量子力学笔记

郭蒙
中山大学物理学院，广东，广州，510275

目录

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 $\Psi(x,t)$

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

$$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx \tag{1.2.1}$$

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。

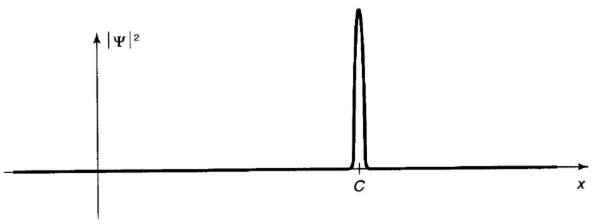


图 1.1: 波函数坍缩示意图

1.3 概率

已知 j 的概率分布，定义 j 的函数的平均值

$$\langle f(j)\rangle = \sum_0^{\infty} f(j)P(j) \tag{1.3.1}$$

给出方差的定义和重要的一个定理

$$\sigma^2 \equiv \left\langle(\Delta j)^2\right\rangle \tag{1.3.2}$$

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

[1] Unfinished.

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

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

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

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

利用分部积分公式得到[2]

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

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

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

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:

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

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:

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

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

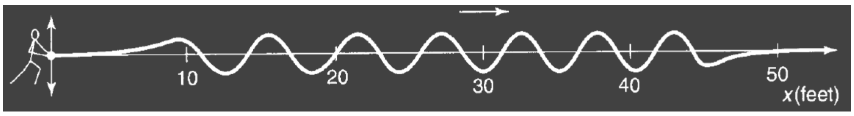
知道了位置和动量的量子力学表达，其他所有的经典力学量都可以表示为坐标和动量的函数。要计算这样的一个量的期待值，可以通过式

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

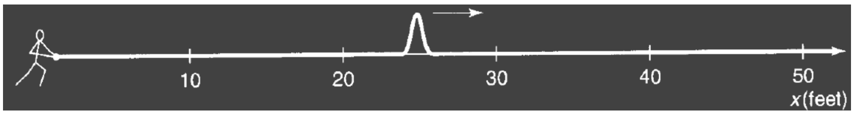
请读者尝试求出动能的期待值[3]

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。



(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

[2] Unfinished

[3] 答案是

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

理，我们将在后面证明这个关系[4]，在定量上有（其中中 σ_x 和 σ_p 分别是 x 和 p 的标准差）

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{1.6.1}$$

[4] Unfinished

Chapter 2

定态薛定谔方程

2.1 定态

对于薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial x}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\Psi \tag{2.1.1}$$

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

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t) \tag{2.1.2}$$

代入上式通过变形得到

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

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

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

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

其中式2.1.4能够解出得到

$$\varphi(t)=\exp(iEt/\hbar) \tag{2.1.6}$$

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

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

2. 它们都是具有确定总能量的态，对于哈密顿量

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

用动量的替换算符得到哈密顿量的替换算符

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

这样定态薛定谔方程就可以直接写为

$$\hat{H}\psi=E\varphi \tag{2.1.10}$$

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

$$\sigma_H^2=\left\langle H^2\right\rangle-\langle H\rangle^2=E^2-E^2=0 \tag{2.1.11}$$

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

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

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

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

通过上式找到合适的常数之后，加上含时项便得到

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

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

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0\le x\le a\\ \infty, & else\ x\end{cases} \tag{2.2.1}$$

的区域运动，一个粒子在这样的势能中除了在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

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

求解该 ODE，得到通解

$$\psi=A\sin\mu x+B\cos\mu x \tag{2.2.3}$$

$$\mu=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2.2.4}$$

代入边界条件 $\psi(0)=\psi(a)=0$，求解得到

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

考虑到关系 $\sin(-x)=-\sin(x)$，上式可以将正负号合并为

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

这个无限深势阱内的前三个定态

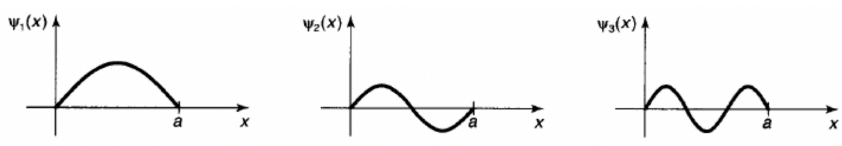


图 2.1: 无限深势阱内的前三个定态示意图

代入原式，得到能量之间的关系

$$\boxed{E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\ ,n \in \mathbb{N}^*} \tag{2.2.7}$$

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

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

得到定态薛定谔方程在阱内的解是

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

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

$$\int \psi_{\mathrm{m}}^*(\mathrm{x})\psi_{\mathrm{n}}(\mathrm{x})dx = 0 \tag{2.2.10}$$

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

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

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

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

[1]证明如下

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

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

$$\boxed{c_n = \int \psi_{\mathrm{n}}^*(\mathrm{x}) f(x) dx} \tag{2.2.13}$$

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

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

含时薛定谔方程的一般解是定态解的迭加

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

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

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

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

$$x(t) = A\sin(\omega t) + B\cos(\omega t) \tag{2.3.1}$$

$$\omega \equiv \frac{k}{m} \tag{2.3.2}$$

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

$$V(x) = V\left(x_0\right) + V'\left(x_0\right)\left(x-x_0\right) + \frac{1}{2}V''\left(x_0\right)\left(x-x_0\right)^2 + \cdots \tag{2.3.3}$$

并设置相应的势能零点[2]，就可以得到形如下式

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

我们考虑量子力学问题————要求解势能为

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

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

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

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

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

求解的基本思想是分解哈密顿算符

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

如果只是数字关系，可以直接进行分解

$$u^2+v^2=(iu+v)(-iu+v) \tag{2.3.9}$$

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

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

（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_+

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

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

$$[A,B]=AB-BA \tag{2.3.12}$$

现在将式2.3.11改写为，

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

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

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

得到

$$\boxed{[x,p]=i\hbar} \tag{2.3.15}$$

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

$$a_-a_+=\frac{1}{\hbar\omega}H+\frac{1}{2} \tag{2.3.16}$$

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

[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

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

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

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

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

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

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]

$$a_-\psi_0 = 0 \tag{2.3.21}$$

————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

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

改写为

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0 \tag{2.3.23}$$

很好求解该 ODE

$$\int\frac{d\psi_0}{\psi} = -\frac{m\omega}{\hbar}\int xdx \Rightarrow \ln\psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + \text{常数} \tag{2.3.24}$$

所以

$$\psi_0(x) = Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \tag{2.3.25}$$

利用归一化求解系数 A

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

得到 $A^2 = \sqrt{m\omega/\pi\hbar}$，因此

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

代入薛定谔方程就可以求解相应的能量

[4] Unfinished_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 $\hbar\omega$

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

2.3.2 解析法

我们重新考虑方程

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

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

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = A\psi \tag{2.3.30}$$

的形式

经过化简，我们得到

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

其中有

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \tag{2.3.32}$$

$$K \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{2.3.33}$$

其近似解为

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

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 $x \to \infty$ 时，$\xi \to \infty$，且 $\psi \to 0$，所以相关的解可以化简为

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

代入定态薛定谔方程得到

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

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

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

其截断时的特征值需要满足

$$K = 2n+1 \tag{2.3.38}$$

也即能量需要满足

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

这样写出归一化谐振子定态可以写为[5]

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

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

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

用指数形式表示其一般解等于

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

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

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

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

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

其中满足[6]

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

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

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

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

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

2.5 δ 函数势

2.5.1 束缚态和散射态

薛定鄂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:

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

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

$$|\alpha\rangle \to \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \tag{3.1.1}$$

同样可以定义两个矢量的内积

$$\langle\alpha \mid \beta\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots a_N^* b_N \tag{3.1.2}$$

矩阵变换可以写做

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

将**所有在特定区域的平方可积函数的集合**

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

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

$$\langle f \mid g\rangle \equiv \int_a^b f(x)^* g(x) dx \tag{3.1.5}$$

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。

$$\langle f_m \mid f_n\rangle = \delta_{mv} \tag{3.1.6}$$

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

$$\langle\psi \mid \hat{Q}\psi\rangle = \langle\hat{Q}\psi \mid \psi\rangle \tag{3.2.1}$$

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]

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

[1]通常会采用到分部积分法

3.2.2 定值态

通常的, 当你对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

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi \tag{3.2.3}$$

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

$$\hat{Q}f = qf \tag{3.2.4}$$

$$\langle f \mid \hat{Q}f\rangle = \langle \hat{Q}f \mid f\rangle \tag{3.2.5}$$

($\hat{Q}$ 是厄密算符)。那么有

$$q\langle f \mid f\rangle = q^*\langle f \mid f\rangle \tag{3.2.6}$$

(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 $\langle f \mid f\rangle$ 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

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

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

$$q'\langle f \mid g\rangle = q^*\langle f \mid g\rangle \tag{3.2.8}$$

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

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）：

$$\Psi(x,t)=\sum c_n f_n(x) \tag{3.2.9}$$

由于本征函数是正交归一的，可以用傅立叶展开技巧得到

$$c_n=\langle f_n \mid \Psi\rangle=\int f_n(x)^*\Psi(x,t)dx \tag{3.2.10}$$

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 $\hat{Q}f_n=q_nf_n$，我们可以得到：

$$\langle Q\rangle=\sum_{n'}\sum_n c_{n'}^*c_nq_n\langle f_{n'} \mid f_n\rangle=\sum_{n'}\sum_n c_{n'}^*,c_nq_n\delta_{n'n}=\sum_n q_n|c_n|^2. \tag{3.2.11}$$

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]

$$\sum_n |c_n|^2=1 \tag{3.2.12}$$

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:

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

Chapter 4

习题

4.1 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?