Quantum Mechanics

1^{st} edition

Voodoocharisma

Published by Non

http://voodoocharisma.github.io/QuantumMechanics/

Contents

III 专题 Topics

Preface

Preface

量子力学的教材，整体结构利用了矩阵力学的形式，主要目的为弥补国内教材和量子力学课的匮乏。

原稿由英文写成，但是在制作讲义的时候放弃了英文：我写的讲义肯定是不如 Sakurai 的大作，或者其他类似的书的。既然这样的话，为什么要放弃我本就不多的目的——方便中国的读者们阅读呢？

因此，本讲义为中文的，当然如果有时间的话我会把我的英文原稿也弄出来，不过意义并不很大。

本讲义主要参考文献为 [1]，也适当的参考了我自己学习量子力学的时候各个老师写的讲义。

II 基本原理与应用 Principles and Applications

1. 基本概念 Concepts

描述一个态

我们用如下记号：$|\alpha\rangle$ 来描述一个态，这种描述也称为“右矢”。从某种程度上，它可以理解为我们线性代数里面学过的列矢量：

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \tag{1.1}$$

当然，这么写出来的话，肯定要指明我们实在怎样的一组坐标下面来进行这个描述的。一旦清楚的说明坐标了之后，这个态的意义也就明确了起来。在量子力学的课程中，一个很容易造成困扰的概念就是“叠加态”。请大家一定记住，叠加态并不是什么奇怪的事情。比如，你在三维直角坐标系中，有一个点 $\frac{1}{\sqrt{3}}(1,1,1)$，你会觉得“不可思议！竟然可以同时处于 x 轴、y 轴、z 轴的混合态“吗？不会吧。所以，在量子力学里面，你也不必对此大惊小怪——大家其实是同样的数学结构。

有右矢自然就有左矢。代数的讲，一个右矢对应的左矢是它的 Hermitian 共轭[1]，通常会用 $h.c$ 来表示（Hermitian Conjugation）。共轭大家肯定知道，就是复数里面把幅角取反即可了，但是如果在此基础上再做一个转置的话，就构成了 Hermitian 共轭，形成了左矢，也就是一个行向量。

$$\langle\alpha| = (x_1^* \; x_2^* \; \cdots \; x_n^*) \tag{1.2}$$

举一个简单的例子，

[1] 其实这有约定俗成的翻译：厄米；然而，这个翻译实在是不能达意，我并不打算使用它。

■ **Example 1.1** 如果规定

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$$

那么

$$\langle\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i\ 1)$$

■

左矢和右矢之间可以做内积，就像一个行矢量和列矢量做内积（乘法）一样，得到一个数 $\langle\alpha|\beta\rangle = x \in \mathbb{C}$。还是刚才那个例子，

■ **Example 1.2**

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$$

■

这样一组对应的左矢和右矢内积得 1 的称为单位向量，也叫归一的向量，归一的态，等等很多叫法。如果一个态没有归一，对它进行归一化的过程为

$$|\beta\rangle \to \frac{|\beta\rangle}{\sqrt{\langle\beta|\beta\rangle}} \tag{1.3}$$

这里面其实用到了内积的一个小性质：$\langle\alpha|\beta\rangle = (\langle\beta|\alpha\rangle)^*$。读者可以验证一下。

我们说了这么久的态，但是我们知道在波动力学里面，我们描述一个态是利用它的波函数，一般是坐标的函数 $\psi(x)$。这个和我们的态有什么关系呢？

其实很有关系的。我先不着急透露，我们先想想内积的几何意义。$\langle\alpha|\beta\rangle$ 是不是相当于求出 $|\beta\rangle$ 是有多少成分在 $|\alpha\rangle$ 上么？也就是说，

$$|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle|\alpha\rangle + \text{与}|\alpha\rangle\text{垂直的成分} \tag{1.4}$$

那我们考虑这么一组态[2]，$|x\rangle$，它们代表一个态被完全的限制在了 x 处无法移动。那么，一个归一的态 $|\psi\rangle$ 如果能写成坐标空间的波函数形式的话，其最有可能的样子就是

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \tag{1.5}$$

由于无论是波函数还是态矢量（右矢），差一个复数相位都是不会有什么区别的，所以我们的粒子在 $x \to x' + \Delta x'$ 找到的概率，就像一般的量子力学问题里面说的那样，是

$$\int_{x'}^{x'+\Delta x'} |\psi(x)|^2 dx = \int_{x'}^{x'+\Delta x'} \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle \tag{1.6}$$

如果对全空间积分，这个概率是 1，也就是说

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = 1 \tag{1.7}$$

[2]实际上有不可数无穷个态，而且归一的办法和我们之前说的不完全一样，但是这里就先不管数学上这样会不会带来问题了

这是一个平凡的结论，但是实际上这很有一点深意的，本章中间的部分可以看到。

捎带说一句，像 $\langle x|\alpha\rangle$ 这样，可以叫 $|\alpha\rangle$ 的 x 表象。类似的还有动量表象等。不同表象之间的变换等问题随后会讲。

算符

首先介绍一个很重要的算符：单位算符。别急，这个是很无聊，但是却有很重要的作用。而且，我们介绍的并不是那么无聊的形式。

考虑一组完备正交归一的态 $|\lambda_i\rangle$。单位算符 I 就可以写成

$$I = \sum_i |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i| \tag{1.8}$$

为了便于理解，我们来举一个栗子

Example 1.3 三维空间一个矢量

$$\vec{v} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}$$

其中，v_x, v_y, v_z 可以通过 $\langle i\ (or\ j,k)|v\rangle$ 得到。

也就是说，

$$\begin{aligned}|v\rangle &= v_x|i\rangle + v_y|j\rangle + v_z|k\rangle = |i\rangle\langle i|v\rangle + |j\rangle\langle j|v\rangle + |k\rangle\langle k|v\rangle \\ &= (|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k|)|v\rangle\end{aligned}$$

■

正如 (1.8)，我们有

$$|\alpha\rangle = \sum_i |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|\alpha\rangle$$

还有很多一般的关于算符的理论。相信通过前面的理解，我们知道算符在某一组特定的正交完备归一基 $|\lambda_i\rangle$ 下可以表示为矩阵，而矩阵元

$$A_{ij} = \langle\lambda_i|A|\lambda_j\rangle$$

一个物理量显然是一个实数，这实际上要求了它对应的算符是 Hermitian 算符，即

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad i.e., A_{ij} = A^*_{ji}$$

（实际上，在满足 $\mathcal{PT}$ 对称性下这两件事情并不完全一致，不是 Hermitian 算符也可以得到全部实数的本征值）而不是物理量的算符并不非要是 Hermitian 的，如

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \& \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

介绍几个重要的二维 Hermitian，也被称为泡利（Pauli）矩阵：

Definition 1 — Pauli 矩阵.

$$\sigma_0=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\quad \sigma_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_2=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad \sigma_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{1.9}$$

上面四个矩阵被称为 Pauli 矩阵，有的时候也会写成四维（矩阵）矢量的形式，$\vec{\boldsymbol{\sigma}}$。

这四个矩阵十分重要，尤其是在研究自旋 $\frac{1}{2}$ 体系的时候。这部分内容在后面讲角动量的时候你会时常见到。

关于算符还有很多内容，考虑到这是一个启发性的讲义，这里就不赘述了。我们可以从 Exercise 里面逐步学习：

Exercise 1.1 定义

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}0&0&0&\cdots\\1&0&0&\cdots\\0&\sqrt{2}&0&\cdots\\0&0&\sqrt{3}&\cdots\\&&&\ddots\end{pmatrix}$$

求出下面算符的本征态和对应的本征值：

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

■

接下来我们看一下算符的对易关系，其实与其相关的矩阵的对易关系想必你们都学过：

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}]&\overset{def}{\equiv}\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\\ \{\hat{A},\hat{B}\}&\overset{def}{\equiv}\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}\end{aligned} \tag{1.10}$$

这里不仅介绍了对易，也介绍了反对易。这两者同样常见，不同的是，前者经常出现于玻色体系，而后者经常出现于费米体系。

Exercise 1.2 在 Exercise1.1中，我们定义了算符 $\hat{A}$。那么，请计算

$$[\hat{A},\hat{A}^\dagger]=?$$

■

Exercise 1.3 试证明

$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0 \tag{1.11}$$

■

接下来简要介绍一下算符的完备性，证明暂时略去。可以证明的是，存在逆的 Hermitian 算符，即存在 $\hat{B}\hat{A}=I$ 的时候，如果这个 Hermitian 算符的本征态维数有限，那么这个本

征态是完备的。如果无限维，这件事情不一定成立。至于有人问为什么无限维会带来 bug 呢？举个简单的例子证明无限维的时候好多概念都用不了：

■ **Example 1.4** 定义[3]一个无限维的完备正交归一解为 $|i\rangle, i = 0, 1, \cdots\infty$，那么考虑算符

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} |i\rangle\langle i+1|, \quad B = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle\langle i-1|$$

那么，显然有

$$AB = I, \quad BA = I - |0\rangle\langle 0|$$

也就是说，逆矩阵这件事情实际上在无限维的时候定义有一定困难。■

以上就是关于算符的一些一般性质。

特殊的算符

我们知道，大多数情况下，一个粒子的哈密顿量都会包含动能部分，而动能的表示又是依靠动量的。很常见的，我们就会考虑动量算符 p。

密度矩阵，与量子信息基本概念

量子信息可以说是只要具备完善的量子力学知识就能够入门，但是入的好不好得看初等数学功力的一个方向。

量子信息里面一个重要的概念就是密度矩阵。

Definition 2 — 纯态（Pure State）密度矩阵. 对于纯态（一个可以被用态矢量描述的态），归一态矢量为 $|\psi\rangle$，其密度矩阵可以用

$$\hat{\rho}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{1.12}$$

来描述。这样的描述可以略去态矢量的相位，是自由度更小的更“好”的描述。

纯态密度矩阵有很多性质，比如

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger,\ \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1,\ \mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$$

这是由于

$$\rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho$$

一个算符在这个态下的平均值

$$\langle\hat{O}\rangle = \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{O}\hat{\rho})$$

与纯态相对的是混态（Mixed State）。我们来想这么一个问题：纯态就是一个态，按照统计的观点，它的熵就是 $\ln 1 = 0$。而如果我们这个体系描述的东西内部很复杂，各个态

[3]从这里开始，后面很可能算符不写它的那个“帽子”^ 了。

之间自发的跳动，我们不能简单的用一个态来描述，怎么办呢？我们仍然能用密度矩阵来描述。一个最基本的要求就是这个密度矩阵的性质得和纯态一致，即

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger,\ \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$$

一个算符在这个态下的平均值

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{O}\hat{\rho})$$

2. 全同粒子的统计 Identical Particles and Statistics

为什么要讲全同粒子呢？因为，我们的世界有两种粒子，玻色子和费米子，他们的性质截然不同，但又都很重要。上一章讲了基本的数学结构，这一章就是对这两种粒子建立这种数学结构。要注意，只有玻色子和费米子这两种粒子在低维的时候很可能被打破，形成一种“任意子（anyon）”，甚为可怕，其在量子信息中也有很重要的作用，是处理非 Abelian 交换的，可做逻辑门。更多信息可以参考 C. Nayak *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* 80, 1083 (2008).

Fock 空间

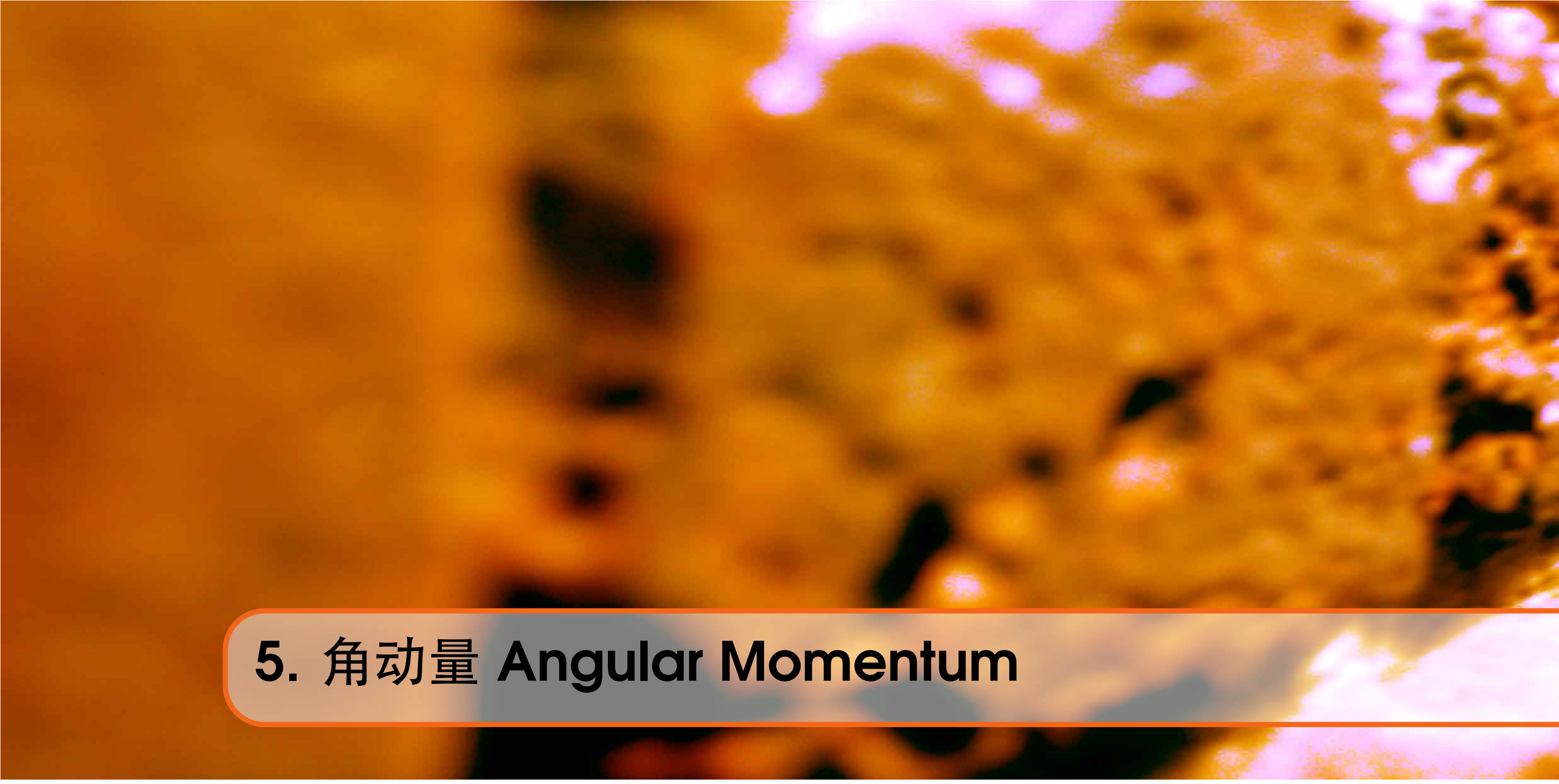
一个简单的说法，Fock 空间就是不同粒子数的态所在的空间。例如，一个玻色体系，有两个能级，那么第一个能级 n 个粒子，第二个能级 m 个粒子的态，我们并不关心其具体的波函数形式 $\psi(x)$ 这样的，而是抽象的写成 $|n,m\rangle$。当然，这里我们还没有明确的定义玻色和费米体系都是什么样子，这个只是简单的给一个大致想法。接下来，我们仔细的构建这套理论。

3. 量子动力学演化 Quantum Dynamics: evolution

4. 近似理论：微扰 Approximation: Perturbation

4.1 不含时 Time-independent

4.2 含时 Time-dependent



5. 角动量 Angular Momentum

角动量问题包含一般的轨道角动量，和更有趣点的自旋，两者能产生磁矩，却有着不一样的产生系数（g 因子）。当然，如果不考虑磁效应的话，角动量有自己的一般理论；但是如果考虑磁效应，利用角动量来解决很多磁学问题是很常见的，一种极端简化的模型就是 Ising Model 和 Heisenberg Model，会在讨论磁学问题的时候详细分析。

5.1 一般理论 General Ideas

角动量的问题其实相对来说更独立一点。它有自己的一套体系。本部分将从基本的数学结构开始建立角动量理论，其中会逐步的引入高级一点的数学描述（群描述），虽然这部分知识并不难，但是却很多时候并不容易理解。

经典角动量的直观推广

很容易证明，经典的角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 对应的算符是一个很个性的算符：它在直角坐标中的三个分量都不对易，而且它们三个都是平权的。我们知道，能够同时确定的物理量必须满足：它们有共同的本征态，换句话说，它们彼此对易。因此，我们在这三个分量里面只能有一个能确定。既然平权，我们不妨取为 z 方向分量。计算仍然给出这三个方向的角动量分量算符，和总角动量的平方这个标量算符也是对易的[1]。

写出来就是

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \tag{5.1}$$

$$[\hat{L}_a, \hat{L}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}L_c \tag{5.2}$$

其中，后者是个标量算符。本章在后面很可能习惯性的把 $\hbar$ 略去，请注意。

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

[1] 这一段里的结论的验算可以参考后面的练习。

于是，如果仅在角动量框架内的话，我们可以取可以同时确定的本征态 $|l,m\rangle$，其中

$$\hat{\mathbf{L}}^2|l,m\rangle = l(l+1)|\hbar^2 l,m\rangle \tag{5.3}$$
$$\hat{L}_z|l,m\rangle = m\hbar|l,m\rangle \tag{5.4}$$

其中呢，$l(l+1)$ 只是写起来比较带感而已，至此我们没给出任何更具体的关于本征值的结论。

Exercise 5.1 考虑到角动量算符的定义，

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}\right)$$

(1) 请验证 (5.1), (5.2)，其中需要计算

$$[\hat{L}_a, \hat{r}_b] = ? \quad [\hat{L}_a, \hat{p}_z] = ?$$

(2) 计算矢量算符

$$\hat{\mathbf{L}}\times\hat{\mathbf{L}} = ?$$

■

可以像前面处理一维谐振子那样处理体系，我们定义阶梯算符

Definition 3 — 阶梯算符.

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \tag{5.5}$$

这个算符有什么好处呢？我们来做一些简单的计算。一个重要的关系就是

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hat{L}_\pm \tag{5.6}$$

这个的推导很简单，可以自己完成。我们要讲的，是 $L_\pm|l,m\rangle$ 这个东西，它也是 $L_z, \mathbf{L}^2$ 的本征态。前者很简单，我们只需要计算下面这个式子：

$$L_z L_\pm|l,m\rangle = (L_\pm L_z \pm L_\pm)|l,m\rangle = (m\pm 1)L_\pm|l,m\rangle$$

由此我们可以看出，很有可能

$$L_\pm|l,m\rangle \overset{?}{=} c|l,m\pm 1\rangle$$

其中 c 是一个待确定的数，可以明确的知道它和 l,m 有关。只需要确定它是不是 $\mathbf{L}^2$ 的本征值为 l 的本征态就行了。我们可以去计算

$$\mathbf{L}^2 L_\pm|l,m\rangle$$

这次，我们得先做点工作：我们直接重新写 $\mathbf{L}^2$ 的表达形式：

$$\mathbf{L}^2 = L_z(L_z+1) + L_-L_+$$

由 (5.6)，很容易证明这个写法满足

$$\mathbf{L}^2 L_\pm|l,m\rangle = L_z(L_z+1)L_\pm|l,m\rangle + L_-L_+L_\pm|l,m\rangle = (m\pm1)(m+1\pm1)L_\pm|l,m\rangle + L_-L_+L_\pm|l,m\rangle$$

验算得到

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hat{L}_z \tag{5.7}$$

由此，我们分别验算 L_+, L_-。先看 L_+

$$L_-L_+L_+ = (L_+L_- + 2L_z)L_+ = L_+(L_-L_+) - 2L_zL_+$$

从而

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^2 L_+|l,m\rangle &= (m+1)(m+2)L_+|l,m\rangle + (L_+(L_-L_+) - 2L_zL_+)|l,m\rangle \\
&= (m+1)(m+2)L_+|l,m\rangle + \left(L_+(\mathbf{L}^2 - L_z(L_z+1)) - 2(m+1)L_+\right)|l,m\rangle \\
&= \left[(m+1)(m+2) + l(l+1) - m(m+1) - 2(m+1)\right] L_+|l,m\rangle \\
&= l(l+1)L_+|l,m\rangle
\end{aligned}$$

另一方面，L_- 满足

$$L_-L_+L_- = L_-(L_-L_+ - 2L_z) = L_-(L_-L_+) - 2L_-L_z$$

从而

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^2 L_-|l,m\rangle &= m(m-1)L_-|l,m\rangle + (L_-(L_-L_+) + 2L_-L_z)|l,m\rangle \\
&= m(m-1)L_-|l,m\rangle + \left(L_-(\mathbf{L}^2 - L_z(L_z+1)) + 2mL_-\right)|l,m\rangle \\
&= \left[m(m-1) + l(l+1) - m(m+1) + 2m\right] L_-|l,m\rangle \\
&= l(l+1)L_-|l,m\rangle
\end{aligned}$$

啊，总之，我们得到了我们喜欢的式子，这回可以给编上号了：

$$L_\pm|l,m\rangle = c|l,m\pm1\rangle \tag{5.8}$$

至于求 c 如何求，这个还是很有技巧的，我们作为练习引导大家一步步求出来。请参考本节末尾 Exercise5.2，结论为 (5.9)，

$$L_\pm|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm1)}|l,m\pm1\rangle$$

接下来我们看一个实际的例子，理解一下我们干了什么。

■ **Example 5.1** 有一个体系，哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hat{L}_z = \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+$$

E_0 是常数，它的本征态显然为各个角动量态 $|l,m\rangle$，假设每个态的能量为 $E_{l,m}$，可以写成

$$\hat{H} = \sum_{l,m} E_{l,m} |l,m\rangle\langle l,m|$$

而通过插入 resolution of identity，哈密顿量可以写成

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+ = \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+ |l,m\rangle\langle l,m| \\ &= \sum_{l,m} E_0 \left[l(l+1) - m(m+1)\right] |l,m\rangle\langle l,m|\end{aligned}$$

从而轻易得出

$$E_{l,m} = E_0 \left[l(l+1) - m(m+1)\right]$$

■

角动量叠加原理

这一部分的内容实际上可以说是不涉及高深数学知识的角动量的最复杂的知识了。

Exercise 5.2 如何求 (5.8) 中的系数 c? 换句话说，如何求

$$\langle l, m \pm 1 | L_{\pm} | l, m \rangle$$

这实际上还包含一个被称为 Condon-Shortley convention 的事情在影响这个 c。它叫 convention 是说明它确实有一些待确定的自由度，就是这个 c 的相位。我们后面会看到。

注意到，由算符的 Hermitianity，

$$\langle l, m | L_{\pm}^{\dagger} | l, m \pm 1 \rangle = \langle l, m | L_{\mp} | l, m \pm 1 \rangle = c^*$$

即

$$L_{\mp} | l, m \pm 1 \rangle = c^* | l, m \rangle, \quad \text{或者说}$$

$$L_{\mp} L_{\pm} | l, m \rangle = c^* c | l, m \rangle$$

这一下就简单了，因为我们注意到，在 $\mathbf{L}^2$ 里面也有类似的项。分开来看：

$$L_- L_+ = \mathbf{L}^2 - L_z(L_z + 1)$$

于是

$$L_+ | l, m \rangle = c | l, m+ \rangle, |c|^2 = l(l+1) - m(m+1)$$

类似的，

$$L_+ L_- = L_- L_+ + 2L_z = \mathbf{L^2} - L_z(L_z - 1)$$

于是

$$L_- | l, m \rangle = c | l, m-1 \rangle, |c|^2 = l(l+1) - m(m-1)$$

著名的 Condon-Shortley convention 规定，

$$c = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}$$

从而

$$L_{\pm} | l, m \rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} | l, m \pm 1 \rangle \tag{5.9}$$

■

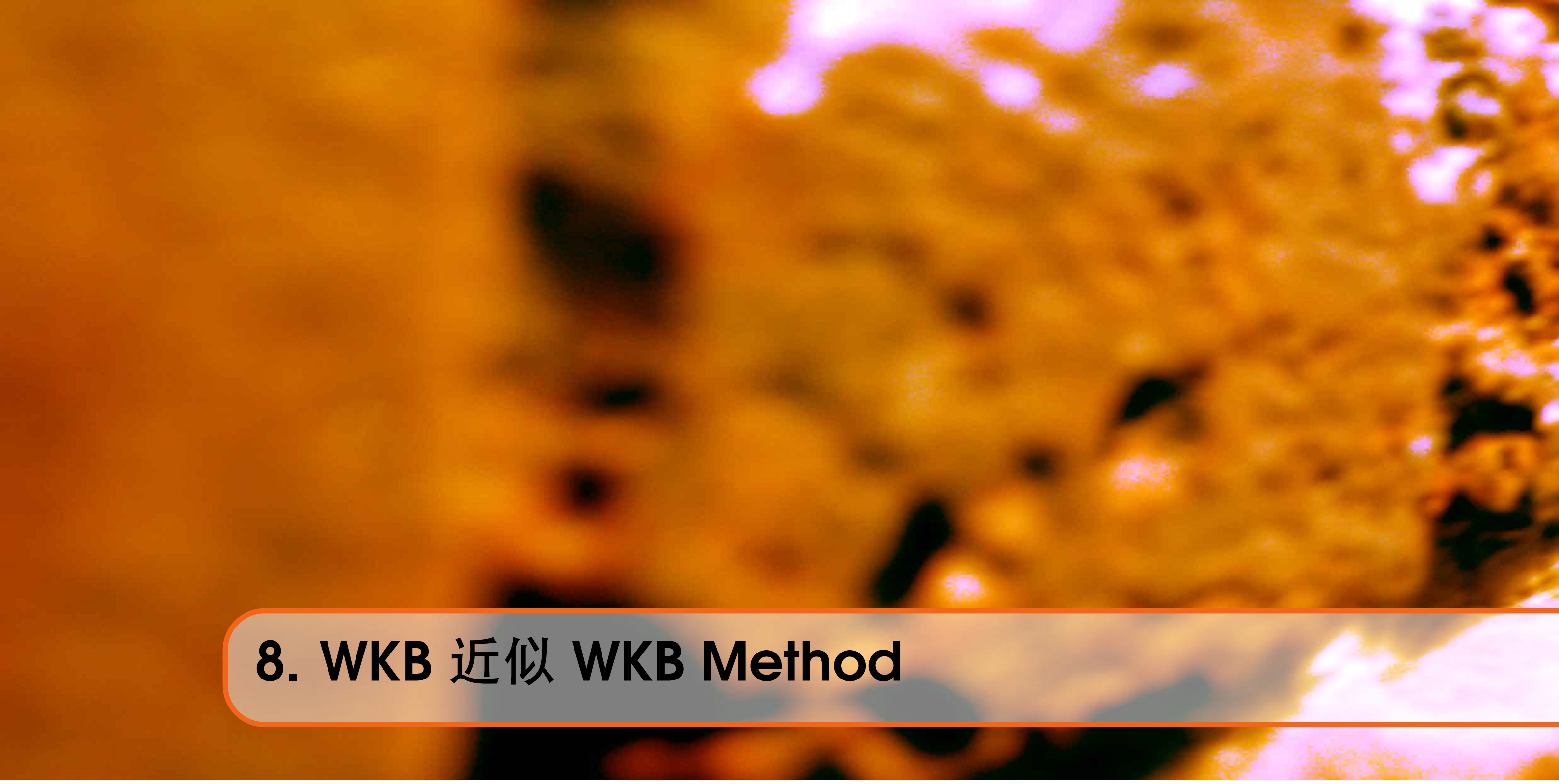
5.2 磁学问题 Magnetic Problems

6. 对称性 Symmetry

7. 散射理论: Scattering Theory (Perturbation)

散射理论的话，主要是分这几个方面。如前面说了，这是一个微扰论的问题，那么然后呢?

专题 Topics



8. WKB 近似 WKB Method

9. 氦原子 Helium Atoms

Bibliography

[1] Jim Napolitano J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, second edition, 2011.