

## 1.2 量子力学的基本假设

量子力学是关于自然运动规律的第一性原理，与几何类似，在不可证明的基本假定（公理）下，其他的结论可以由公理通过演绎法推导得到。

假设I——状态波函数和概率

假设II和III——力学量与实验测量

假设IV——薛定谔(Schrödinger)方程

假设V——态叠加原理

假设VI——泡利(Pauli)原理

## 1.2.1 波函数和微观粒子的状态

假设I有两重含义：

(1) 粒子的运动状态可以用波函数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  全面描述，波函数是粒子的位置坐标  $\mathbf{r}$  和时间  $t$  的函数。波函数的值可以是复数。

(2) 波恩关于波函数的几率诠释——波函数模的平方表示粒子出现在空间某处的概率密度。

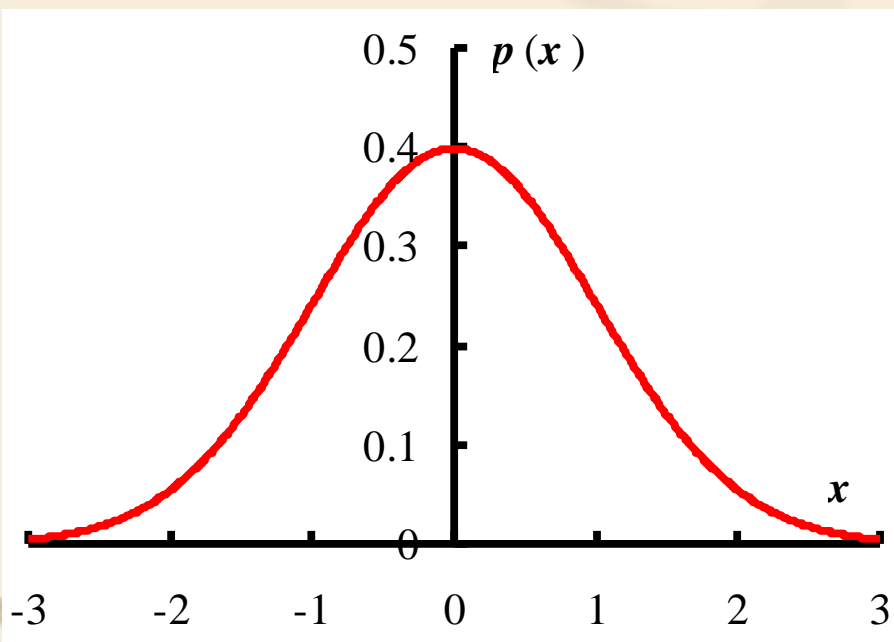
在空间某区域的小体积元  $d\tau$  中发现粒子的几率为

$$dP = |\psi|^2 d\tau$$

比较——几率及其密度：骰子有6个面，掷骰子只会出现6种结果，每面几率都是1/6，总的几率为：

$$P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 = 1$$

测定粒子的位置可以有无穷多种结果，而且所有可能结果的集合是不可数的，只能采用几率密度，例如：正态分布  $p(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-x^2 / 2)$



正好出现  $x = 0$  这个结果的概率是0，不是0.4，否则总概率就是无穷大了，此时测量结果落在某个区间的概率才有实际意义。

## 波函数的几率特性对波函数的要求：

由于 $|\psi|^2$ 代表几率密度，其在空间中的积分代表发现粒子的概率，这个值只能是有限的，因此，波函数在全空间中的积分必须有限，或者说波函数是平方可积的函数，它必须满足的一个必要条件是：

$$\lim_{x(\text{或}y,z)\rightarrow\pm\infty} \psi(x, y, z) = 0$$

否则 $|\psi|^2$ 的积分就会是无穷大。由于几率密度是一个物理量，自然地要求是单值、有限和连续的。满足这些条件的波函数又称为品优函数或者好函数。

**上述波函数的特征必须记住！**



粒子在**整个**空间中出现的概率要么为1，要么为0，0代表粒子根本不存在，1代表这个粒子存在，这就牵涉到**波函数的归一化**问题，即如果有一个波函数 $\psi$ ，但是：

$$\int_{\text{全空间}} |\psi|^2 d\tau = A > 0$$

那么令：

$$\psi_{\text{new}} = \frac{\psi}{\sqrt{A}}$$

则有：

$$\int_{\text{全空间}} |\psi_{\text{new}}|^2 d\tau = 1$$

**将波函数归一化必须掌握！**

例：将下列波函数归一化： $\psi(x) = \begin{cases} \sin(x), & x \in [0, \pi] \\ 0, & \text{其它} \end{cases}$

解：归一化要求波函数模的平方的积分为1。但是题中尚未归一化的波函数模的平方的积分为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_0^{\pi} \sin^2(x)dx = \pi / 2$$

只要将原波函数除以  $\sqrt{\pi / 2}$  即能满足要求。

归一化后的波函数为：

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{2 / \pi} \sin(x), & x \in [0, \pi] \\ 0, & \text{其它} \end{cases}$$

书中第8页倒数第2行的例子是单色平面波的波函数，描述的是理想化的自由粒子，现实世界中不存在，所以这个波函数不是常规意义下的波函数，它不能归一化。

$$\Psi(x, y, z, t) = \frac{1}{h^{3/2}} \exp \left[ i \frac{2\pi}{h} (xp_x + yp_y + zp_z - Et) \right]$$

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \text{ 表示粒子动能}$$

$$\iiint_{\text{全空间}} |\Psi|^2 dx dy dz = \iiint_{\text{全空间}} \frac{1}{h^3} dx dy dz = +\infty$$

波函数本身不能通过实验测得，实验能够得到的是几率，也就是波函数模的平方，在几率的意义下，归一化的波函数 $\psi$ 乘以任一常数 $C$ ， $C\psi$ 与 $\psi$ 代表同一个状态，例如下面这些波函数代表同一个状态：

$$\psi, \quad -\psi, \quad i\psi, \quad 2\psi$$

$$|\psi|^2 d\tau = |-\psi|^2 d\tau = |i\psi|^2 d\tau = \frac{|2\psi|^2 d\tau}{\int_{\text{全空间}} |2\psi|^2 d\tau}$$

归一化因子



在量子力学中，除了计算粒子在局部空间中出现的几率外，积分一般在全空间中进行：

一维空间：
$$\int_{\text{全空间}} f(x) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x)$$

三维空间：
$$\int_{\text{全空间}} f(x, y, z) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz f(x, y, z)$$

约定：如果不写积分区间，就默认积分区间是全空间。

有时虽然波函数只有一个自变量，但是这个波函数却是描述三维空间中一个粒子的状态，那么积分仍然必须在三维空间中进行，比如：氢原子的电子在三维空间中运动，其s轨道波函数只含一个自变量 $r$ ，但积分计算必须在三维空间中进行，比如其1s轨道的波函数为 $\psi_{1s}(r) = (1/\sqrt{\pi})(1/a_0)^{3/2} e^{-r/a_0}$ ，验证其已归一

$$\int_{\text{全空间}} |\psi_{1s}(r)|^2 d\tau = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{1s}(r)|^2 r^2 \sin \theta = 1$$

常见错误：  $\int_{\text{全空间}} |\psi_{1s}(r)|^2 d\tau = \int_0^\infty dr |\psi_{1s}(r)|^2 \neq 1$

如果系统由两个粒子组成，那么积分要对这两个粒子的所有坐标积分：

一维空间中的两个粒子：

$$\int_{\text{全空间}} f(x_1, x_2) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 f(x_1, x_2)$$

三维空间中的两个粒子：

$$\begin{aligned} & \int_{\text{全空间}} f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \end{aligned}$$

与一个波函数的归一化相似的另一有用概念是两个波函数的正交性。一个函数的归一化类似于将一个矢量方向不变而长度变为1，即使一个矢量成为单位矢量，两个函数正交的意思类似于两个矢量相互垂直。为了确定两个矢量是否垂直，只要计算一下它们的点积。对于两个函数来说，“点积”的定义是：

$$\int_{\text{全空间}} f^* \cdot g d\tau$$

如果上述积分为零，那么两个函数 $f$ ， $g$ 正交。

例：我们熟知的氢原子的1s, 2s, 2px, 2py, 2pz.....轨道，它们两两之间都是正交的。

**两个波函数正交的含义必须掌握！**



## 1.2.2 物理量与算符

涉及到的基本概念：

(1) 算符：代表某种操作的符号

运算规则：对于任意函数 $f$ ，算符满足

加法  $(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$

乘法  $\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$  指 $\hat{B}$ 先作用在 $f$ 上，得一新函数，  
然后 $\hat{A}$ 再作用在新函数上。

一般  $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$ ，所以定义对易子（仍为算符）为：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

## 关于算符不对易的特别说明：

不对易性是量子力学法则有别于经典力学法则的基本特征之一。当代表两个物理量的算符对易时，它们可同时准确测定。

例：由于同方向上代表位置和代表动量的算符是不对易的，所以它们不能同时准确测定。

$$\hat{x} = x; \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$[x, \hat{p}_x]f = \hat{x}\hat{p}_x f - \hat{p}_x \hat{x}f = x \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f - \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (xf)$$

$$= -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial(xf)}{\partial x} = -i\hbar f \rightarrow [x, \hat{p}_x] = i\hbar$$

## (2) 线性算符

满足如下关系的算符为线性算符：

$$\forall f, g, \hat{A}(f + g) = \hat{A}f + \hat{A}g; \quad \forall \text{常数 } c, \quad \hat{A}(cf) = c\hat{A}f$$

书中第10页(1.2.4)式漏了这条，和反线性算符混淆！

$$\hat{U}_{\text{反线性}}(cf) = c^* \hat{U}_{\text{反线性}} f$$

线性算符还有另外一种更紧凑的定义：

$$\forall f, g, \quad \forall \text{常数 } a, b, \quad \hat{A}(af + bg) = a\hat{A}f + b\hat{A}g$$

两种定义是等价的。

很容易验证求导数和求积分的操作是线性的，而开根号就不是线性的。

### (3) 自共轭算符

定义：满足如下关系的算符 $\hat{A}$ 为自共轭算符：

$$\forall \text{好函数 } f \text{ 和 } g, \int_{\text{全空间}} g^* (\hat{A}f) d\tau = \int_{\text{全空间}} f (\hat{A}g)^* d\tau$$

例：证明下列算符是自共轭算符  $\hat{A} = i \frac{\partial}{\partial x}$

证明 
$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^* i \frac{\partial f}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} g^* i df$$

$$= i g^* f \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} i f dg^*$$

$$= - \int_{-\infty}^{+\infty} i f \frac{\partial g^*}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f \left( i \frac{\partial g}{\partial x} \right)^* dx$$

书中第10页  
表1.2.1上方  
的例子错了！

从证明过程可以看出，如果此例算符中没有虚数  $i$ ，那么单独的求一阶导数运算不是自共轭算符。



例：如果  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  都是自共轭算符，两者不对易  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ ，  
证明：  $\hat{A}\hat{B}$  不是自共轭算符。

证明：题目要证的是  $\int f^* (\hat{A}\hat{B}g) d\tau \neq \int (\hat{A}\hat{B}f)^* g d\tau$

由自共轭算符的定义，将  $\hat{B}g$  看作一个函数，那么根据  $\hat{A}$  是自共轭的，

$$\int f^* \hat{A}(\hat{B}g) d\tau = \int (\hat{A}f)^* \hat{B}g d\tau$$

再将  $\hat{A}f$  看作一个函数，那么根据  $\hat{B}$  是自共轭的，

$$\int (\hat{A}f)^* \hat{B}g d\tau = \int (\hat{B}\hat{A}f)^* g d\tau \underset{\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}}{\neq} \int (\hat{A}\hat{B}f)^* g d\tau$$

从此例可以看出，虽然  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  都是自共轭算符，但是他们的乘积一般不是自共轭算符。但是，如果  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ，即  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  对易，那么  $\hat{A}\hat{B}$  和  $\hat{B}\hat{A}$  都是自共轭算符。

## 假设II:

每一个描写微观体系的物理量，都有一个对应的线性自共轭算符，其中一个粒子在直角坐标系下的坐标算符和动量算符满足关系式：

$$\hat{x} = x \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{y} = y \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{z} = z \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

（假设II的后半段可以用海森堡测不准关系代替，此时测不准关系应该称为海森堡测不准**原理**，它等价于指定了坐标算符和动量算符的如下对易关系：

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \text{ 其它组合为零}$$

由这些对易关系可以推得直角坐标系下坐标算符和动量算符的表达式。)

假设II的一些说明：经典力学中的物理量都可以表示为坐标和动量的函数，对应于量子力学中，这些物理量的算符只要将坐标和动量用算符表示就可以了。

经典力学

量子力学

$$x \longrightarrow$$

$$\hat{x} = x$$

$$p_x \longrightarrow$$

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

$$F(x, p_x) \longrightarrow F(\hat{x}, \hat{p}_x) = F\left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

有些物理量只有量子世界才有，这些物理量的算符一般不能用坐标来表示，比如：电子的自旋角动量

例:

经典力学

量子力学

$$F(x, p_x)$$

$$F(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$$

动能:  $T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

角动量:

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$



不同维度的空间中，能量算符的写法：

## 1. 一维空间：例如一维势箱中的粒子（1.3节）

$$\text{动能：}\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}; \quad \text{势能：}\hat{V} = V(x);$$

$$\text{总能量：}\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

## 2. 三维空间：例如氢原子的核外电子（2.1节）

$$\text{动能：}\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right); \quad \text{势能：}\hat{V} = V(x, y, z)$$

$$\text{总能量：}\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

## 各种力学量所对应的算符

力学量	$F(x, p_x)$	算 符 $F(\hat{x}, \hat{p}_x)$
坐标	$x, y, z$	$\hat{x} = x \quad \hat{y} = y \quad \hat{z} = z$
坐标 <sup>2</sup>	$x^2, y^2, z^2$	$\hat{x}^2 = x^2 \quad \hat{y}^2 = y^2 \quad \hat{z}^2 = z^2$
动量	$p_x, p_y, p_z$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$
	$\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
动量 <sup>2</sup>	$p_x^2, \dots$	$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \dots$

## 各种力学量所对应的算符

力学量	$F(x, p_x)$	算 符 $F(\hat{x}, \hat{p}_x)$
角动量	$M_x = yp_z - zp_y$	$\hat{M}_x = -i\hbar(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)$
角动量 <sup>2</sup>	$M_x^2$	$\hat{M}_x^2 = -\hbar^2(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)^2$
动能	$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$
位能	$V = V(x, y, z)$	$\hat{V} = V(x, y, z)$
能量	$E = T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

能量算符又称为哈密顿算符。

## 1.2.3 本征态、本征值和薛定谔方程

### 算符的本征方程，本征函数和本征值

如下方程称为算符 $\hat{A}$ 的本征方程

$$\hat{A}f = \lambda f, \lambda \text{ 为常数}$$

如果 $f$ 和 $\lambda$ 存在，称 $f$ 为算符 $\hat{A}$ 的本征函数（本征态），称 $\lambda$ 为算符 $\hat{A}$ 的本征值。 $f$ 和 $\lambda$ 之间存在多一对应关系，即一个本征值可以对应一个或多个本征函数。

一个本征值对应多个本征函数的情况称为简并。



例：证明一阶导数运算的算符是线性算符，并求出其本征函数和本征值。

解：  $\forall f(x), g(x), \quad \forall \text{常数 } a, b, \quad \frac{d}{dx}(af + bg) = a \frac{df}{dx} + b \frac{dg}{dx}$

满足线性算符的要求，是线性算符。

写出算符的本征方程：

$$\frac{df}{dx} = \lambda f; \quad \lambda \text{ 为常数} \longrightarrow \frac{df}{f} = \lambda dx$$

解得：  $f = C \exp(\lambda x)$ ;  $C$  为任意常数

上式就是一阶导数算符的本征函数。本征值  $\lambda$  可以是任意常数。

## 自共轭算符的性质：

- (1) 自共轭算符的本征值都是实数。
- (2) 自共轭算符的属于不同本征值的本征函数正交，而属于同一个本征值的多个本征函数可以用Schmidt方法让它们正交。
- (3) （可观测物理量对应的）线性自共轭算符的所有正交归一的本征函数构成完备集，即体系的任意波函数都可以表示为这些本征函数的线性叠加。

自共轭算符的本征值都是实数的证明：

证明：设  $\hat{A}$  是自共轭算符， $\psi$  是本征函数， $\lambda$  是本征值，则

$$\hat{A}\psi = \lambda\psi$$

由自共轭算符的定义，

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\tau$$
$$\left. \begin{aligned} \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau &= \int \psi^* \lambda \psi d\tau = \lambda \int \psi^* \psi d\tau \\ \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\tau &= \int (\lambda \psi)^* \psi d\tau = \lambda^* \int \psi^* \psi d\tau \end{aligned} \right\} \rightarrow \lambda = \lambda^*$$

所以  $\lambda$  是实数。

书中第11页下方证明此条性质时，使用了错误的关系式  $(\hat{A}\psi)^* = \hat{A}^* \psi^*$ ，共轭复数是对复数求的，而算符是一种运算操作，不存在共轭复数一说。

## 自共轭算符属于不同本征值的本征函数正交的证明:

证明: 设  $\hat{A}$  是自共轭算符,  $\psi_1$  是本征函数,  $\lambda_1$  是本征值,  $\psi_2$  和  $\lambda_2$  是另一本征函数和本征值, 则

$$\hat{A}\psi_1 = \lambda_1\psi_1; \quad \hat{A}\psi_2 = \lambda_2\psi_2; \quad \lambda_1 \neq \lambda_2$$

由自共轭算符的定义,  $\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int (\hat{A}\psi_1)^* \psi_2 d\tau$

$$\left. \begin{array}{l} \text{上式左边: } \int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \lambda_2 \psi_2 d\tau = \lambda_2 \int \psi_1^* \psi_2 d\tau \\ \text{上式右边: } \int (\hat{A}\psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int (\lambda_1 \psi_1)^* \psi_2 d\tau = \lambda_1 \int \psi_1^* \psi_2 d\tau \end{array} \right\}$$
$$\longrightarrow (\lambda_2 - \lambda_1) \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \xrightarrow{\lambda_2 \neq \lambda_1} \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

所以两本征函数正交。



## 完备集（了解一下）

完备集：某些正交归一的函数的集合，而任意满足相同边界条件的波函数总是可以表示为这集合中函数的线性叠加。

例：集合  $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{\cos(nx)}{\sqrt{\pi}}, \frac{\sin(nx)}{\sqrt{\pi}}, x \in [0, 2\pi], n = 1, 2, 3, \dots \right\}$

定义在  $[0, 2\pi]$  上的所有平方可积函数都可以表示为上述函数集中函数的线性叠加。这就是我们以前学过的将一个周期为  $2\pi$  的函数表示为**Fourier级数**。

$$f(x) = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi}} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left( a_n \frac{\cos(nx)}{\sqrt{\pi}} + b_n \frac{\sin(nx)}{\sqrt{\pi}} \right)$$

$$a_0 = \int_0^{2\pi} \frac{f(x)}{\sqrt{2\pi}} dx, \quad a_n = \int_0^{2\pi} \frac{\cos(nx)}{\sqrt{\pi}} f(x) dx, \quad b_n = \int_0^{2\pi} \frac{\sin(nx)}{\sqrt{\pi}} f(x) dx$$

例：不考虑电子自旋时，氢原子能量算符的本征函数就是我们熟知的 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ .....轨道，氢原子的能量测量值只能是能量算符的本征值，其中基态能量对应的本征态就是 $1s$ 轨道（一个本征值对应一个本征函数），而第一激发态能量对应的本征态是 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道（一个本征值对应了四个本征函数）。 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ .....轨道构成完备集，氢原子的波函数总是可以表示为上述这些轨道的线性叠加。

假设III包含二重含义：

(1) 物理量的测量值一定是对应这个物理量的线性自轭算符的本征值，如果体系处于这个物理量的本征态，那么测量这个物理量时，测量值具有确定值，即本征值。

例：氢原子的能量只能取如下形式的值：

$$E_n = -13.6 / n^2 \text{ (电子伏特); } n = 1, 2, 3, \dots$$

它们实际上就是氢原子能量算符的本征值。

(2) 体系处于状态 $\psi$ ，准备多个这样的体系，对每个体系测量物理量 $A$ ，物理量 $A$ 的平均值为：

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}; \quad \text{若 } \psi \text{ 已归一 } \langle A \rangle = \int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau$$

由假设II和III以及自共轭算符的性质可以得到如下结论：

推论1：两个物理量  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  能够同时准确测定的充要条件为：两者对应算符对易，即  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 。

例：由于同方向上代表位置和代表动量的算符是不对易的，所以它们不能同时准确测定。

推论2：体系处于状态  $\psi$ （已归一化）， $\psi$ 总是可以按照物理量  $A$  的正交归一化本征函数展开，即

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i; \quad \psi_i \text{ 为 } A \text{ 的第 } i \text{ 个本征态, 本征值 } a_i$$
$$A\psi_i = a_i\psi_i$$

其中  $c_i$  为组合系数，那么测量物理量  $A$  时，得到  $a_i$  的概率为  $|c_i|^2$ 。（了解一下： $c_i = \int \psi_i^* \psi d\tau$ ）



## 假设III对于测量结果的预言：

(1) 如果测量时体系处于物理量 $A$ 的第 $i$ 本征态，那么，测量 $A$ 得到本征值 $a_i$ ，此时 $c_i \equiv 1$ ， $c_{k \neq i} = 0$ 。

(2) 如果体系所处状态不是 $A$ 的本征态，则一定是多个本征态的叠加，测量时体系将从叠加态突变至某个本征态（量子力学尚不能解释此突变过程）：

(a) 对体系测量一次 $A$ ，得到某个本征值，初始状态在测量时被破坏，测量的瞬间，体系突变至测得的本征值所对应的本征态。

(b) 准备许多个相同的体系，对每个体系测量一次，测得多种结果，这些结果都是 $A$ 的本征值，各本征值出现的频率与由波函数计算得到的概率相符。

例：如果某氢原子目前的状态由下面波函数表示

$$\Psi = 0.6\psi_{1s} + 0.8\psi_{2s}$$

1s和2s轨道是正交归一的能量本征态，那么，测量其能量时，有36%的可能性得到基态能量，64%可能性得到第一激发态能量。一次测量，只能得到两者中的一个，不会出现两者以外的其它值，测量后，氢原子的原始状态被破坏，如果测量时，你测得是基态能量，那么测量后，氢原子就处于基态了。

如果有多个这样的氢原子，那么对他们进行测量，就可以按相应的概率得到基态能量和第一激发态能量。

**测量会对系统状态造成不可逆转的影响！**

假设II和III的推论2的证明：（了解一下）

概率论求统计平均的方法：如果某个量的测量值（比如骰子的点数）可以是 $a_j$ 中的任意一个（对于骰子是1至6的整数），而每个 $a_j$ 出现的概率是 $P_j$ ，如果做多次测量，那么，这个量的平均值就是： $\langle a \rangle = \sum_j a_j P_j$

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \Psi^* (\hat{A} \Psi) d\tau = \int \sum_i c_i^* \psi_i^* (\hat{A} \sum_j c_j \psi_j) d\tau \\ &= \int \sum_i c_i^* \psi_i^* (\sum_j c_j \hat{A} \psi_j) d\tau = \int \sum_i c_i^* \psi_i^* (\sum_j c_j a_j \psi_j) d\tau \\ &= \sum_i \sum_j a_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \xrightarrow[\substack{\text{本征函数正交归一} \\ i \neq j \text{ 的积分为零, } i=j \text{ 的为1}}]{\text{本征函数正交归一}} \sum_j a_j c_j^* c_j\end{aligned}$$

将其与概率论求平均值公式比较即得结论。

例：已知某粒子的波函数： $\psi = \exp(-x^2)$ ，请计算这个粒子的动量平均值以及动量平方的平均值。

要用到的公式： $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$

解：

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi dx / \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx$$

$$\hat{p}_x \psi = -i\hbar \frac{d}{dx} \exp(-x^2) = 2i\hbar x \exp(-x^2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) 2i\hbar x \exp(-x^2) dx = 0$$

$$\therefore \langle \hat{p}_x \rangle = 0$$



$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx / \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx$$

$$\hat{p}_x^2 \psi = \hat{p}_x (\hat{p}_x \psi) = -i\hbar \frac{d}{dx} (2i\hbar x \exp(-x^2)) = 2\hbar^2 (1 - 2x^2) \exp(-x^2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\hbar^2 (1 - 2x^2) \exp(-2x^2) dx = \hbar^2 \sqrt{\pi / 2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2x^2) dx = \sqrt{\pi / 2}$$

$$\therefore \langle \hat{p}_x^2 \rangle = \hbar^2$$

例：接上题，请计算坐标 $x$ 的平均值以及 $x^2$ 的平均值，并验证测不准关系式：

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}; \quad \Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}; \quad \Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$$

解：

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \psi dx / \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx / \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1/4$$

$$\Delta x = 1/2; \quad \Delta p_x = \hbar$$

$$\Delta x \Delta p_x = \hbar / 2$$

## 海森堡测不准关系

设体系处于某一状态  $\psi$ ， $A$ 和 $B$ 是体系所具有的两种不同的物理性质，则 $A$ 和 $B$ 的不确定度满足下述不等式：

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

其中不确定度用方差定义：

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \quad \Delta B = \sqrt{\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2}$$

为证明测不准关系，需用到以下结论：如果  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  都是自共轭算符，则  $i[\hat{A}, \hat{B}]$  是自共轭算符。

证明：要证明的是  $\int f^* i[\hat{A}, \hat{B}] g d\tau = \int (i[\hat{A}, \hat{B}] f)^* g d\tau$

由本节课件第17页例子知：

$$\int f^* \hat{A} \hat{B} g d\tau = \int (\hat{B} \hat{A} f)^* g d\tau; \quad \int f^* \hat{B} \hat{A} g d\tau = \int (\hat{A} \hat{B} f)^* g d\tau$$

$$\text{则 } \int f^* i[\hat{A}, \hat{B}] g d\tau = i \int f^* \hat{A} \hat{B} g d\tau - i \int f^* \hat{B} \hat{A} g d\tau$$

$$= i \int (\hat{B} \hat{A} f)^* g d\tau - i \int (\hat{A} \hat{B} f)^* g d\tau$$

$$= i \int (\hat{B} \hat{A} f - \hat{A} \hat{B} f)^* g d\tau = i \int ((\hat{B} \hat{A} - \hat{A} \hat{B}) f)^* g d\tau$$

$$= \int (-i(\hat{B} \hat{A} - \hat{A} \hat{B}) f)^* g d\tau = \int (i[\hat{A}, \hat{B}] f)^* g d\tau$$



## 海森堡测不准关系的证明:

构造新的算符  $\hat{C} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$  和  $\hat{D} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$

$$\begin{aligned}\langle \hat{C}^2 \rangle &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A}^2 \rangle \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - 2\langle \hat{A}\langle \hat{A} \rangle \rangle + \langle \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 = (\Delta A)^2\end{aligned}$$

则  $\Delta A = \sqrt{\langle \hat{C}^2 \rangle}$  , 同理  $\Delta B = \sqrt{\langle \hat{D}^2 \rangle}$

$$\begin{aligned}[\hat{C}, \hat{D}] &= [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle] \\ &= (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) - (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \\ &= \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]\end{aligned}$$

构造辅助函数，其自变量 $\lambda$ 为实数：

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \int \psi^* (\hat{C} - i\lambda \hat{D})(\hat{C} + i\lambda \hat{D}) \psi d\tau \\ &= \int \psi^* \hat{C}(\hat{C} + i\lambda \hat{D}) \psi d\tau - i\lambda \int \psi^* \hat{D}(\hat{C} + i\lambda \hat{D}) \psi d\tau \end{aligned}$$

将  $(\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi$  看作一个函数，由于  $\hat{C}$  和  $\hat{D}$  自共轭：

$$\begin{aligned} &= \int (\hat{C}\psi)^* (\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi d\tau - i\lambda \int (\hat{D}\psi)^* (\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi d\tau \\ &= \int (\hat{C}\psi)^* (\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi d\tau + \int (i\lambda \hat{D}\psi)^* (\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi d\tau \\ &= \int \left( \underline{(\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi} \right)^* \underline{(\hat{C} + i\lambda \hat{D})\psi} d\tau \end{aligned}$$

$$\because \forall z, z^* z \geq 0 \quad \therefore f(\lambda) \geq 0$$

又  $f(\lambda)$  还可以写成:

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \int \psi^* (\hat{C} - i\lambda \hat{D})(\hat{C} + i\lambda \hat{D}) \psi d\tau \\ &= \int \psi^* (\hat{C}^2 + i\lambda \hat{C}\hat{D} - i\lambda \hat{D}\hat{C} + \lambda^2 \hat{D}^2) \psi d\tau \\ &= \int \psi^* (\hat{C}^2 + i\lambda [\hat{C}, \hat{D}] + \lambda^2 \hat{D}^2) \psi d\tau \\ &= \langle \hat{C}^2 \rangle + \lambda \langle i[\hat{C}, \hat{D}] \rangle + \lambda^2 \langle \hat{D}^2 \rangle \end{aligned}$$

前页已证得  $f(\lambda) \geq 0$ , 则我们得到不等式:

$$\langle \hat{C}^2 \rangle + \lambda \langle i[\hat{C}, \hat{D}] \rangle + \lambda^2 \langle \hat{D}^2 \rangle \geq 0$$

$$\langle \hat{C}^2 \rangle + \lambda \langle i[\hat{C}, \hat{D}] \rangle + \lambda^2 \langle \hat{D}^2 \rangle \geq 0$$

前已证得  $i[\hat{C}, \hat{D}]$  是自共轭算符，其平均值必为实数，所以不等式左边是关于  $\lambda$  的实系数一元二次方程，若其恒不小于零，则其系数必须满足：

$$\langle i[\hat{C}, \hat{D}] \rangle^2 - 4\langle \hat{C}^2 \rangle \langle \hat{D}^2 \rangle \leq 0$$

将前已证得的下述三个等式代入上式：

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{C}^2 \rangle}, \quad \Delta B = \sqrt{\langle \hat{D}^2 \rangle}, \quad [\hat{C}, \hat{D}] = [\hat{A}, \hat{B}]$$

立得海森堡测不准关系式：
$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

例如：
$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2}$$



假设IV：波函数随时间的演化满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

其中 $\hat{H}$ 是能量算符。此方程在量子力学中的地位相当于牛顿第二定律在经典力学中的地位。**课本未将薛定谔方程作为量子力学基本假设是不妥当的。**



E. Schrödinger

注：在量子力学中，**时间只是一个参数，不是物理量**，也没有对应的算符。本课程的能量算符是从牛顿力学类比得到的，可将其修改为满足狭义相对论要求的形式，薛定谔方程的形式无需改变。

如果开始时刻系统正好处于能量本征态，即初始状态波函数满足方程：

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t_0) = E\psi(\mathbf{r}, t_0); \quad E \text{ 是常数}$$

那么可以证明：只要能量算符不显含时间，随后时刻的波函数  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t_0)\exp[-iE(t - t_0)]$ ，与初始时刻只差一个复数  $\exp[-iE(t - t_0)]$ ，即状态不变，能量不变，任何物理量的平均值也不变。所以，能量本征态经常被称为**定态**。

能量算符的本征方程也称为**定态薛定谔方程**：

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

本课程只涉及不含时薛定谔方程。

例：氢原子的定态薛定谔方程。

动能：

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

势能：

$$\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

薛定谔方程：

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

## 薛定谔方程对波函数的要求：

能量算符含有关于坐标的二阶导数，所以，薛定谔方程通常情况下是一个二阶偏微分方程。这就要求波函数是单值、连续可微的，否则，求导运算无法进行。归一化条件还要求波函数是平方可积的。



## 1.2.4 态叠加原理

假设V：如果  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$  是体系的可能状态，那么它们的线性组合：

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_k\psi_k$$

也是体系可能的状态。

课本第13页倒数第12行的叙述不妥！

叠加原理中的  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$  等是体系任意可能的波函数，没有必要是某物理量的本征态。

组合系数  $|c_i|^2$  仅在  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$  互相正交且归一的情况下才代表概率！物理量的平均值计算公式是量子力学基本假定，不是叠加原理的推论。

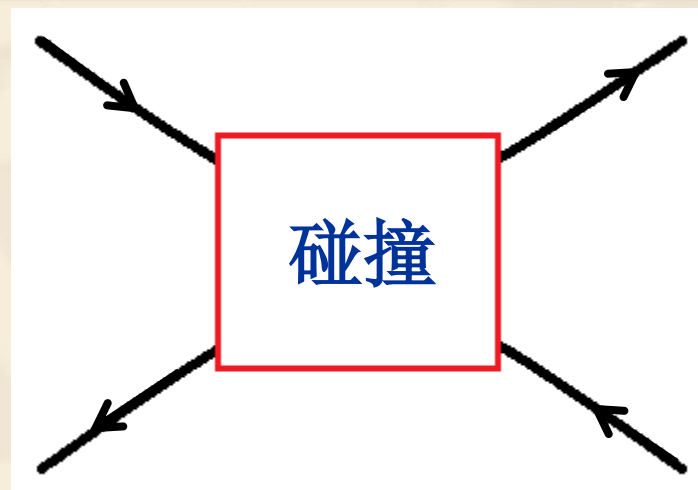
## 1.2.5 Pauli原理

量子世界中全同粒子的不可区分性：

全同粒子：如果两个粒子的所有内禀属性（质量，电荷，自旋，内部结构等等）都相同，这两个粒子就是全同粒子。

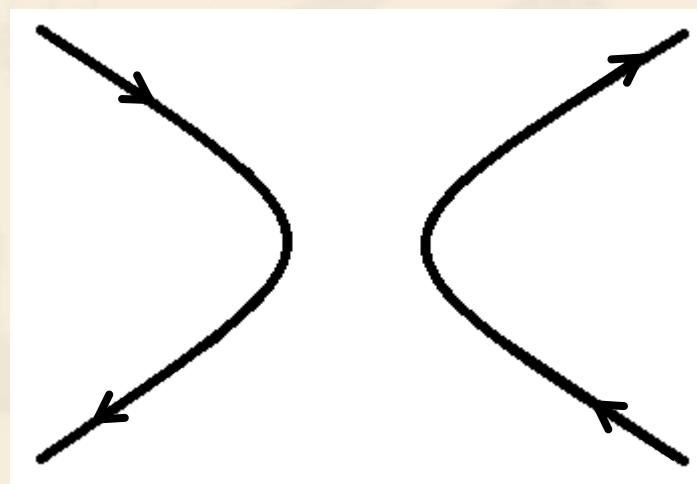
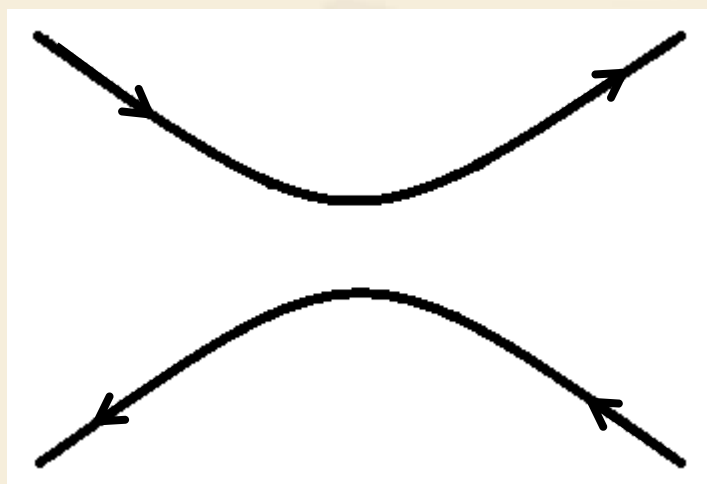
在相同的物理条件下，体系中的两个全同粒子互换位置，将不会体现出任何可观测的效应，也就是原理上无法区分这两个粒子。

在牛顿力学的世界中，我们总是可以通过跟踪两个粒子各自的运动轨迹来区分它们，即使两个完全相同的经典粒子也是可区分的。



无法区分  
两种途径

Two green arrows point downwards from the text, each with a red question mark above it, indicating uncertainty or a question about the two paths shown below.



例：由两个相同粒子组成的系统的波函数记为  $\psi(1,2)$ ，把两个粒子交换一下  $\psi(2,1)$ ，由全同性，我们不能区分交换前后的状态有什么不同，也就是在空间发现粒子几率不变，即：

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2 \rightarrow \psi(1,2) = \pm \psi(2,1) \rightarrow \text{对称和反对称}$$

**Pauli原理**实际上就是对全同粒子体系的波函数的对称性提出要求。由波函数的对称性可以将所有微观粒子分为两类。



## 对称和反对称函数：

满足下列关系的函数称为关于自变量*i, j*对称：

$$\psi(1, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, n) = \psi(1, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, n)$$

其中，*i*表示第*i*个粒子的所有坐标。如果关于任意两组自变量交换都满足上述条件，函数就是对称的。

满足下列关系的函数称为关于自变量*i, j*反对称：

$$\psi(1, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, n) = -\psi(1, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, n)$$

如果关于任意两组自变量交换都满足上述条件，交换偶数次，函数不变号，而交换奇数次，函数变号，那么函数就是反对称的。

## 粒子的分类：玻色子和费米子

包括内禀自由度

玻色子：交换同种粒子的所有坐标，波函数不变。

$$\psi(1, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, n) = \psi(1, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, n)$$

它们的热力学性质用玻色-爱因斯坦统计计算。

费米子：交换同种粒子的所有坐标，波函数反号。

$$\psi(1, \cdots, i, \cdots, j, \cdots, n) = -\psi(1, \cdots, j, \cdots, i, \cdots, n)$$

它们的热力学性质用费米-狄拉克统计计算。

例：中心力场近似下，基态氦原子的两个电子都处在1s轨道上，其波函数可写为

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}; \quad \mathbf{r} = (x, y, z)$$

假设VI：描写全同粒子组成的系统的波函数不是对称的就是反对称的——**Pauli原理**或**全同性原理**。

如果一个体系含有多种粒子，那么**交换两个同种粒子的坐标**，若此种粒子是费米子，波函数变号；若是玻色子，波函数不变。

课本中的假设V实际上是**Pauli不相容原理**，它是Pauli原理的推论。将Pauli原理应用于轨道近似下的多电子体系，就可推导出Pauli不相容原理！历史上，首先提出的是Pauli不相容原理。



## Pauli原理的两个推论：

1. **Pauli不相容原理：** 一个原子轨道或分子轨道中，至多只能容纳两个电子，且自旋相反。
2. **Pauli排斥原理：** 多电子体系中，自旋相同的电子尽可能远离。

**Pauli不相容原理起决定性作用的典型例子：** 金属的自由电子（第8章）、白矮星、中子星。



## 量子力学基本假设小结：

假设I：粒子的运动状态可以用波函数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  全面描述，波函数是粒子的位置坐标  $\mathbf{r}$  和时间  $t$  的函数，波函数模的平方代表粒子出现在空间某处的几率密度。

假设II：每一个描写微观体系的物理量，都有一个对应的线性自共轭算符。其中一个粒子在直角坐标系下的坐标算符和动量算符的表达式为：

$$\hat{x} = x \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{y} = y \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{z} = z \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

### 假设III:

(1) 物理量的测量值一定是对应这个物理量的线性自轭算符的本征值，如果体系处于这个物理量的本征态，那么测量这个物理量时，测量值具有确定值，即本征值。

(2) 体系处于状态  $\psi$ ，准备多个这样的体系，对每个体系测量物理量  $A$ ，那么测得的物理量  $A$  的平均值为：

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{A} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

假设IV：波函数随时间的演化满足薛定谔方程。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

假设V：如果  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$  是体系的可能状态，那么它们的线性组合：

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_k\psi_k$$

也是体系可能的状态。

假设VI：描写全同粒子组成的系统的波函数不是对称的就是反对称的。