

量子力学笔记

郭蒙

中山大学物理学院，广东，广州，510275

目录

1	波函数	1
1.1	薛定谔方程	2
1.2	波函数的统计诠释	2
1.3	概率	2
1.4	归一化	3
1.5	动量	3
1.6	不确定原理	4
2	定态薛定谔方程	6
2.1	定态	7
2.2	一维无限深方势阱	8
2.3	谐振子	10
2.3.1	代数法	11
2.3.2	解析法	13
2.4	自由粒子	14
2.5	δ 函数势	14
2.5.1	束缚态和散射态	14
2.5.2	δ 函数势阱	14
2.5.3	有限深方势阱	14
3	形式理论	15
3.1	Hilbert 空间	16
3.2	可观测量	16
3.2.1	Hermitian 算符	16
3.2.2	定值态	17
3.2.3	Hermitian 算符的本征函数	17
3.2.4	广义统计诠释	18
4	三维空间中的量子力学	19
5	全同粒子	20
6	不含时微扰理论	21
6.1	非简并微扰理论	22
6.1.1	微扰的概念和一般表达形式	22
6.1.2	一级近似理论	22
7	含时微扰理论	24

目 录	II
8 习 题	25
8.1 波函数习题	26

Chapter 1

波函数

1.1 薛定谔方程

在量子力学中的作用和逻辑等价于经典力学中的牛顿定律：给定适当的初始条件，薛定谔方程决定以后所有时刻的波函数 $\Psi(x, t)$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (1.1.1)$$

1.2 波函数的统计诠释

波恩关于波函数的统计诠释给出， $|\Psi(x, t)|^2$ 给出时刻 t 在 x 处发现粒子的几率，更准确的说

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.2.1)$$

在 t 时刻发现粒子处于 a 和 b 之间的几率

这里有三种学派回答测量和粒子位置之间的关系

1. 现实主义学派：意味着量子力学本身就是不完备的，即量子力学本身的缺陷导致无法告知粒子准确的位置——需要隐变量提供附加信息才能完成对粒子的完整描述。
2. 哥本哈根（Copenhagen）学派，即粒子本就“无处不在”，是观测行为“强迫”粒子出现在特定的位置——但是这样，测量的作用将变得非常的独特，我们将在后续处理这件事情。¹
3. 不可知论学派：即拒绝回答。即无法定义怎样的行为才能够称为测量，那么测量前和测量后的状态也无法被准确的定义，这时候讨论其本质已经是不可能的。

最新的实验为哥本哈根学派的观点做出了较强的支撑：一个粒子在测量前没有一个确定的位置，就像水面的波纹，是测量的过程给出了一个具体数量，在这个意义上，给出了受波函数统计权重限定的特定的结果。连续两次测量（即时间间隔较短）的结果是相同的，事实是第一次测量完全改变了波函数，如图1.1所示，所以它现在是尖锐的在 C 点耸起我们称之为由于测量产生的波函数的坍塌。



图 1.1: 波函数坍塌示意图

1.3 概率

已知 j 的概率分布，定义 j 的函数的平均值

$$\langle f(j) \rangle = \sum_0^\infty f(j)P(j) \quad (1.3.1)$$

给出方差的定义和重要的一个定理

$$\sigma^2 \equiv \langle (\Delta j)^2 \rangle \quad (1.3.2)$$

¹Unfinished.

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \langle (\Delta j)^2 \rangle = \sum (\Delta j)^2 P(j) = \sum (j - \langle j \rangle)^2 P(j) \\
&= \sum (j^2 - 2j\langle j \rangle + \langle j \rangle^2) P(j) \\
&= \sum j^2 P(j) - 2\langle j \rangle \sum j P(j) + \langle j \rangle^2 \sum P(j) \\
&= \langle j^2 \rangle - 2\langle j \rangle \langle j \rangle + \langle j \rangle^2 = \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2.
\end{aligned} \tag{1.3.3}$$

上式取平方根，有 $\sigma = \sqrt{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2}$

1.4 归一化

波函数的统计诠释要求下式必须成立

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \tag{1.4.1}$$

薛定谔方程本身有着不同的特性，会自动保持波函数的归一化，下面给出证明：

我们首先计算

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(x, t)|^2 dx \tag{1.4.2}$$

根据偏导数给出方程右边形式：

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi \tag{1.4.3}$$

将薛定谔方程写做

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \Psi \tag{1.4.4}$$

同时给出方程复共轭的形式

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \Psi^* \tag{1.4.5}$$

代入式1.4.3可得

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right] \tag{1.4.6}$$

则式1.4.2可直接写做

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} \tag{1.4.7}$$

即要求 x 趋于正负无限大的时候 $\Psi(x, t)$ 必须趋于零——否则波函数式不可归一化的，所以得到

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0 \tag{1.4.8}$$

1.5 动量

对于处于 Ψ 态的粒子（即处于“未观测态”的粒子），其 x 的期待值是

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \tag{1.5.1}$$

值得注意的是，这里不意味着对同一体系进行重复测量得到的平均值，而是对含有相同体系的一个系综中的不同体系的重复测量的平均值——如果对同一体系进行重复测量，第一次测量将导致分布的波函数坍缩。

在函数随时间演化的过程中，我们更对 $\langle x \rangle$ 发生的变化感兴趣，联立式1.4.6和式1.5.1, 得到

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int x \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx \quad (1.5.2)$$

利用分部积分公式得到²

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx \quad (1.5.3)$$

对于上式，利用 $\frac{\partial x}{\partial x} = 1$ ，并丢掉了边界项，因为在无穷远处趋于零，再次分布积分得到

$$\langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \quad (1.5.4)$$

这里得到的是 x 期待值的“速度”。在量子力学中，本来就没有一个确切的速度定义——如果一个粒子没有一个确定的位置，就没有一个明确定义的速度，我们只能得到一个特定值的几率。

在习惯中，我们使用动量表示：

$$\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx \quad (1.5.5)$$

我们把 $\langle x \rangle$ 和 $\langle p \rangle$ 的表示式写成更有启发意义的形式：

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \Psi^*(x) \Psi dx \\ \langle p \rangle &= \int \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

比较两个式子，我们可以发现计算任意量的期待值都可以将相应的算符放在 Ψ^* 和 Ψ 之间，然后求相应的积分，具体例子如下式1.5.7

知道了位置和动量的量子力学表达，其他所有的经典力学量都可以表示为坐标和动量的函数。要计算这样的一个量的期待值，可以通过式

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \quad (1.5.7)$$

请读者尝试求出动能的期待值³

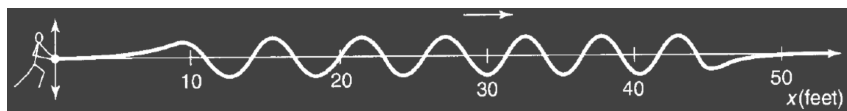
1.6 不确定原理

在直观感受上格里菲斯版的量子力学中给出的绳的类比相当的直观。

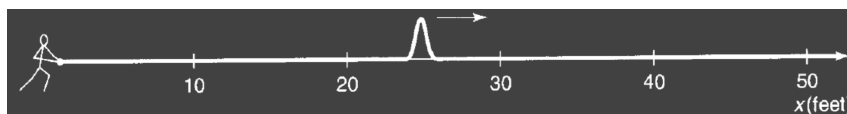
²Unfinished

³答案是

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx \quad (1.5.8)$$



(a) 具有很好的波长定义，但是位置无法确定



(b) 具有很好的位置定义，但是波长无法定义

图 1.2: 不确定性原理

粒子的动量同 Ψ 波长的联系由德布罗意公式给出。在这里我们不加证明的给出 Heisenberg 不确定原理，我们将在后面证明这个关系⁴，在定量上有（其中 σ_x 和 σ_p 分别是 x 和 p 的标准差）

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.6.1)$$

⁴Unfinished

Chapter 2

定态薛定谔方程

2.1 定态

对于薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (2.1.1)$$

在学习阶段，我们研究的绝大部分情况下都会假设 V 是不含时间的。在这种情况下薛定谔方程可以通过分离变量法求解：我们寻找乘积形式的解

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (2.1.2)$$

代入上式通过变形得到

$$i\hbar \psi(x)\varphi'(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x)\varphi(t) + V\psi(x)\varphi(t) \quad (2.1.3)$$

将方程两边同时除以 $\psi(x)\varphi(t)$ ，并将常数令为 E ，得到

$$i\hbar \frac{\varphi'(t)}{\varphi(t)} = E \Rightarrow \frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi(t) \quad (2.1.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V = E \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (2.1.5)$$

其中式2.1.4能够解出得到

$$\varphi(t) = \exp(iEt/\hbar) \quad (2.1.6)$$

第二式2.1.5即为定态 (**time-independent**) 薛定谔方程，如果不指定 V 的话我们就无法进一步求它的解

我们下面简述一下分离变量法在这里可行的原因

1. 虽然波函数本身和时间有关,但是计算几率密度的时候,时间因子相互抵消——在根据式1.5.7得到这时候任何一个期待值都是不含时的,我们可以直接用 ψ 来代替 Ψ

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* e^{+iEt/\hbar} \psi e^{-iEt/\hbar} = |\psi(x)|^2 \quad (2.1.7)$$

2. 它们都是具有确定总能量的态，对于哈密顿量

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (2.1.8)$$

用动量的替换算符得到哈密顿量的替换算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.1.9)$$

这样定态薛定谔方程就可以直接写为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1.10)$$

可以得到总能量的期望值便是 E ，这也是前面常数直接令为 E 的原因。我们验证这个结论，我们可以直接算出 H 的标准差

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0 \quad (2.1.11)$$

这意味着每个样本有同样的值 (分布没有弥散)——结论: 分离变量解有这样一种性质, 总能量的每次测量结果是确定的值 E

3. 一般解是分离变量解的线性叠加，当然对于每个解都有相应的分量常数——每个常数对应能量

不同的波函数，一旦得到分离解就可以表示出一般解的形式

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.1.12)$$

下面简单总结一下，我们研究的一般问题是：给定一个势 $V(x)$ 和一个初始波函数 $\Psi(x, 0)$ ，要求出任何时刻的波函数。我们一般会首先求出定态薛定谔方程，代入初始条件得到在 $t = 0$ 时解的线性组合

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \quad (2.1.13)$$

通过上式找到合适的常数之后，加上含时项便得到

$$\boxed{\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t)} \quad (2.1.14)$$

需要强调的是，要区分开定态解和一般解，一般解中不同的定态有不同的能量，因为其时间因子不能相互抵消。

2.2 一维无限深方势阱

如果粒子在势能分布满足

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{else } x \end{cases} \quad (2.2.1)$$

的区域运动，一个粒子在这样的势能中除了两个端点外都是自由的，在端点处有无穷大的力限制它逃逸，称为一维无限深势阱。

我们可以直观的得到，在势阱外找到粒子的几率是零。在势阱内 $V(x) = 0$ ，我们有定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (2.2.2)$$

求解该 ODE，得到通解

$$\psi = A \sin \mu x + B \cos \mu x \quad (2.2.3)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.2.4)$$

代入边界条件 $\psi(0) = \psi(a) = 0$ ，求解得到

$$\mu a = \pm n\pi, n \in \mathbb{N}^* \quad (2.2.5)$$

考虑到关系 $\sin(-x) = -\sin(x)$ ，上式可以将正负号合并为

$$\mu a = n\pi, n \in \mathbb{N}^* \quad (2.2.6)$$

这个无限深势阱内的前三个定态

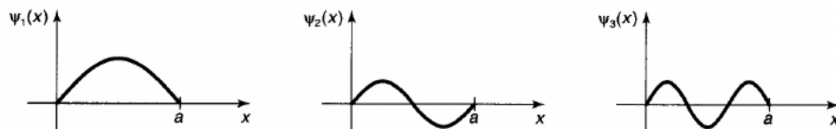


图 2.1: 无限深势阱内的前三个定态示意图

代入原式，得到能量之间的关系

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, n \in \mathbb{N}^* \quad (2.2.7)$$

上面的求解过程有一个有趣的现象， x 轴两端的边界条件没有确定系数的值，反而确定了常数 μ 可能的取值，从而得到了式2.2.7。这里能量的取值和经典情况有所不同，一个量子化的粒子在一维无限深势阱中的能量不能是任意的，它只是这些特殊的许可值，而这一结果（即能量量子化）也是定态薛定谔方程边界条件所要求的结果。

为求出系数 A ，利用归一化条件

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2(kx) dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1 \quad (2.2.8)$$

得到定态薛定谔方程在阱内的解是

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (2.2.9)$$

有前文所述，解定态薛定谔方程会得到一个无限的解集（前三个定态解画在了图2.1中，我们总结一下这些解的性质

1. 它们看起来像在一个长度为 a 的弦上的驻波； ψ_1 具有最低的能量，称为基态；其它态的能量正比于 n^2 增加，称为激发态
2. 它们相对于势阱的中心是奇偶交替的： ψ_1 是偶函数， ψ_2 是奇函数， ψ_3 是偶函数，依次类推
3. 随着能量的增加，态的节点（与 x 轴交点）数逐次增 1； ψ_1 没有（端点不计）， ψ_2 有一个， ψ_3 有两个，依次类推
4. 它们是相互正交的，即满足当 $m \neq n$ 时

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = 0 \quad (2.2.10)$$

证明在脚注中给出¹

事实上，如果考虑 $m = n$ 的情况，我们就可以把正交性和归一性写在一起

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (2.2.11)$$

5. 它们是完备的。即任意一个函数 $f(x)$ 都可以用它们的线性迭加来表示

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (2.2.12)$$

¹证明如下

$$\begin{aligned} \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \cos\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right) \right] dx \\ &= \left\{ \frac{1}{(m-n)\pi} \sin\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \frac{1}{(m+n)\pi} \sin\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right) \right\} \Big|_0^a \\ &= \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\sin[(m-n)\pi]}{(m-n)} - \frac{\sin[(m+n)\pi]}{(m+n)} \right\} = 0. \end{aligned}$$

不难看出，上式即为 $f(x)$ 的傅立叶展开式，可以通过正交归一性求得任意式的系数

$$c_n = \int \psi_n^*(x) f(x) dx \quad (2.2.13)$$

上述的性质不只在无限深势阱的情况下有效：只要势是对称的，第二个形式就成立；对于其他性质，对于任何势都是普适的，但是证明可能会比较繁琐，在此省略。

我们的目的是求解无限深势阱的波函数的解，利用前文式2.1.14，我们加上含时项，得到波函数的定态解为

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i(n^2\pi^2\hbar/2ma^2)t} \quad (2.2.14)$$

含时薛定谔方程的一般解是定态解的迭加

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i(n^2\pi^2\hbar/2ma^2)t} \quad (2.2.15)$$

代入初始的波函数，我们可以通过调整 c_n 系数的值来满足任意初始波函数 $\Psi(x, 0)$ —— ψ_n 的完备性可以保证上述的成立，我们也同样可以利用正交归一性得到相应的待定系数

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \Psi(x, 0) dx \quad (2.2.16)$$

有了这个波函数，就可以用第一节所学的方法来计算任何一个我们有兴趣的力学量。这种步骤对任何势能函数都是一样的，所不同的仅是 ψ 的函数形式和所允许的能量值满足的方程。

2.3 谐振子

经典谐振子的模型是一个质量为 m 物体挂在一个力常数为 k 的弹簧上。其运动由胡克 (Hooke) 定律决定（忽略摩擦力），它的解是

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t) \quad (2.3.1)$$

$$\omega \equiv \frac{k}{m} \quad (2.3.2)$$

由于谐振子在偏离较多的位置胡克定律就是失效，我们一般在势能极小值做泰勒展开

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (2.3.3)$$

并设置相应的势能零点²，就可以得到形如下式

$$V(x) \cong \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 \quad (2.3.4)$$

我们考虑量子力学问题——要求解势能为

$$V(x) = \frac{1}{2}\omega^2 x^2 \quad (2.3.5)$$

时的定态薛定谔方程。我们已经知道，只需解定态薛定谔方程就足够了

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = E\psi \quad (2.3.6)$$

对于这个问题有两种，第一种是幂级数法直接求解微分方程，第二种是巧妙的代数方法。在这里我们

²可参见理论力学中微振动一节

先使用代数方法求解

2.3.1 代数法

我们用更具有启发性的形式改写式2.3.6

$$\frac{1}{2m} [\hat{p}^2 + (m\omega x)^2] \psi = E\psi \quad (2.3.7)$$

求解的基本思想是分解哈密顿算符

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [\hat{p}^2 + (m\omega x)^2] \quad (2.3.8)$$

如果只是数字关系，可以直接进行分解

$$u^2 + v^2 = (iu + v)(-iu + v) \quad (2.3.9)$$

但是对于算符的运算需要考虑不同的运算次序带来的影响（不同的顺序对算符运算有着影响），为找出衡量算符能否交换的一个量度，我们检验这样的一个量

$$a_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp ip + m\omega x) \quad (2.3.10)$$

（前面的因子是为了使计算的结果更加的优美）

我们给出两者的积 a_-a_+

$$\begin{aligned} a_-a_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} (ip + m\omega x)(-ip + m\omega x) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} [p^2 + (m\omega x)^2 - im\omega(xp - px)] \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

正如预期，有一个额外项，即涉及到 $(xp - px)$ ——我们称为 x 与 p 的对易子，这便是衡量算符是否能够交换的量度。我们简记为， A 和 B 的对易子

$$[A, B] = AB - BA \quad (2.3.12)$$

现在将式2.3.11改写为，

$$a_-a_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega} [p^2 + (m\omega x)^2] - \frac{i}{2\hbar} [x, p] \quad (2.3.13)$$

接下来需要求出对易子 $[x, p]$ ，注意：我们引入一个待定函数 $f(x)$ 使这一抽象的运算变得更具像化，在计算的最后再撤去待定函数，对于当前的这一个例子吗，我们有

$$[x, p]f(x) = \left[x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(f) - \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(xf) \right] = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{df}{dx} - x \frac{df}{dx} - f \right) = i\hbar f(x) \quad (2.3.14)$$

得到

$$\boxed{[x, p] = i\hbar} \quad (2.3.15)$$

这个可爱的结果就是**正则对易关系**³

利用上面的关系，我们就可以把式2.3.11改写为

$$a_-a_+ = \frac{1}{\hbar\omega} H + \frac{1}{2} \quad (2.3.16)$$

$$H = \hbar\omega \left(a_-a_+ - \frac{1}{2} \right) \quad (2.3.17)$$

³量子力学中很多神奇的结论都源于坐标和动量不对易这个事实上去。如果将该关系作为量子力学的公理，也可导出 $\hat{p} = (\hbar/i)d/dx$

值得注意的是, 式2.3.17的写法仍然欠缺一些一般性——对易项前的符号与 a_- 和 a_+ 的顺序有关, 更一般的, 我们将谐振子的定态薛定谔方程记为

$$\hbar\omega \left(a_{\pm} a_{\mp} \pm \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi \quad (2.3.18)$$

接下来的步骤就是代数法求解的关键所在——通过阶梯算符生成新解, 即通过升降能量的方式得到其他能量的解。我们首先给出关键性的一个断言, 并随后给出证明: **断言如果 Ψ 能够满足能量为 E 的薛定谔方程, 则 $a_+\psi$ 满足能量为 $(E + \hbar\omega)$ 的薛定谔方程; $a_-\psi$ 满足能量为 $(E - \hbar\omega)$ 的薛定谔方程。** 即

$$\begin{aligned} H(a_+\psi) &= (E + \hbar\omega)(a_+\psi) \\ H(a_-\psi) &= (E - \hbar\omega)(a_-\psi) \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

下面我们给出证明, 在过程中需要注意, 算符对于常数来说没有次序的区别, 可以直接使用交换律——即算符对任意常数都是对易的

$$\begin{aligned} H(a_+\psi) &= \hbar\omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) (a_+\psi) = \hbar\omega \left(a_+ a_- a_+ + \frac{1}{2} a_+ \right) \psi \\ &= \hbar\omega a_+ \left(a_- a_+ + \frac{1}{2} \right) \psi = a_+ \left[\hbar\omega \left(a_+ a_- + 1 + \frac{1}{2} \right) \psi \right] \\ &= a_+ (H + \hbar\omega) \psi = a_+ (E + \hbar\omega) \psi = (E + \hbar\omega) (a_+\psi). \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

我们将 a_{\pm} 称为阶梯算符, 可以通过一个解得到其他能态的解。但是根据这种说法, 我们要考虑边界的问题, 显然是不能一直使用降阶算符进行能态运算的——根据我们的常识, 在基态的时候这一降阶的运算就会停止, 导致这一结果的情况就是归一化条件的存在。它可能是零或者它的平方积分可能是无限大的, 事实上它是前者, 即基态的时候满足⁴

$$a_- \psi_0 = 0 \quad (2.3.21)$$

——这一情况决定了无法进一步使用降阶算符计算

我们接下来代入 a_- 求解这一基态

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right) \psi_0 = 0 \quad (2.3.22)$$

改写为

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0 \quad (2.3.23)$$

很好求解该 ODE

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx \Rightarrow \ln \psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \text{常数} \quad (2.3.24)$$

所以

$$\psi_0(x) = A e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (2.3.25)$$

利用归一化求解系数 A

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \quad (2.3.26)$$

得到 $A^2 = \sqrt{m\omega/\pi\hbar}$, 因此

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (2.3.27)$$

代入薛定谔方程就可以求解相应的能量

⁴Unfinished_Why

然后我们就可以在基态的时候，通过反复使用升阶算符计算激发态，每一次增加能量为 $\hbar\omega$

$$\psi_n(x) = A_n (a_+)^n \psi_0(x), \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.3.28)$$

2.3.2 解析法

我们重新考虑方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi \quad (2.3.29)$$

并尝试使用级数的方法去求解。

为更直观的得到微分方程的解，我们尝试把方程化为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = A\psi \quad (2.3.30)$$

的形式

经过化简，我们得到

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - K) \psi \quad (2.3.31)$$

其中有

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (2.3.32)$$

$$K \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2.3.33)$$

其近似解为

$$\psi(\xi) \approx Ae^{-\xi^2/2} + Be^{+\xi^2/2} \quad (2.3.34)$$

我们的主要方向是求解上面的方程，并得到能量 E 可能的情况（即所有 K 可能的值），首先在 $x \rightarrow \infty$ 时， $\xi \rightarrow \infty$ ，且 $\psi \rightarrow 0$ ，所以相关的解可以化简为

$$\psi(\xi) = h(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (2.3.35)$$

代入定态薛定谔方程得到

$$\frac{d^2h}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh}{d\xi} + (K - 1)h = 0 \quad (2.3.36)$$

这是一个 Legendre 方程，按照数学物理方法中的结论，其中 h 的级数展开解有

$$h(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j \quad (2.3.37)$$

其截断时的特征值需要满足

$$K = 2n + 1 \quad (2.3.38)$$

也即能量需要满足

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3.39)$$

这样写出归一化谐振子定态可以写为⁵

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (2.3.40)$$

H 为 Hermitian 多项式。

⁵其中还包含对归一化系数的小调整，具体可以参见教材

在这里补充一个结论，对于任何的谐振子定态有

2.4 自由粒子

自由粒子（处处 $V(x)=0$ ），在经典理论中意味着粒子做等速运动。我们沿用上一节谐振子的处理方式，将方程写作

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.4.1)$$

用指数形式表示其一般解等于

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.4.2)$$

现在对于无穷远处的情况没有办法限制：自由粒子可以具有任何正的能量值，我们加上标准的时间因子得到完整的波函数方程

$$\Psi(x, t) = Ae^{ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)} + Be^{-ik(x + \frac{\hbar k}{2m}t)} \quad (2.4.3)$$

我们可以看出上式的对称性——事实上，两个项分别代表向不同方向传播的波，因为其形式上只有符号的区别，我们可以将它们合并写成一项

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)} \quad (2.4.4)$$

其中满足⁶

$$k \equiv \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \begin{cases} k > 0 \Rightarrow \text{向右传播} \\ k < 0 \Rightarrow \text{向左传播} \end{cases} \quad (2.4.5)$$

则自由粒子的“定态”是传播的波，其波长等于 $\lambda = 2\pi/|k|$ 。

我们发现自由粒子的波函数是不可归一化的

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = |A|^2(\infty) \quad (2.4.6)$$

该波函数用作线性叠加依然是有意义的，但是不可归一化说明自由粒子不能存在于一个定态——即没有一个确定的能量。在一般的波函数求解的问题中，会给定 $t=0$ 时的初始状态，我们可以通过傅立叶逆变换得到

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (2.4.7)$$

2.5 δ 函数势

2.5.1 束缚态和散射态

薛定谔方程的两类解恰好对应束缚态和散射态。这种区分在量子的范畴甚至更清晰，因为隧道效应（我们会马上讨论到）允许粒子“渗透”穿过任何有限的势垒，所以最关键的是无限远处的势：

$$\begin{cases} E < [V(-\infty) \text{ 和 } V(\infty)] \Rightarrow \text{束缚态,} \\ E > [V(-\infty) \text{ 或 } V(\infty)] \Rightarrow \text{散射态.} \end{cases} \quad (2.5.1)$$

2.5.2 δ 函数势阱

2.5.3 有限深方势阱

⁶这里需要说明的是，在该方程的解中，与经典粒子速度相匹配的是波包的群速度而非定态时的相速度

Chapter 3

形式理论

3.1 Hilbert 空间

在 N 维空间中, 可以简单地用对应于 N 个正交归一基矢的分量, 可以用行列矩阵来表示

$$|\alpha\rangle \rightarrow \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.1.1)$$

同样可以定义两个矢量的内积

$$\langle \alpha | \beta \rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_N^* b_N \quad (3.1.2)$$

矩阵变换可以写做

$$|\beta\rangle = T|\alpha\rangle \rightarrow \mathbf{b} = \mathbf{T}\mathbf{a} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & t_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

将所有在特定区域的平方可积函数的集合

$$f(x) \quad \text{满足} \quad \int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty \quad (3.1.4)$$

构成的一个矢量空间, 称为希尔伯特空间。在量子力学中, 波函数是处于希尔伯特空间中的。

定义两个函数的内积

$$\langle f | g \rangle \equiv \int_a^b f(x)^* g(x) dx \quad (3.1.5)$$

如果一个函数与自身的内积为 1, 我们称之为归一化的; 如果两个函数的内积为 0, 那么这两个函数是正交的; 如果一组函数即是归一的也是相互正交的, 称之它们为正交归一的。

$$\langle f_m | f_n \rangle = \delta_{mn} \quad (3.1.6)$$

3.2 可观测量

3.2.1 Hermitian 算符

对于一个可观测量, 一次测量结果的期望值和多次测量的平均值应当相同

$$\langle \psi | \hat{Q} \psi \rangle = \langle \hat{Q} \psi | \psi \rangle \quad (3.2.1)$$

我们称这样的算符为 Hermitian 算符, Hermitian 算符的期望值是实数, 可观测量由厄密算符表示。

举个例子, 我们可以证明动量算符是厄密算符¹

$$\langle f | \hat{p} g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^* \frac{\hbar}{i} \frac{dg}{dx} dx = \frac{\hbar}{i} f^* g \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{df}{dx} \right)^* g dx = \langle \hat{p} f | g \rangle \quad (3.2.2)$$

¹通常会采用到分部积分法

3.2.2 定值态

通常的, 当你全同体系组成的系综测量一个可观测量 Q , 每个体系都处于相同的状态 Ψ , 每次测量并不能得到相同的结果——这就是量子力学中的不确定性问题: 是否能够制备一个态使得每一次观测 Q 都一定得到同样的值? 如果你喜欢, 可以称这样的态为可观测量 Q 的定值态。²

则对于

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi \quad (3.2.3)$$

称为算符 \hat{Q} 的本征值方程, q 是对应的本征值。一个算符所有本征值的集合称为这个算符的谱。有时候两个 (或者多个) 线性独立的本征函数具有相同的本征值, 这种情况称为谱的简并。

3.2.3 Hermitian 算符的本征函数

对于厄密算符的本征函数 (也即可观测的定值态) 分成两类情况

1. 如果谱是连续的, 那么本征函数是不可归一化的, 并且不能代表可能的波函数
2. 如果谱是分立的, 那么它们的本征值是实数且不同本征值的本征函数是正交的

某些算符只有分立谱, 某些算符只有连续谱, 某些算符两者都具有。

分立谱

数学上厄密算符归一化的本征函数有两个性质, 我们在前文也已经提到, 这里在给出性质的同时给出证明

定理 1: 它们的本征值是实数

证明: 假设

$$\hat{Q}f = qf \quad (3.2.4)$$

$$\langle f | \hat{Q}f \rangle = \langle \hat{Q}f | f \rangle \quad (3.2.5)$$

(\hat{Q} 是厄密算符)。那么有

$$q\langle f | f \rangle = q^*\langle f | f \rangle \quad (3.2.6)$$

(q 是一个数, 所以它可以移出积分号外, 并且因为内积的左侧是右侧函数的复共轭 (等式 3.6) 所以在右边 q 也同样移出) 但是 $\langle f | f \rangle$ 不能是 0 ($f(x) = 0$ 不是正当的本征函数), 所以 $q = q^*$, 因此 q 是实数。证毕。

定理 2: 属于不同本征值的本征函数是正交的

证明: 假设

$$\hat{Q}f = qf, \quad \hat{Q}g = q'g \quad (3.2.7)$$

\hat{Q} 是厄密算符。则有 $\langle f | \hat{Q}g \rangle = \langle \hat{Q}f | g \rangle$, 所以

$$q'\langle f | g \rangle = q^*\langle f | g \rangle \quad (3.2.8)$$

(再次, 内积是存在的因为假定本征函数是位于希尔伯特空间内)。但是 q 是实数 (由定理 1), 所以如果 $q' \neq q$ 那么必然有 $\langle f | g \rangle = 0$ 。

补充一个公理: 可观测量算符的本征函数是完备的, (在希尔伯特空间中) 任何函数都可以用它们的线性迭加来表达)

²实际上, 我们已经知道一个例子: 哈密顿的定态是定值态: 测量一个粒子处于定态 Ψ_n 时的总能量, 必定得到相应的“允许的”能量 E_n

连续谱

3.2.4 广义统计诠释

在直接给出广义统计诠释的结论之前，我想先从波函数线性叠加的形式引入。一个可观测量的本征函数是完备的，所以波函数可以写作它们的线性叠加（在这里已经假设该本征函数的谱是分立的；尽管如此，之后也很好推广到连续谱的情况）：

$$\Psi(x, t) = \sum c_n f_n(x) \quad (3.2.9)$$

由于本征函数是正交归一的，可以用傅立叶展开技巧得到

$$c_n = \langle f_n | \Psi \rangle = \int f_n(x)^* \Psi(x, t) dx \quad (3.2.10)$$

定性上来说。 c_n 告诉我们“ Ψ 中包含有多少 f_n ”，并且一次测量一定给出算符 \hat{Q} 的一个本征值，它看起来是合理的，得到某一特定本征值 q_n 的几率应该取决于 Ψ 中“包含 f_n 的量”。但是，广义统计诠释的精髓就在于，因为几率是由波函数的模平方决定的，其精确度量实际上是 $|c_n|^2$ ，我们可以马上证明这一点，利用关系 $\hat{Q}f_n = q_n f_n$ ，我们可以得到：

$$\langle Q \rangle = \sum_{n'} \sum_n c_{n'}^* c_n q_n \langle f_{n'} | f_n \rangle = \sum_{n'} \sum_n c_{n'}^* c_n q_n \delta_{n'n} = \sum_n q_n |c_n|^2. \quad (3.2.11)$$

可以看见概率确实是和 $|c_n|^2$ 有关，而且相应的满足归一化条件³

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (3.2.12)$$

为了验证这一结论，我们可以用现在的语言作用在前文对位置测量的统计诠释上

³这也可以从波函数归一化得出：

$$\begin{aligned} 1 = \langle \Psi | \Psi \rangle &= \left\langle \left(\sum_{n'} c_{n'} f_{n'} \right) \middle| \left(\sum_n c_n f_n \right) \right\rangle = \sum_{n'} \sum_n c_{n'}^* c_n \langle f_{n'} | f_n \rangle \\ &= \sum_{n'} \sum_n c_{n'}^* c_n \delta_{n'n} = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2. \end{aligned}$$

Chapter 4

三维空间中的量子力学

Chapter 5

全同粒子

Chapter 6

不含时微扰理论

6.1 非简并微扰理论

6.1.1 微扰的概念和一般表达形式

对于之前一些简单的势场（如一维无限深势阱），我们已经可以求出精确解，并且得到相应的能量本征值。记作

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (6.1.1)$$

现在如果我们对这个势进行微小扰动（比如在势阱底部加入一个小的突起），我们期望可以找到一个新的本征函数和本征值：

$$H^0 \psi_n = E_n \psi_n^0 \quad (6.1.2)$$

微扰理论即是这样一套理论：它可以利用无微扰是的精确解去求出有微扰时候的近似解。

我们可以将加入微扰项之后的哈密顿量表示为

$$H = H^0 + \lambda H' \quad (6.1.3)$$

相应的，我们可以将能量和波函数也相应的展开¹

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \end{aligned} \quad (6.1.4)$$

将式6.1.4和6.1.3代入式6.1.2并合并同类项能够得到

$$\begin{aligned} &H^0 \psi_n^0 + \lambda (H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0) + \lambda^2 (H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1) + \dots \\ &= E_n^0 \psi_n^0 + \lambda (E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2 (E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0) + \dots \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

由此可以推导出直到 n 次幂满足的等式关系

6.1.2 一级近似理论

由上节的式6.1.5可以得到

$$H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0 \quad (6.1.6)$$

将等式两端同时对 ψ_n^0 做内积运算，可以得到²

$$\langle \psi_n^0 | H^0 \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | H' \psi_n^0 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle \quad (6.1.7)$$

注意其中的 H^0 和 E_n^0 项，经过简单的变换它们可以抵消掉，又根据 $\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1$ 可以得到

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \quad (6.1.8)$$

这是一级近似理论中的一个基本结果：在实际中也是量子力学最重要的方程。它说明能量的一级修正就是微扰在非微扰态中的期待值

为更加直观的理解这个结论，我们以无微扰的无限深势阱波函数作为例子应用这个结论³

¹你可能对于这里 λ 的引入抱有疑问，事实上它也完全不是必须要引入的——它只是作为一个标定来提示我们各物理量的展开分别对应多少幂次，具体例子可以参见 <https://www.zhihu.com/question/480216895/answer/2066207326>，我们将会在后文给出不引入 λ 的推导方案

²虽然我们没有对算符 H 做出特殊的标注，但是请时刻记住算符的各项性质，在这里由于 E 是常数，所以它可以直接提出 $\langle \psi_n^0 |$ 外面

³Unfinished

下面我们着手解决波函数的一级修正，将式6.1.6重写

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^1 = - (H' - E_n^1) \psi_n^0 \quad (6.1.9)$$

方程右边已经是已知函数，整个方程是关于 ψ_n^1 的非齐次微分方程。由于无微扰的波函数完备的，可以表示出同一矢量空间内的任一波函数，我们就将 ψ_n^1 写为 ψ_n^0 的线性组合

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} c_m^{(n)} \psi_m^0 \quad (6.1.10)$$

在求和时没有包含 $m = n$ 项，因为当 ψ_n^1 满足式6.1.9时，由于 ψ_n^1 已经由 ψ_n^0 线性表出，则 ψ_n^0 显然成立，这样可以让我们简化 ψ_n^0 项。这样一来，只要我们求解出系数 c_m^n ，我们就可以得到波函数的一级近似值。

将式6.1.10代入式6.1.9可以得到

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m^{(n)} \psi_m^0 = - (H' - E_n^1) \psi_n^0 \quad (6.1.11)$$

同对能量的处理方式一样，我们将上式两边同时取 ψ_l^0 的内积，可以得到

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m^{(n)} \langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \rangle = - \langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_l^0 | \psi_n^0 \rangle \quad (6.1.12)$$

取 $l = n$ 的时候上式左边等于零，会退化到式6.1.8，当我们取 $l \neq n$ 时，可以得到

$$(E_l^0 - E_n^0) c_l^{(n)} = - \langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \quad (6.1.13)$$

可以表示出系数

$$c_m^{(n)} = \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (6.1.14)$$

所以，

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} \psi_m^0 \quad (6.1.15)$$

Chapter 7

含时微扰理论

Chapter 8

习题

8.1 波函数习题

假设从高度为 h 的悬崖上释放一块石头。当石头下落时, 以随机的间隔, 我摄取了一百万张照片。在每一张照片上我测量石头已经落下的距离。问: 所有这些距离的平均值是多少? 也就是说, 下降距离的时间平均是多少?