谱中的一条亮黄线是由靠的很近的两条谱线组成

量子力学基本原理

波函数

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=\begin{cases}1 & \text{三不同且满足坐标顺序}\\-1 & \text{三不同但不满足坐标顺序}\\0 & \text{两相等}\end{cases} \quad \delta_{\alpha\beta}=\begin{cases}1 & \alpha=\beta\\0 & \text{其他}\end{cases}$

坐标、动量对易关系	坐标与角动量对易关系	角动量与动量对易关系	角动量对易关系
$[x_\alpha,x_\beta]=0$ $[\hat p_\alpha,\hat p_\beta]=0$ $[x_\alpha,\hat p_\beta]=i\hbar\delta_{\alpha\beta}$	$\left[\hat L_\alpha,x_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar x_\gamma$	$\left[\hat L_\alpha,\hat p_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat p_\gamma$	$\left[\hat L_\alpha,\hat L_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat L_\gamma$ $\left[\hat L_\alpha,\hat L^2\right]=0$

波函数的统计解释：在某一时刻、空间某一地点粒子出现的概率正比于该时刻、该地点波函数模的平方 $w=|\psi|^2=\psi^*\psi$
$|\psi(\vec r,t)|^2\,\mathrm{d}V$

波函数标准化条件：单值、连续、有限　波函数描述同一个态的判据：模方相同

最概然位置：对波函数模方$\Omega(r)$求导为0

算符的定义：$\hat A\psi=\phi$

算符与经典物理量的对应 $A(r,p)\ \rightarrow\ A(\hat r,\hat p)$ 将A(x,p)写成x和p的多项式，出现f(x)g(p)的项，算符形式：
$\frac{1}{2}\{f(x)g(p)+g(p)f(x)\}$

宇称算符的本征值分别为 +1 、 -1

厄密算符

$(\phi,\hat A\psi)=(\hat A\phi,\psi)$ 厄密算符是自伴算符：$F^\dagger=F$

算符的本征方程（求本征值和本征矢）　久期方程

$$\hat F\psi_n=f_n\psi_n\qquad \begin{pmatrix}F_{11}&F_{12}&F_{13}\\F_{21}&F_{22}&F_{23}\\F_{31}&F_{32}&F_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}=f\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}$$

态叠加原理：若ψ_1,ψ_2是粒子的可能状态，它们的线性叠加也是粒子的可能状态

对易关系与不确定性原理：$[F,G]\equiv FG-GF$
$$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$$
$$[AB,C]=A[B,C]+[A,C]B$$
$$[\hat A,\hat B+\hat C]=[\hat A,\hat B]+[\hat A,\hat C]$$

常见证明：$\hat x=x,\hat p_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Rightarrow(x\hat p_x-\hat p_x x)\psi=\mathrm{i}\hbar\psi\Rightarrow x\hat p_x-\hat p_x x=\left[x,\hat p_x\right]=\mathrm{i}\hbar$

若一组力学量彼此相互对易，则它们具有共同本征函数系；当体系处于共同本征态时，它们同时具有确定值

若一组相互对易的力学量能完全地确定一个量子体系的状态，则它们构成一组力学量完全集，构成完全集的力学量数目与体系的自由度数目相同

不对易的意义：不确定性原理$\Delta x\Delta p\geq\frac{\hbar}{2}$　$\Delta E\Delta t\geq\frac{\hbar}{2}$

偏差: 测量值与平均值之差 $\Delta F=F-\bar F$　不确定度：偏差的绝对值$|\Delta F|$

均方差: 偏差平方的平均值$\overline{(\Delta F)^2}=\overline{F^2}-\bar F^2$　计算过程$< x >,< x^2 >,\overline{(\Delta x)^2}=< x^2 >-< x >^2$

不确定性原理：$\overline{(\Delta\hat F)^2}\cdot\overline{(\Delta\hat G)^2}\geq\frac{1}{4}\left|\overline{[\hat F,\hat G]}\right|^2$

守恒量：运动方程：$\frac{d\bar F}{dt}=\overline{\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[F,H]}=0$　守恒条件：$\begin{cases}\frac{\partial F}{\partial t}=0\\{[F,H]}=0\end{cases}$

文字表述：力学量算符$\hat F$ 不显含时间t 和 $\hat F$ 与哈米顿算符$\hat H$ 对易

定态：若体系的哈密顿量H不显含时间，则处于能量具有确定值的态，称为定态
$\hat H\psi_E(\vec r)=E\psi_E(\vec r)\quad\psi(\vec r,t)=\psi_E(\vec r)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$

束缚态：体系波函数在无穷远处为零时，称束缚态，不为零则称为扩展态

概率守恒定律：$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\vec J=0$　概率流密度：$\vec J=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$ 根据相对需要的物理量在左右同乘

表象理论

位置表象：动量算符：$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ $\hat{p}_x = -ih\frac{d}{dx}$ $\psi_{px} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$ $\psi_p(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r})}$ （注意归一化常数）

本征方程：$\hat{\vec{p}}\psi_{\vec{p}} = \vec{p}\psi_{\vec{p}}$ 本征值为$\vec{p}$的本征函数是平面波

位置表象：位置算符：$\hat{x} = x$， $\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$ 本征方程：$\hat{x}\phi_\lambda = \lambda\phi_\lambda \rightarrow x\phi_\lambda = \lambda\phi_\lambda$ 本征函数$\phi_\lambda(x) = \delta(x-\lambda)$（因为仅x=λ可有值，归一化常数为1）

轨道角动量：本征方程：$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 本征值：$l(l+1)\hbar^2$ 本征函数：是球谐函数$Y_{lm}(\theta,\phi) = |lm\rangle$

取值范围：$n = 0,1,2\cdots, l = 0,1,2,\cdots(n-1), m = -l,-l+1,\cdots,l-1,l$ 因为m简并度为$2l+1$

> 在极坐标系下，氢原子体系在不同球壳内找到电子的几率为 $R_{nl}^2(r)r^2\,\mathrm{d}r$
> 在极坐标系下，氢原子体系在不同方向上找到电子的几率为 $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\,\mathrm{d}\Omega = Y(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$

$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 本征方程：$\hat{L}_z\Phi(\varphi) = l_z\Phi(\varphi)$ 周期性边界条件：$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi+2\pi)$ $\Rightarrow \Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi}$

本征函数: $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\varphi} = |m\rangle$ 本征值: $m\hbar$; $m = 0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l,$

$\because \left[\hat{L}^2,\hat{L}_z\right] = 0$ $\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$

自旋表象：$[S^2,S_Z] = 0$ 本征方程: $\begin{cases} S^2|sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|sm_s\rangle \\ S_z|sm_s\rangle = m_s\hbar|sm_s\rangle \end{cases}$ 本征值: $\begin{cases} s(s+1)\hbar^2, s = \frac{1}{2} \\ m_s\hbar, \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \end{cases}$

泡利矩阵：$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z, \end{cases}$ $\begin{cases} \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{cases}$ 泡利算符有反对称关系：$\begin{matrix} \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0 \\ \sigma\times\sigma = 2i\sigma \end{matrix}$

$\Psi = \mathrm{R}_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(S_z)$ 简并度为$2n^2$

表象变换：$\psi(x,t) = \sum_m a_m(t)u_m(x)$ 矩阵表示：$\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_N(t) \end{pmatrix}$ 态函数为列阵，算符$\hat{F}$为方阵

平均值：$\hat{F}u_m(x) = f_m u_m(x) \Rightarrow \bar{F} = \sum_n |a_n(t)|^2 f_n$ 归一化：

$$\begin{cases} 1 = (\Psi(\vec{r},t),\Psi(\vec{r},t)) = \left(\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r}), \sum_m a_m(t)u_m(\vec{r})\right) \\ \quad = \sum_{n,m} a_n^*(t)\left(u_n(\vec{r}),u_m(\vec{r})\right)a_m(t) = \sum_{n,m} a_n^*(t)\delta_{nm}a_m(t) \end{cases}$$

薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_m(t) = \sum_n H_{mn}a_n(t) \quad (m,n = 1,2,\ldots)$

量子统计理论：

费米子	玻色子
在任一方向上的自旋投影为$\hbar/2$的奇数倍 在交换变换下，波函数反对称 服从费米-狄拉克统计 满足泡利不相容原理，在同一个量子态上最多只能占据一个粒子	在任一方向上的自旋投影为$\hbar$的整数倍 在交换变换下，波函数对称 服从玻色-爱因斯坦统计 不满足泡利不相容原理，在同一个量子态上可以占据多个粒子

偶数个费米子组成的复合粒子是波色子；奇数个费米子组成的复合粒子是费米子

费米系统（反对称）

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\boxed{\frac{1}{\sqrt{N!}}}\begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N) \end{vmatrix}$$

玻色系统（对称）

$$\Phi_S(q_1,q_2,\cdots,q_N)=C\sum_P P\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\cdots\phi_k(q_N)$$

$$\boxed{C=\sqrt{\prod_{l=1}^{k} n_l!/N!}}$$

如果N个粒子中，有两个处于同一个状态(例如i=j)，则斯莱特行列式中有两行完全相同，行列式等于零，从而体系的波函数为0. 即：不能有两个及两个以上的费米子处在同一态！——泡利不相容原理

配分函数：

以下：g_l是简并度 $\bar{F}_{测}=\sum_l \rho_l F_l$

三种体系

（1）孤立体系：（与外界无能量交换，无粒子交换）微正则系综　等概率原理（处于平衡态的孤立体系）

$\rho_l=\dfrac{1}{\Omega}\quad \Omega=\sum\limits_l g_l$　Ω是dE的总微观态数目

（2）封闭体系：（与外界有能量交换，无粒子交换）正则系综

正则分布：$\rho_l=\dfrac{1}{Z}g_l e^{-\beta E_l}$　配分函数：$Z=\sum\limits_l g_l e^{-\beta E_l}$

（3）开放体系：（与外界有能量交换，有粒子交换）巨正则系综

巨正则分布：$\rho_l=\dfrac{1}{\xi}e^{-\alpha N_l-\beta E_l}$　巨配分函数：$\xi=\sum\limits_l e^{-\alpha N_l-\beta E_l}$

$$\text{三种分布：}f(\varepsilon)=\begin{cases}\text{费米分布：}f_{FD}(\varepsilon)=\dfrac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} & \text{特点：}f_{FD}(\varepsilon)\le 1\\ \text{玻色分布：}f_{BE}(\varepsilon)=\dfrac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} & \text{特点：}\mu\le 0\\ \text{玻尔兹曼分布：}f_B(\varepsilon)=\exp\left(\dfrac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)=\exp(-\alpha-\beta\varepsilon) & \end{cases}$$

前两种都非简并趋于经典分布（玻尔兹曼分布）　适用条件：粒子质量大，温度高，粒子数密度小的体系

热力学统计解释

$S=k_B\ln\Omega$　　熵：系统可实现微观状态数度量

$S_{T=0}=k_B\ln 1=0$　零熵：可实现微观状态数度为 1

$T=\dfrac{1}{k_B\beta}$　β : N, V 不变时, 体系微观态数随能量变化的相对变化量

正则分布下的热力学公式 (配分函数 $Z=\sum\limits_s e^{-\beta E_s}$)

自由能：$F=-k_BT\ln Z$, 内能：$U=-\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$, 熵：$S=k_B\ln\Omega=\dfrac{U-F}{T}$,

压强：$P=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln Z}{\partial V}$，平均粒子数：: $\bar{N}=-\dfrac{\partial}{\partial\alpha}\ln\xi$

若粒子的静止质量为 $m \neq 0$ (从而有 $\varepsilon = p^2/2m$), 则 $\Omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{4}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\varepsilon$

总粒子数目计算:$N = \int f(\varepsilon)\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$ 总能计算:$U = \bar{E} = \int \varepsilon dN = \int f(\varepsilon)\Omega(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon$

Maxwell分布函数:$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT)^3}}e^{-\varepsilon/kT}$

计算

一维无限深势陷

波函数形式:$\psi(x) = Ax(a-x)$ 则为大多数情况的无限深势陷，注意从原表达式进行变量代换得到新的表达式

($a \rightarrow a/2 \quad x + a/2 \rightarrow x + a$) 其中$E_n$只受限于势陷宽度

原表达式

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a \\ 0 & |x|>a \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}, \quad (-a<x<a; n=1,2,3\ldots)$$

大部分情况

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & x<0, x>a \\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x, & 0<x<a \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}, (0<x<a);$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}\left(x+\frac{a}{2}\right), |x|<a/2 \\ 0, |x| \geq a/2 \end{cases} \qquad \psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}(x+a), -a<x<0 \\ 0, x \geq 0, x \leq -a \end{cases}$$ E_n为大部分情况

一维谐振子

$$\mathrm{U}(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x) \qquad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \qquad E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n = 0,1,2,3,\cdots)$$

三维则:$E_n = (n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar w$

势垒隧穿

若为势陷则改k_2中的$E - V_0$为$E + V_0$

透射系数随势垒增高而减小

当粒子能量E入射高度为V的势垒

$E>V_0$

透射系数 $T = \frac{J_T}{J_{In}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2 + 4k_1^2k_2^2}$ $\qquad k_1^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$

反射系数 $R = \frac{|J_R|}{J_{In}} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2 + 4k_1^2k_2^2}$ $\qquad k_2^2 = \frac{2\mu(E-V_0)}{\hbar^2}$

$E<V_0$

透射系数 反射系数 $k_2 = [2\mu(E-V_0)/\hbar^2]^{1/2}$ 是虚数

$$T = \frac{4k_1^2\kappa^2}{(k_1^2+\kappa^2)^2\sinh^2\kappa a + 4k_1^2\kappa^2}, \quad R = \frac{(k_1^2+\kappa^2)^2\sinh^2\kappa a}{(k_1^2+\kappa^2)^2\sinh^2\kappa a + 4k_1^2\kappa^2}$$

令 $k_2 = \mathrm{i}\kappa$

其中 $\kappa = [2\mu(V_0-E)/\hbar^2]^{1/2}$ 是实数

低能粒子穿透

透射系数 $T = \frac{4}{\frac{1}{4}(\frac{k_1}{\kappa}+\frac{\kappa}{k_1})^2\exp(2\kappa a)+4} \Rightarrow T = T_0\exp(-2\kappa a) = T_0\exp[-2a\sqrt{2\mu(V_0-E)}/\hbar], \ \kappa a \gg 1$

其中$T_0 = 16(\frac{k_1}{\kappa}+\frac{\kappa}{k_1})^{-2} = \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}$

共振输运

$\sin ak_2 = 0 \Rightarrow T = T_{\max} = 1$ (共振现象)

$\Rightarrow ak_2 = a[2\mu(E-V_0)/\hbar^2]^{1/2} = n\pi, n = 0,1,2\ldots,$

氢原子

薛定谔方程： $\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r},\vec{R})=E\psi(\vec{r},\vec{R})$

$$\boxed{V(r)=-\frac{Ze_s^2}{r},\ e_s=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}\quad a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}}$$

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

$$\boxed{E_n=-\frac{\mu Z^2e_s^4}{2n^2\hbar^2}=-\frac{Z^2e_s^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}=E_1\frac{1}{n^2},\ a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}}$$

$$\boxed{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)}$$

$R_{10}=(Z/a_0)^{3/2}2\exp(-Zr/a_0)$ 径向波函数

$R_{20}=(Z/2a_0)^{3/2}(2-Zr/a_0)\exp(-Zr/2a_0)$

$R_{21}=(Z/2a_0)^{3/2}(Zr/a_0\sqrt{3})\exp(-Zr/2a_0)$

$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, $Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, Y_{20}=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$ 角向波函数

$Y_{1\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi), Y_{2\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\varphi)$

$Y_{2\pm2}=\mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm i2\varphi)$

质子数Z=1时，可得解氢原子问题

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\exp(-\frac{r}{na_0})(\frac{2r}{na_0})^l L_{n+l}^{2l+1}(\frac{2r}{na_0})$$

$$E_n=-\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{e_s^2}{2a_0}\frac{1}{n^2},\ a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 球谐函数

$$\boxed{\begin{array}{ll}\hat{H}R_{nl}(r)=E_nR_{nl}(r) & n=1,2,3,\dots\\ \hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi) & l=0,1,2,\cdots,n-1\\ \hat{L}_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi) & m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{array}}$$

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau=\left|R_{nl}(r)\right|^2r^2\mathrm{d}r\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

径向概率密度为 $w_{nl}(r)=R_{nl}^2(r)r^2$

若对分布函数求一阶导数

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}w_{nl}(r)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}[r^2R_{nl}^2(r)]=0$$

可得电子出现概率最值的对应位置r，称为最概然半径

$$\boxed{\begin{array}{l}a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}\\ \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\\ e_s=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}\\ Z=1\end{array}}$$

刚性转子

例题： 一刚性转子转动惯量为I, 它的能量的经典表示式是 $H=\frac{L^2}{2I}$, L为角动量,

解: (1)设该固定轴沿 Z 轴方向, 则有 $L^2=L_Z^2$

哈米顿算符 $\hat{H}=\frac{1}{2I}\hat{L}_Z^2=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\varphi^2}$, 其本征方程为 ($\hat{H}$ 与 t 无关, 属定态问题) $-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\varphi^2}\phi(\varphi)=E\phi(\varphi)$

令 $m^2=\frac{2IE}{\hbar^2}$, 则 $\frac{d^2\phi(\varphi)}{d\varphi^2}+m^2\phi(\varphi)=0$ 　取其解为 $\phi(\varphi)=Ae^{im\varphi}$

由波函数的单值性, 应有 $\phi(\varphi+2\pi)=\phi(\varphi)\Rightarrow e^{im(\varphi+2\pi)}=e^{im\varphi}$ 即 $e^{i2m\pi}=1$, $\therefore \mathrm{m}=0,\pm1,\pm2,\dots$

转子的定态能量为 $E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I}$ 　$(\mathrm{m}=0,\pm1,\pm2,\dots)$

定态波函数为$\phi_m=Ae^{im\varphi}$, A 为归一化常数, 由归一化条件 $A=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$ 　$\phi_m=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im\varphi}$

除 $\mathrm{m}=0$ 外, 能级是二重简并的

(2)取固定点为坐标原点, 　$\hat{H}=\frac{1}{2I}\hat{L}^2$ 　$\hat{H}$ 与 t 无关, 属定态问题, 其本征方程为 $\frac{1}{2I}\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=EY(\theta,\varphi)$

令 $2IE=\lambda\hbar^2$, 则有 $\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2Y(\theta,\varphi)$

此即为角动量 $\hat{L}^2$ 的本征方程, 其本征值为 　$L^2=\lambda\hbar^2=\ell(\ell+1)\hbar^2$ 　$(\ell=0,1,2,\cdots)$

其波函数为球谐函数 $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_\ell^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}$

转子的定态能量为 　$E_\ell=\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}$ 　能量是分立且$(2\ell+1)$ 重简并的。

定态微扰

题目写背面

$\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{H}'$

适用条件

$\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\right| \ll 1,\ E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$

即：微扰矩阵元要小，能级间隔要大

$$E_n = E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)}+\cdots$$

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \boxed{\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle}$$

$$E_n^{(2)} = \boxed{\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}}$$

非简并微扰论

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \boxed{\sum_{m\neq n}\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle}$$

例2：设Hamilton量的矩阵形式为：

$$H=\begin{pmatrix}1 & c & 0\\ c & 3 & 0\\ 0 & 0 & c-2\end{pmatrix}$$

（1）设$c \ll 1$，应用微扰论求H本征值到二级近似；
（2）求H的精确本征值；
（3）在什么样的条件下，上面二结果一致。

(2) 精确解：

$$H=\begin{pmatrix}1 & c & 0\\ c & 3 & 0\\ 0 & 0 & c-2\end{pmatrix}$$ 设H的本征值是E，由久期方程可解得：

$$\begin{vmatrix}1-E & c & 0\\ c & 3-E & 0\\ 0 & 0 & c-2-E\end{vmatrix}=0 \Rightarrow (c-2-E)(E^2-4E+3-c^2)=0$$

解得：

$$\begin{cases}E_1=2-\sqrt{1+c^2}\\ E_2=2+\sqrt{1+c^2}\\ E_3=-2+c\end{cases}$$

(3) 比较：将准确解按 c << 1展开

准确解 $\begin{cases}E_1=2-\sqrt{1+c^2}\\ E_2=2+\sqrt{1+c^2}\\ E_3=-2+c\end{cases}$

按$c\ll 1$展开 $\begin{cases}E_1=2-\sqrt{1+c^2}=1-\frac{1}{2}c^2+\frac{1}{8}c^4+\cdots\\ E_2=2+\sqrt{1+c^2}=3+\frac{1}{2}c^2-\frac{1}{8}c^4+\cdots\\ E_3=-2+c\end{cases}$

微扰二级近似结果与精确解展开式不计4次方及以上高阶项的结果相同。

解：（1）$c \ll 1$，可取 0 级和微扰 Hamilton 量分别为：

$$H=H_0+H' \Rightarrow H_0=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 3 & 0\\ 0 & 0 & -2\end{pmatrix},\ H'=\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix}$$

$\boxed{H^{(0)}\psi_n^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}}$

$$H_0=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 3 & 0\\ 0 & 0 & -2\end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases}E_1^{(0)}=1,\ E_2^{(0)}=3,\ E_3^{(0)}=-2\\ \psi_1^{(0)}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \psi_2^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \psi_3^{(0)}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

非简并微扰公式

$$\boxed{\begin{cases}E_n^{(1)}=H'_{nn}\\ E_n^{(2)}=\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\end{cases}}$$

$$H'=\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix},\ E_n^{(1)}=H'_{nn}=[\psi_n^{(0)}]^+H'\psi_n^{(0)} \Rightarrow \quad H'_{mn}=[\psi_m^{(0)}]^+H'\psi_n^{(0)} \Rightarrow$$

能量一级修正

$$E_1^{(1)}=H'_{11}=(1\ 0\ 0)\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_2^{(1)}=H'_{22}=(0\ 1\ 0)\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=0$$

$$E_3^{(1)}=H'_{33}=(0\ 0\ 1)\begin{pmatrix}0 & c & 0\\ c & 0 & 0\\ 0 & 0 & c\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=c$$

能量二级修正

$$E_1^{(2)}=\sum_{m\neq 1}\frac{|H'_{m1}|^2}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{21}|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}+\frac{|H'_{31}|^2}{E_1^{(0)}-E_3^{(0)}}=-\frac{1}{2}c^2$$

$$E_2^{(2)}=\sum_{m\neq 2}\frac{|H'_{m2}|^2}{E_2^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{12}|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{32}|^2}{E_2^{(0)}-E_3^{(0)}}=\frac{1}{2}c^2$$

$$E_3^{(2)}=\sum_{m\neq 3}\frac{|H'_{m3}|^2}{E_3^{(0)}-E_m^{(0)}}=\frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)}-E_1^{(0)}}+\frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)}-E_2^{(0)}}=0$$

准确到二级近似的能量本征值

$$E_n=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)} \Rightarrow \begin{cases}E_1=1-c^2/2\\ E_2=3+c^2/2\\ E_3=-2+c\end{cases}$$

含时微扰与量子跃迁（不大题）

常微扰导致的跃迁

$$\hat{H}'=\begin{cases}0 & t<0\\ \hat{H}'(\vec{r}) & 0\le t\le t_1\\ 0 & t>t_1\end{cases} \qquad H'_{mk}=\int \phi_m^*\hat{H}'\phi_k \mathrm{d}\tau$$

跃迁概率 $W_{k\to m}(t\to\infty)=\frac{2\pi t}{\hbar}\left|H'_{mk}\right|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k)$

跃迁速率 $w=\frac{\mathrm{d}W_{k\to m}}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{mk}\right|^2\rho(\varepsilon_m)_{\varepsilon_m=\varepsilon_k\pm\hbar\omega}$

简谐微扰导致的跃迁

$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}0\\ \hat{A}\cos\omega t=\hat{F}\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right) & t>0\end{cases}$$

跃迁概率 $W_{k\to m}=\frac{2\pi t}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega)$

跃迁速率 $w=\frac{\mathrm{d}W_{k\to m}}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{mk}\right|^2\rho(\varepsilon_m)_{\varepsilon_m=\varepsilon_k\pm\hbar\omega}$

跃迁速率（单位时间内的跃迁概率）

也叫费米黄金定则公式

背面题目

> 证明：力学量算符是厄密算符

力学量 A 的期望值为 $\bar{A}=\int \psi^*\hat{A}\psi \mathrm{d}\tau \quad \bar{A}^*=\int(\psi^*)^*(\hat{A}\psi)^*\,\mathrm{d}\tau=\int\psi(\hat{A}\psi)^*\,\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}\psi)^*\psi\mathrm{d}\tau$

因为可观测力学量的期望值应为实数, 即$\bar{A}=\bar{A}^*\Rightarrow\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}\psi)^*\psi\mathrm{d}\tau$ 满足厄米算符的性质

厄米算符的本征值与本征函数的相关定理：

> 证明：**定理1** 厄米算符的本征值为实数（所有力学量算符都是线性厄密算符）

设 A 为厄米算符, 本征方程：$\begin{cases}A\psi=a\psi\\ (\psi,A\psi)=(\psi,a\psi)=a(\psi,\psi)=a\end{cases}$

由厄米性有：$(\psi,A\psi)=(A\psi,\psi)=(a\psi,\psi)=a^*(\psi,\psi)=a^* \quad\rightarrow\quad a=a^*$ 本征值 a 必为实数

> 证明：**定理2** 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符

$\because A$ 的平均值是实数 $\therefore \bar{A}=\bar{A}^* \Rightarrow (\psi,\hat{A}\psi)=(\psi,\hat{A}\psi)^*=(\hat{A}\psi,\psi)$

取 $\psi=\psi_1+c\psi_2, \psi_1,\psi_2$ 也是任意的, c 是任意常数，代入上式

$$\begin{aligned}&\left(\psi_1,\hat{A}\psi_1\right)+c^*\left(\psi_2,\hat{A}\psi_1\right)+c\left(\psi_1,\hat{A}\psi_2\right)+|c|^2\left(\psi_2,\hat{A}\psi_2\right)\\=&\left(\hat{A}\psi_1,\psi_1\right)+c^*\left(\hat{A}\psi_2,\psi_1\right)+c\left(\hat{A}\psi_1,\psi_2\right)+|c|^2\left(\hat{A}\psi_2,\psi_2\right)\end{aligned}$$

在任意态下算符 A 的平均值都是实数，即$\left(\psi_1,\hat{A}\psi_1\right)=\left(\psi_1,\hat{A}\psi_1\right)^*=\left(\hat{A}\psi_1,\psi_1\right)$ （ψ_2同）

所以 $c^*\left(\psi_2,\hat{A}\psi_1\right)+c\left(\psi_1,\hat{A}\psi_2\right)=c^*\left(\hat{A}\psi_2,\psi_1\right)+c\left(\hat{A}\psi_1,\psi_2\right)$

分别令$c=1$和$c=i$得到两式子，最后化简得 $\left(\psi_1,\hat{A}\psi_2\right)=\left(\hat{A}\psi_1,\psi_2\right),\left(\psi_2,\hat{A}\psi_1\right)=\left(\hat{A}\psi_2,\psi_1\right)$

> 证明：**定理3** 厄密算符的任意两属于不同本征值的本征函数正交

设 ψ_a、ψ_b 分别是厄米算符 A 属于本征值 a、 b 的本征函数$\begin{cases}A\psi_a=a\psi_a\\A\psi_b=b\psi_b\end{cases}$

$$\begin{aligned}&\left(\psi_a,\hat{A}\psi_b\right)=b\left(\psi_a,\psi_b\right)\\\left(\psi_a,\hat{A}\psi_b\right)=&\left(\hat{A}\psi_a,\psi_b\right)=a\left(\psi_a,\psi_b\right)\end{aligned}$$ 由于 $a\neq b$, 所以 $(\psi_a,\psi_b)=0$ 证明正交

> 定理4：厄米算符的简并的本征函数可以经过重新组合后使它正交归一化
>
> 定理5：厄米算符的本征函数系具有完备性

矩阵表示

> **证明1**：表示力学量算符的矩阵是厄密矩阵 （力学量算符是厄密算符，厄米算符的本征值为实数）

$$F_{nm}=\left(u_n(\vec{r}),Fu_m(\vec{r})\right)=\left(Fu_n(\vec{r}),u_m(\vec{r})\right)=\left(u_m(\vec{r}),Fu_n(\vec{r})\right)^*=F_{mn}^*$$

> **证明2**：表示力学量算符的矩阵，其对角元都是实数

因为是厄密矩阵$F_{nm}^*=F_{mn}$ 取m=n，有$F_{nn}^*=F_{nn}$，所以F_{nn}为实数

> **证明3**：力学量算符在自身表象中是一对角矩阵

$F_{nm}=\left(u_n(\vec{r}),Fu_m(\vec{r})\right)=\left(u_n(\vec{r}),f_nu_m(\vec{r})\right)=f_n\left(u_n(\vec{r}),u_m(\vec{r})\right)=f_n\delta_{mn}$

久期方程：

4.5 设已知在$\hat{L}^2$和$\hat{L}_Z$的共同表象中，算符$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的矩阵分别为

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

求它们的本征值和归一化的本征函数。最后将矩阵L_x和L_y对角化。

解：L_x的久期方程为

$$\begin{vmatrix}-\lambda&\frac{\hbar}{\sqrt{2}}&0\\\frac{\hbar}{\sqrt{2}}&-\lambda&\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\\0&\frac{\hbar}{\sqrt{2}}&-\lambda\end{vmatrix}=0\ \Rightarrow\ -\lambda^3+\hbar^2\lambda=0$$

$\Rightarrow \lambda_1=0,\quad \lambda_2=\hbar,\lambda_3=-\hbar \therefore \hat{L}_x$的本征值为$0,\hbar,-\hbar$

$\hat{L}_x$的本征方程

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}$$

其中$\psi=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}$设为$\hat{L}_x$的本征函数$\hat{L}^2$和$\hat{L}_Z$共同表象中的矩阵

当$\lambda_2=\hbar$时，有

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}=\hbar\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}a_2\\\frac{1}{\sqrt{2}}(a_1+a_3)\\\frac{1}{\sqrt{2}}a_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}a_2=\sqrt{2}a_1\\a_2=\sqrt{2}a_3\\a_3=a_1\end{cases}$$

$$\therefore\quad \psi_\hbar=\begin{pmatrix}a_1\\\sqrt{2}a_1\\a_1\end{pmatrix}$$ 归一化求a1

$$\boxed{L_x'=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&\hbar&0\\0&0&-\hbar\end{pmatrix}}\qquad\boxed{L_y'=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&\hbar&0\\0&0&-\hbar\end{pmatrix}}$$

能量与自旋：

6. 已知氢子处于状态

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{3}\psi_{210}+\frac{\sqrt{2}}{3}\psi_{310}\\ -\frac{2}{3}\psi_{100}\end{pmatrix}$$

求能量 E 及自旋 Z 分量的可能值和平均值

解：波函数 Ψ 的可以重新表达为

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{3}\psi_{210}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\frac{\sqrt{2}}{3}\psi_{310}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}-\frac{2}{3}\psi_{100}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$
$$=\frac{1}{3}\psi_{210}\chi_{1/2}(S_z)+\frac{\sqrt{2}}{3}\psi_{310}\chi_{1/2}(S_z)-\frac{2}{3}\psi_{100}\chi_{-1/2}(S_z),$$

归一化之后为 $\Psi=\frac{1}{\sqrt{7}}\psi_{210}\chi_{1/2}(S_z)+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_{310}\chi_{1/2}(S_z)-\frac{2}{\sqrt{7}}\psi_{100}\chi_{-1/2}(S_z)$，

已知氢原子的能量本征态 $E_n=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$，由于 $\hat{H}\psi_{nlm}\chi_{m_s}(S_z)=E_n\psi_{nlm}\chi_{m_s}(S_z)$，从

ψ 的表达式中可看出能量的可能值为 $E_2=-\frac{\mu e^4}{8\hbar^2}$，$E_3=-\frac{\mu e^4}{18\hbar^2}$，和 $E_1=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$，相

应的概率分别为 $1/7$，$2/7$，和 $4/7$，因此其平均值为

$$\bar{E}=-\frac{\mu e^4}{8\hbar^2}\times\frac{1}{7}-\frac{\mu e^4}{18\hbar^2}\times\frac{2}{7}-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\times\frac{4}{7}=-\frac{23\mu e^4}{72\hbar^2}$$

同理，由于 $\hat{S}_z\chi_{m_s}(S_z)=m_s\hbar\chi_{m_s}(S_z)$，从 ψ 的表达式中可看出 $\hat{S}_z$ 的可能值为 $\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$，相应的概率分别为 $3/7$，$4/7$，因此其平均值为

$$\bar{S}_z=\frac{\hbar}{2}\times\frac{3}{7}-\frac{\hbar}{2}\times\frac{4}{7}=-\frac{\hbar}{14}$$ 。