量子力学基础回顾

光电科学与工程学院　王智勇

备注

各位同学本科阶段的专业背景各不相同，约70%的同学没有正式学过量子力学。为了保证本课程的学习效果，根据往年的经验，在教学大纲中增设了四到五个学时的量子力学回顾，使得本课程更具有自足性(self-containedness)，其用意是：

1）基于本课程的学习内容，有必要在这里对量子力学进行简要复习和回顾；

2）对于本科阶段没有学过量子力学的同学，算是快速恶补所需要的知识点（考虑到这部分同学，下面给出的复习方式，不是那种高度抽象概括式的）；

3）有部分需要掌握的量子力学知识，是本科阶段没有学过或者学得不够的，需要补充学习。

工科生在本科阶段学的量子力学，是非相对论量子力学，其中量子力学状态主要用波函数来描述，基于一次量子化意义上的。但科研文献上大多用Dirac符号表达量子态，本课程亦如此。此外，本课程会学到二次量子化内容，涉及产生算符和湮灭算符等概念；会用到密度算符(密度矩阵)等理论工具。

例如，对于Dirac符号这一表达量子态的数学工具，要能明白下面的意思

$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \{|x\rangle\} \xleftrightarrow{\text{类比}}$ 坐标系1: $\{\boldsymbol{e}_i\}$

$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \{|p\rangle\} \xleftrightarrow{\text{类比}}$ 坐标系2: $\{\boldsymbol{e}_i'\}$

状态矢量(态矢)$|\psi\rangle \xleftrightarrow{\text{类比}}$ 三维空间矢量$\boldsymbol{r}$

位置波函数$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \leftrightarrow$ 坐标系1中的坐标分量$r_i = \boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{r}$

动量波函数$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle \leftrightarrow$ 坐标系2中的坐标分量$r_i' = \boldsymbol{e}_i' \cdot \boldsymbol{r}$

一、量子力学的缘起：旧量子理论

- 根据经典电磁理论推导出来的黑体辐射公式，与实验观测结果不相符。为此，Planck提出了能量子假设，打开了量子力学的大门，被称之为量子力学之父。
  (电磁能量的发射和吸收是一份一份的，而不是连续的)
- 为了解释光电效应和康普顿效应，爱因斯坦引入光量子假说和光的波粒二象性假设。
  (电磁场直接就是由一份一份的光子构成的;光既有波动性又有粒子性)
- 核外电子绕原子核运动，是一种加速运动，按照经典电磁理论会产生电磁辐射而失去能量，最终掉入原子核。玻尔为了解决这一悖论、并解释氢原子光谱,引入了他的量子化假设。
- 德布罗意将光的波粒二象性假设推广至实物粒子，提出物质波假设。

1. 普朗克 能量子假说

(1) 电磁辐射和吸收的能量是不连续的，是一份一份的

$$E = n\varepsilon \ \ (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

(2) 电磁辐射和吸收的每一份能量与频率有定量关系

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega, \ \hbar = h/2\pi$$

(3) 由此推得的普朗克黑体辐射公式，与实验结果在全波段都相符

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

(黑体辐射的单色功率密度)

2. 爱因斯坦 光量子假说：光的波粒二象性

$$E = h\nu = \hbar\omega,\ p = h/\lambda = \hbar k$$

3. 玻尔氢原子理论（其中的粒子轨道概念只有历史意义）

1. 定态假设 $L = nh/2\pi = n\hbar,\ n = 1,2,3,\cdots$

2. 量子跃迁假设 $h\nu = \hbar\omega = \left|E_k - E_n\right|$

注：Planck只是假定电磁场能量在发射和吸收时是一份一份的，而爱因斯坦假定电磁场本身就是由一份一份的能量单元（光子）组成的，被Planck反对，认为爱因斯坦迷失了方向。

4. 德布罗意物质波假说：实物粒子的波粒二象性

$$\nu = E/h,\ \lambda = h/p$$

一个能量为*E*动量为*P*的实物粒子同时具有波动性, 且:

$$\left.\begin{array}{l} \lambda = \dfrac{h}{p},\ p = \dfrac{h}{\lambda} \\[2em] \nu = \dfrac{E}{h},\ E = h\nu \end{array}\right\} \text{爱因斯坦–德布罗意关系式}$$

与粒子相联系的波称为物质波或德布罗意波

λ — **德布罗意波长**

教学对象是硕士生和博士生，多一些科学创造的启发性思维引导

备注

显然，德布罗意物质波满足以下关系

$$1)\ E=\hbar\omega=\sqrt{m^2c^4+p^2c^2}=\frac{mc^2}{\sqrt{1-u_g^2/c^2}};\quad 2)\ p=\hbar k=\frac{mu_g}{\sqrt{1-u_g^2/c^2}}$$

$$\text{相速}: u_p=\frac{\omega}{k}=\frac{E}{p};\quad \text{群速}: u_g=\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}=\frac{p}{E}c^2\Rightarrow 3)\ u_pu_g=c^2$$

课外兴趣练习（不作要求，全凭自愿）

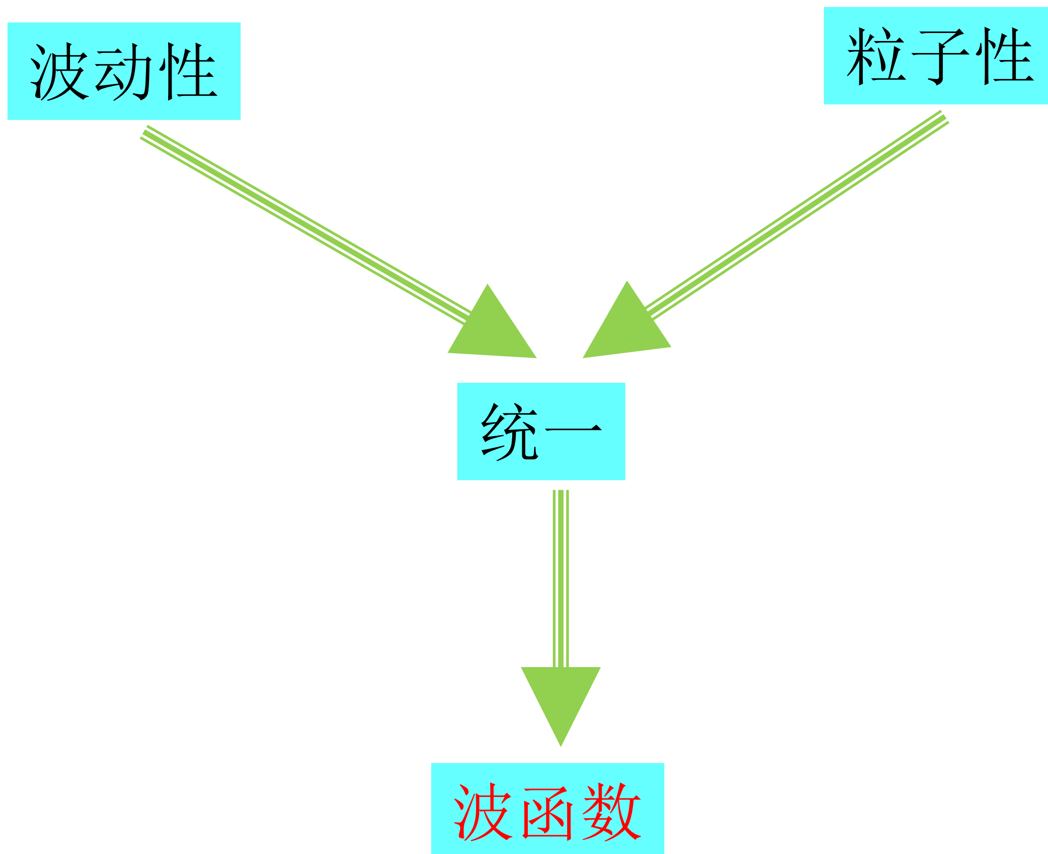
以真空电磁波导为例，可以证明波导内的电磁波，满足以上德布罗意物质波的关系1)、2)、3)。提示：此时p是光子沿波导方向传播的动量；不难发现，光子在波导内存在等效静止质量m。

二、量子力学的建立：正式的量子理论

- 如何在物理上理解粒子性和波动性的统一
- 如何揭示背后隐藏的物理规律
- 如何由以上这些盲人摸象式的认知碎片，推演出一个统一的、系统化的理论

解决以上问题，完成了由旧量子论向正式量子论的过渡——量子力学的建立

1. 波函数及其物理解释述



德布罗意波不代表一个实在的物理场的波动，那么它是什么波？它的本质是什么？

1.1.自由粒子波函数的引入

自由粒子 $\Rightarrow E = \text{const.},\ \boldsymbol{p} = \text{const.}$

$\Rightarrow \omega = E/\hbar = \text{const.},\ \boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar = \text{const.}$

在经典电磁场理论中，对沿$\boldsymbol{r}=(x, y, z)$传播的单色平面波，有：

$$A(\boldsymbol{r},t) = A_0 \exp[-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] = A_0 \exp[-\mathrm{i}\frac{1}{\hbar}(\hbar\omega t - \hbar\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]$$

$$= A_0 \exp[-\mathrm{i}(Et - \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})/\hbar]$$

推广：能量为E, 动量为$\boldsymbol{p}$的自由粒子沿$\boldsymbol{r}$方向运动，其波函数假设为：

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 \exp[-\mathrm{i}(Et - \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})/\hbar]$$

$\omega = E/\hbar,\ k = p/\hbar$ (矢量形式$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar$),

式中 $\hbar = h/2\pi,\ p = |\boldsymbol{p}|,\ k = |\boldsymbol{k}|$

即自由粒子在三维空间中运动的波函数为：

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi_0\exp[-\mathrm{i}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})/\hbar]$$

$$=\Phi(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)$$

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}=p_x x+p_y y+p_z z$$

描写粒子状态的波函数，它通常是一个复函数。

其中 $\Phi(\boldsymbol{r})=\Psi_0\exp(\mathrm{i}\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar)$ 是空间波函数

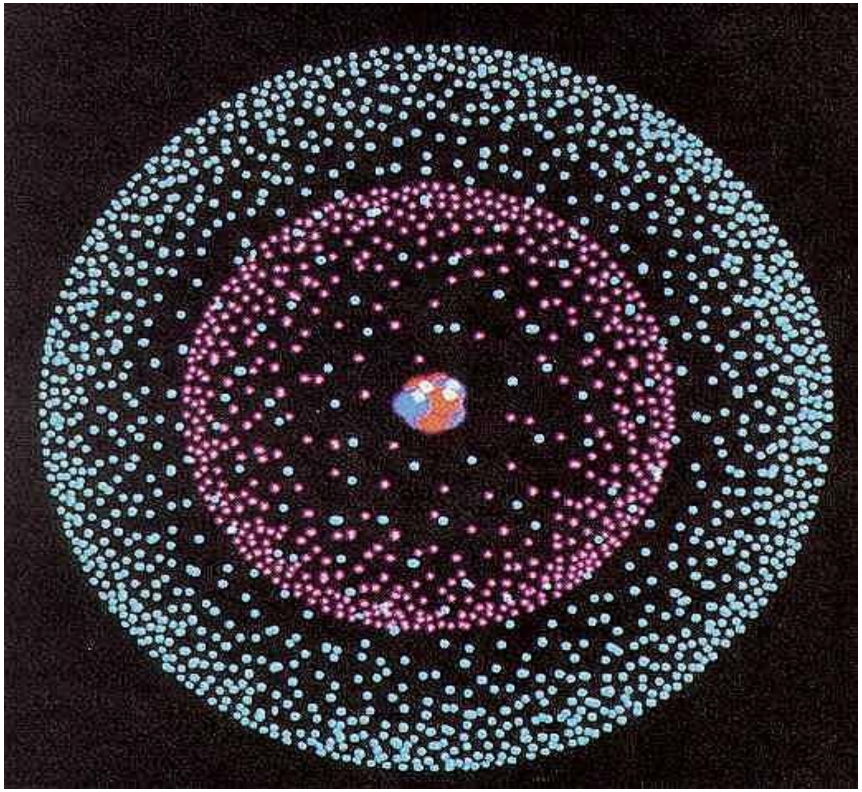
此波函数描述动量、能量不变的粒子（自由粒子）的运动状态。

自由粒子 $|\Psi|^2=|\Psi_0|^2=\text{constant}$

问题：电磁场的物理意义我们清楚，推广到一般物质时的波函数，其物理意义又是什么?

1.2 波函数的玻恩统计解释

在某一时刻、某一空间位置，粒子出现的概率密度正比于该时刻、该位置处波函数模的平方.



德布罗意波并不像经典波那样代表某种实在的物理场的波动，而是刻画粒子在空间中概率分布的概率波。

右图是计算机仿真的核外电子分布图象(原子核被放大了)，电子云替代轨道概念。

经典的“轨道”已无意义!

备注：电磁场E和B模的平方对应光强，与光子数密度成正比，从而正比于光子出现的概率。但是不可轻易定义光子波函数。

波函数Ψ是描述粒子在空间概率分布的“概率振幅”(几率幅)

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) \rightarrow \text{概率振幅(几率幅)}$$

其模的平方对应概率密度：

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t) \rightarrow \text{概率密度}$$

代表t时刻，在空间位置$\boldsymbol{r}$处单位体积内找到粒子的几率，称为概率密度(几率密度)。

在位置$\boldsymbol{r}$附近的体积元$\mathrm{d}V$内，于t 时刻发现粒子的 概率 为：

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}V$$

这是玻恩1926年给出的波函数Ψ的统计解释。

注意：有可观测意义的是 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$, 而不是$\boldsymbol{\Psi}$

波函数既然存在概率幅解释，有必要归一化(总概率等于1)

以下例题仅供本科阶段没有学过量子力学的同学自学

例1： 将波函数 归一化：$f(x)=\exp\left(-\alpha^2 x^2/2\right)$

（时谐因子略去不写，下同）

解： 设归一化因子为C，则归一化的波函数为

$$\Psi(x)=C\exp(-\alpha^2 x^2/2)$$

满足归一化条件 $\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x)|^2 \mathrm{d}x=1$

计算积分得 $|C|^2=\alpha/\pi^{1/2} \longrightarrow C=(\alpha/\pi^{1/2})^{1/2}\exp(\mathrm{i}\delta)$

取 $\delta=0$，则归一化的波函数为

$$\Psi(x)=(\alpha/\pi^{1/2})^{1/2}\exp(-\alpha^2 x^2/2)$$

例2：设粒子在一维空间运动, 其状态可用波函数描述为：

$$\begin{cases}\psi(x,t)=0, & x<0 \\ \psi(x,t)=Axe^{-\lambda x}, & x\geq 0\end{cases}$$

其中A为任意常数

求：归一化的波函数；

解：由归一化条件,

$$\int_{-\infty}^{0}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x+\int_{0}^{\infty}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=1$$

即： $A^2\int_0^\infty x^2\exp(-2\lambda x)\mathrm{d}x=1\Rightarrow A=2\lambda\sqrt{\lambda}$

于是归一化的波函数 $\psi(x,t)=2\lambda\sqrt{\lambda}xe^{-\lambda x}$

注意

两个波函数描述同一个量子态的基本判据：

——由它们计算出的概率分布完全一样

波函数ψ乘上一个常数C，与原波函数ψ描述同一状态，例如，它们在两个不同位置的相对概率分布相同

$$\frac{\left|C\psi(\boldsymbol{r}_1,t)\right|^2}{\left|C\psi(\boldsymbol{r}_2,t)\right|^2}=\frac{\left|\psi(\boldsymbol{r}_1,t)\right|^2}{\left|\psi(\boldsymbol{r}_2,t)\right|^2}$$

特例：波函数乘上一个常数相位因子,与原波函数描述同一状态

ψ与$\exp(\mathrm{i}\delta)\psi$描述同一个归一化的量子状态

$$\because\quad \left|\exp(\mathrm{i}\delta)\right|^2=1$$

1.3 波函数的性质（标准化条件）

- 自然条件：单值、有限和连续。
- 归一化条件 $\int_{\Omega}|\Psi(\mathbf{r},t)|^2\mathrm{d}V=1$ $(\Omega-$全空间$)$

1. **单值**——概率密度确定性所要求

2. **连续**—— $\psi,\ \dfrac{\partial\psi}{\partial x},\ \dfrac{\partial\psi}{\partial y},\ \dfrac{\partial\psi}{\partial z}$ 连续（在不同区域分界处）

3. **有限**——概率不可能无穷大

4. **平方可积**——归一化 $\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=1$

$\psi(\mathbf{r},t)$ 在同一时刻同一位置，只能取同一个确定的值——单值性

电子的双缝干涉实验：

只开上缝时，电子有一定的概率通过上缝,

其状态用 $\psi_1(x)$ 描述，电子的概率分布为 $P_1 = |\Psi_1|^2$

只开下缝时，电子有一定的概率通过下缝,

其状态用 $\psi_2(x)$ 描述，电子的概率分布为 $P_2 = |\Psi_2|^2$

双缝齐开时, 电子同时通过上缝和下缝的状态用总的概率幅描述

总的概率幅为 $\Psi_{12} = \Psi_1 + \Psi_2$

电子可通过双缝的总概率为

$$P_{12} = |\Psi_{12}|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 \underline{+\Psi_1^*\Psi_2 + \Psi_1\Psi_2^*}$$

$$\neq |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 = P_1 + P_2$$

双缝齐开时, 是概率幅相加，而不是概率相加, 出现了干涉。

可见，干涉是概率波的干涉，是由于概率幅的线性叠加产生的。

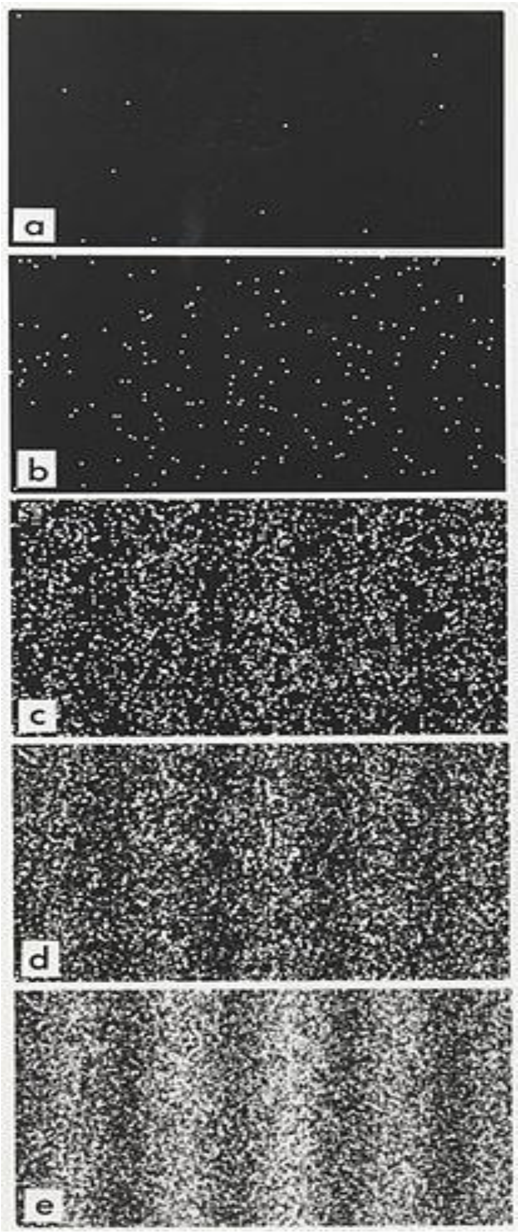
即使只有一个电子，当双缝齐开时，

它的状态也要用 $\boldsymbol{\Psi_{12} = \Psi_1 + \Psi_2}$ 来描述

是同一个粒子的两个量子力学状态之间的相干叠加

微观粒子的波动性，实质上就是概率幅的相干叠加性。

电子双缝干涉实验的统计解释

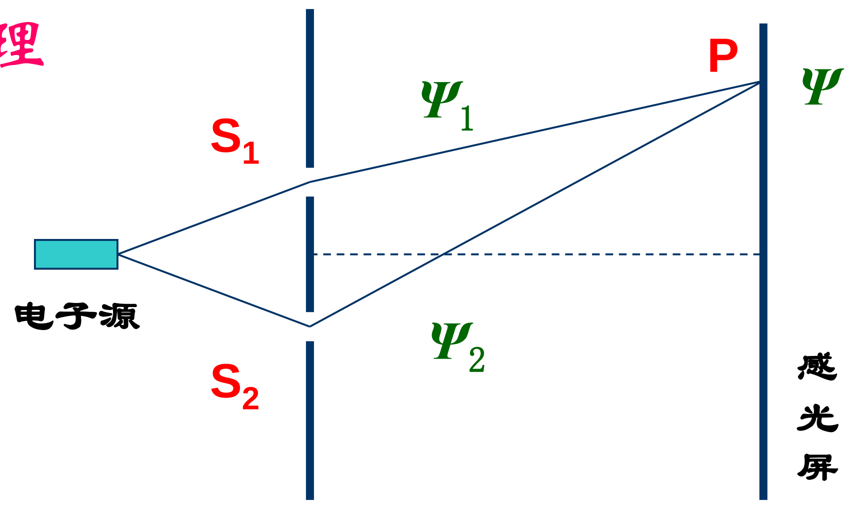


让电子单个单个地通过双缝（相邻电子之间的时间间隔可以很长），只要时间足够长，就可以形成可观测的干涉条纹。概率较大的地方形成明纹，概率较小的地方形成暗纹。明暗干涉条纹不是电子波函数的形状，而是电子波函数模方的形状，体现的是电子的概率分布情况。

这说明单个的电子运动就具有随机性。双缝干涉是同一个电子的两种量子力学状态之间的干涉，它只能用“单个电子同时穿过两个缝”来解释

一旦观测到电子到底从哪个缝通过，就不再存在干涉条纹；只要存在干涉条纹，就只能解释为电子同时从两个缝通过。

从双缝干涉实验到态叠加原理



当两个缝都开着时，电子既不处在ψ_1态，也不处在ψ_2态，而是处在ψ_1和ψ_2的线性叠加态$\psi=\psi_1+\psi_2$。可见，若ψ_1和ψ_2是电子的可能状态，则其线性叠加态$\psi=\psi_1+\psi_2$也是其可能状态。

思考题：如果开三个缝、四个缝…甚至把中间的屏去掉，会怎样呢？

叠加态的概率计算：

干涉项

$$w=|\psi|^2=|\psi_1+\psi_2|^2$$

$$=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2+\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*$$

电子穿过狭缝S_1出现在P点的几率密度

电子穿过狭缝S_2出现在P点的几率密度

正是由于相干项的出现，才产生了干涉条纹。

量子力学的路径积分原理，衍射的量子力学本质……

二能级原子可处于两个能级的相干叠加态为，光子可处于两种化状态的叠加

3. 态叠加原理

1. 若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是粒子的可能状态，它们的线性叠加也是粒子的可能状态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n = \sum_k c_k\psi_k$$

2. 当体系处于 ψ 态时，通过测量发现体系处于 ψ_k 态的概率是 $|c_k|^2$ $(k = 1, 2, \cdots, \cdots, n)$，并且有：

$$\sum_{k=1}^{n} |c_k|^2 = 1$$

推论：若粒子的所有基本状态都知道，则其任一状态必然是这些基本状态的某种线性叠加。

态叠加原理的更一般表述

1. 若$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是粒子的可能状态，则它们的线性叠加也是粒子的可能状态 (c_k 为任意复常数)

离散： $\psi = \sum_k c_k \psi_k$

连续： $\psi = \int c_k \psi_k \, \mathrm{d}k$

2. 当体系处于 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ 态时，测量发现体系处于ψ_k态的概率是 $|c_k|^2$ $(k=1, 2, \cdots, n)$，并且有（连续情形的换成积分）：

$$\sum_{k=1}^{n} |c_k|^2 = 1$$

即：当体系处于状态ψ时，通过多次反复测量，会发现该体系处于ψ_k状态的概率为$|c_k|^2$ ($k=1, 2, 3\ldots, n$)。

4、位置空间波函数与动量空间波函数

位置空间波函数，可以表示成不同动量平面波的叠加。利用(三重)Fourier变换，可实现位置空间与动量空间波函数之间的变换

令 $\Psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \equiv \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})$, 有

三维动量空间体积元

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p},t) \exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}, \quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z$$

叠加系数$c(\boldsymbol{p},t)$与波函数$\psi(\boldsymbol{r},t)$构成一个Fourier变换对：

三维位置空间体积元

$$c(\boldsymbol{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\boldsymbol{r},t) \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}, \quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

位置波函数$\psi(\boldsymbol{r},t)$ $\longleftrightarrow$ **动量波函数**$c(\boldsymbol{p},t)$

Fourier**变换对**

位置空间波函数与动量空间波函数：物理意义

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p},t)\exp(\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p},\quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r},t)\exp(-\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$\psi(\boldsymbol{r},t)$是位置空间波函数，又称为位置表象下的波函数；
$c(\boldsymbol{p},t)$是动量空间波函数，又称为动量表象下的波函数.

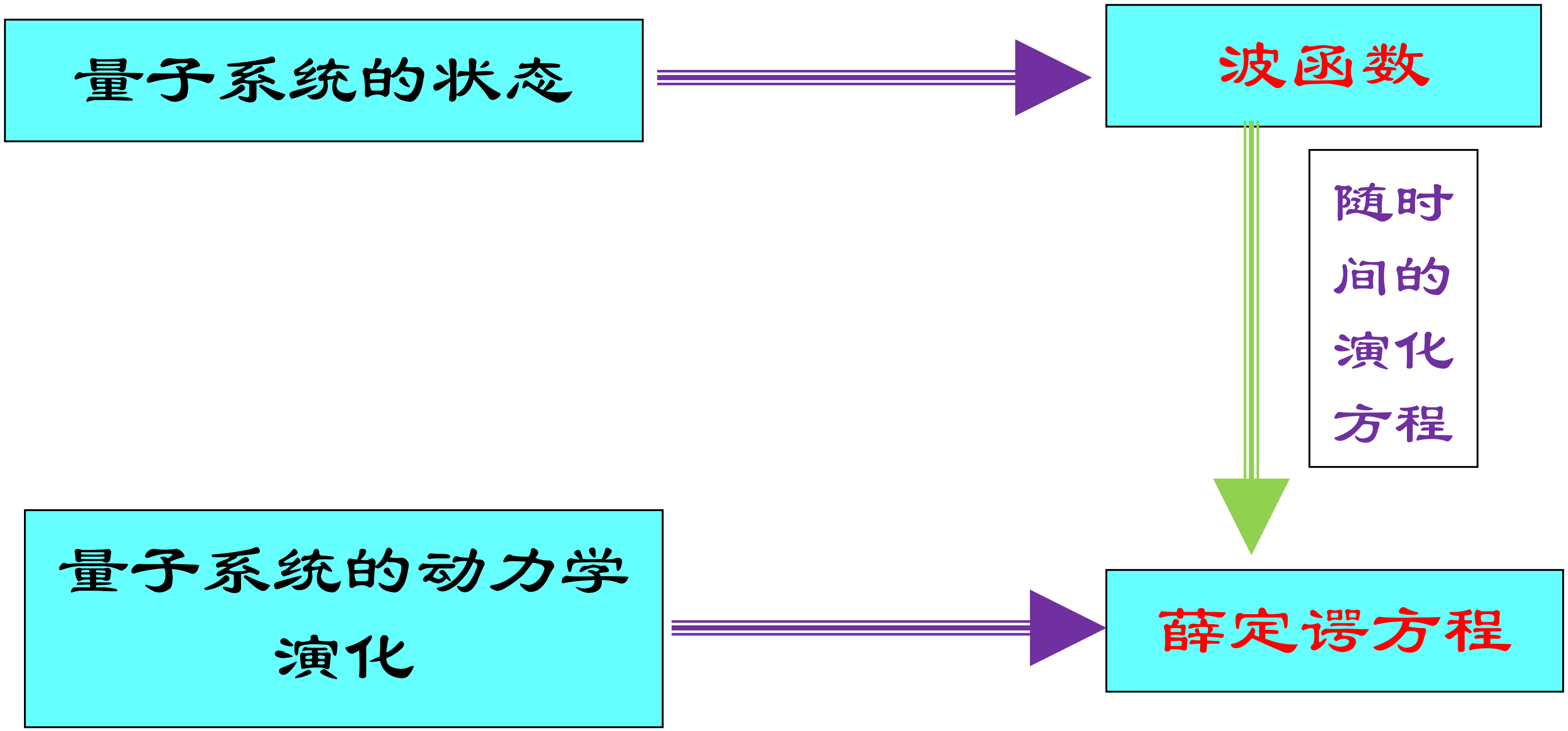
$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$：粒子于时刻$t$ 在位置$\boldsymbol{r}$ 附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 体积元内的几率
$|c(\boldsymbol{p},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$：粒子于时刻$t$ 在动量$\boldsymbol{p}$ 附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ 体积元内的几率

常用计算公式

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

$$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')$$

5、波函数与薛定谔方程



5.1 薛定谔方程的建立（简要讲解，主要供学生课外阅读）：

对于质量为μ的自由粒子单色平面波

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]=A\exp[-\mathrm{i}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})/\hbar]$$

将上式对时间求偏微分：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]\Rightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi=-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]=-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\psi\Rightarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=E\psi,\ E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu},\quad(1)$$

其中: $\boldsymbol{p}^2=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}=p_x^2+p_y^2+p_z^2$

同理，将上式对空间坐标求偏微分：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]=A\exp[\mathrm{i}(p_x x+p_y y+p_z z-Et)/\hbar]\Rightarrow$$

$$\begin{cases}\dfrac{\partial}{\partial x}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_x}{\hbar}\psi\\ \dfrac{\partial}{\partial y}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_y}{\hbar}\psi\\ \dfrac{\partial}{\partial z}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_z}{\hbar}\psi\end{cases}\Rightarrow\nabla\psi=\frac{\mathrm{i}\boldsymbol{p}}{\hbar}\psi;\quad\begin{cases}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_x}{\hbar}\dfrac{\partial}{\partial x}\psi=-\dfrac{p_x^2}{\hbar^2}\psi\\ \dfrac{\partial^2}{\partial y^2}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_y}{\hbar}\dfrac{\partial}{\partial y}\psi=-\dfrac{p_y^2}{\hbar^2}\psi\\ \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\psi=\dfrac{\mathrm{i}p_z}{\hbar}\dfrac{\partial}{\partial z}\psi=-\dfrac{p_z^2}{\hbar^2}\psi\end{cases}$$

$$\Rightarrow\nabla^2\psi=-\frac{\boldsymbol{p}^2}{\hbar^2}\psi,\ E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\Rightarrow-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu}\psi=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\psi=E\psi,\quad(2)$$

其中∇是梯度算符矢量：$\nabla=(\dfrac{\partial}{\partial x},\ \dfrac{\partial}{\partial y},\ \dfrac{\partial}{\partial z})=\boldsymbol{e}_x\dfrac{\partial}{\partial x}+\boldsymbol{e}_y\dfrac{\partial}{\partial y}+\boldsymbol{e}_z\dfrac{\partial}{\partial z}$,

∇^2是拉普拉斯算符：$\nabla^2=\nabla\cdot\nabla=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$,

同理，$\boldsymbol{p}^2=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}=p_x^2+p_y^2+p_z^2$

比较以上(1)和(2)两式，可得：

$$\boxed{\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi = E\psi \\ -\dfrac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu}\psi = \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\psi = E\psi \end{cases} \Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi, \ (3)}$$

根据态叠加原理，一般波函数可以由平面波叠加而成

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})\exp[i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]d^3\boldsymbol{p}$$

对它分别求关于时间和空间坐标的偏导数，一样可以得到：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})E\exp[i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]d^3\boldsymbol{p}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})\left(-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right)\exp[i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]d^3\boldsymbol{p}$$

因此

$$(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2)\psi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})(E-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu})\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar]\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=0$$

$$\Rightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi$$

即方程(3)对于一般的位置空间波函数也是成立的

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t)}$$

由于 $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi=E\psi$，称 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$ 为能量算符

如果只是到此为止，故事将是平庸的……

当系统的总哈密顿算符不显含时间时，即是能量算符

非平凡的一步：

将$\hat{H}$推广到系统的总哈密顿算符(包括显含时间的和不显含时间的)

例如对于处于势场$U(\boldsymbol{r})$ 中的粒子，总能量$E=\dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+U(\boldsymbol{r})$,

总哈密顿算符$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U$, 此时(3)式推广为：

$\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi,\quad(4)$ $\rightarrow$ 作为公设而引入的薛定谔方程

它是(非相对论)量子力学的基本方程，可称为薛定谔方程或者薛定谔波动方程，

通常情况下，单个粒子的薛定谔方程可以写成：

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r},t)}\qquad(4)$$

注意：薛定谔方程是一种公设，以上只是启发性引入，不是证明

5.2 定态问题

若势函数U不显含时间t，

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r},t),\quad (1)$$

时间和坐标可变量分离，设方程的特解为：

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})f(t),\quad (2)$$

代入式(1),得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})=E,\quad (3)$$

左边只与时间变量有关，右边只与空间变量有关，说明它们只能等于一个常数，将这个常数记为E.

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=Ef(t) \Longrightarrow f(t)\sim\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)=\exp(-\mathrm{i}\omega t)$$

将分离变量后的波函数

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})f(t)=\psi_E(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar) \quad (2)$$

代入薛定谔方程(1)，方程两边消掉时谐因子，得

$$\boxed{[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\psi_E(\mathbf{r})=E\psi_E(\mathbf{r})} \qquad (4)$$

波函数（2）描述的态具有确定的能量E，称为定态，此波函数称为定态波函数，对应方程（4）称为定态薛定谔方程。

而波函数 $\Psi(\mathbf{r},t)=\sum_E C_E\psi_E(\mathbf{r})e^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$ 描述的态具多个可能的能量，是非定态

本征值问题

$$[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\,\psi_E(\mathbf{r})=E\psi_E(\mathbf{r})$$

在上方程中，定义哈密顿算符：

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}=\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})$$

得定态薛定谔方程的哈密顿形式：

$$\hat{H}\psi_E=E\psi_E \qquad (5)$$

象（5）这样，具有（将算符所代表的数学运算称作“作用”）

算符作用于波函数 = 常数乘以这波函数

形式的方程称为该算符的本征方程，常数称为该算符的本征值，波函数称为该算符的本征函数。本征函数描述的态称为本征态

系统处于能量的本征态时，能量具有确定值

所谓定态问题，就是求出体系所有可能的本征波函数、以及对应的本征能量E，可归结为求解“定态方程（4）+定解条件”构成的**能量本征值问题**:

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})]\psi_E(\boldsymbol{r}) = E\psi_E(\boldsymbol{r})$$

+定解条件

本征函数系： $\psi_{E_1}(\boldsymbol{r}),\ \psi_{E_2}(\boldsymbol{r}),\ \dots,\ \psi_{E_n}(\boldsymbol{r}),\ \dots$

能量本征值(其集合称为谱)： $E_1,\ E_2, \dots, E_n,\ \dots$

本征函数： $\psi_{E_n}(\boldsymbol{r},t) = \psi_{E_n}(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar)$

求出能量本征态和本征值之后

能量本征态构成体系的一组“完备的基函数集合”$\{\psi_{E_n}\}$.
根据态叠加原理，这个体系处于任一状态的波函数，都可以用这个完备基展开：

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_{E_n}(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_{E_n}(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar)$$

对以上体系进行能量的量子力学测量，测得的能量只能是本征能量谱 $\{E_1,E_2,\ldots,E_n,\ldots\}$ 中的一个；其中测得能量为E_n 的概率为$|c_n|^2$；并且测量后，波函数塌缩到本征态 $\psi_{E_n}(\boldsymbol{r},t)$ 上。

小结

（1） 微观体系具有波粒二象性；

（2） 其量子状态用波函数完全描述；

（3） 波函数的模方与找到粒子的概率成比例；

（4） 波函数遵守态叠加原理，任一波函数都可以表示成一组基函数的线性叠加；

（5） 测量会对体系产生不可逆转的影响（波函数**坍塌**）；

（6） 波函数随时间的演化用薛定谔方程进行描述；

（7） 求定态问题实际是能量本征值问题。

三. 力学量算符

$$\hat{F}\psi = \phi$$

$$-\mathrm{i}\hbar(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z})\psi = (p_x, p_y, p_z)\psi,\text{ 即}: -\mathrm{i}\hbar\nabla\psi = \boldsymbol{p}\psi \Rightarrow \boldsymbol{p} \to \hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = E\psi \Rightarrow E \to \hat{E} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t};\quad -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\psi \Rightarrow T = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} \to \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U)\psi = (\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + U)\psi \Rightarrow H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + U \to \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U$$

$$E = H \to \hat{E}\psi = \hat{H}\psi,\text{ 即}: \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi = (-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U)\psi$$

经典力学方程: $E = H \Rightarrow$ 量子力学方程: $\hat{E}\psi = \hat{H}\psi$

即：对于经典力学量满足的等式 $F = G$, 将力学量F 和G 换成相应的力学量算符$\hat{F}$和$\hat{G}$, 并让它们在作用于波函数ψ 的意义上相等$\hat{F}\psi = \hat{G}\psi$便得到量子力学方程

经典力学中的物理量F，在量子力学方程中要换成相应的力学量算符 $\hat{F}$ 。为了保证其平均值对应可观测的物理量，它必须是厄米算符: $\hat{F}^{\dagger}=\hat{F}$

算符用矩阵表示时，厄米共轭=复共轭+矩阵转置

厄密算符的性质

$\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}\rightarrow\hat{F}$与$\hat{G}$对易

1. 两厄米算符之和仍为厄米算符

2. 当且仅当两厄米算符$\hat{A}$ 和$\hat{B}$ 对易时，它们之积 $\hat{A}\hat{B}$ 才为厄米算符。

3. 无论两厄米算符是否对易，算符 $\dfrac{\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}}{2}$ 及 $\dfrac{\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}}{2\mathrm{i}}$ 都是厄米算符。

4. 任意算符总可以分解成: $\hat{A}=\hat{A}_{+}+\mathrm{i}\hat{A}_{-}$ ， 且 $\hat{A}_{+}$ 和 $\hat{A}_{-}$ 都是厄米算符

一般的力学量算符

哈密顿算符作用于本征态函数，可以得到体系的能量。

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

那么，对于其它各种物理量，比如位置、动量、角动量等，是否也可以?

答案：对，可以，如果我们能知道相应量的算符是什么的话

复习：位置空间波函数与动量空间波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p},t)\exp(\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p},\ \ \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r},t)\exp(-\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ \ \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$\psi(\boldsymbol{r},t)$是位置空间波函数；　$c(\boldsymbol{p},t)$ 是动量空间波函数

$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$：粒子在时刻$t$ 位置在$\boldsymbol{r}$ 附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 体积元内的几率

$|c(\boldsymbol{p},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$：粒子在时刻$t$ 动量在$\boldsymbol{p}$ 附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ 体积元内的几率

考虑一维情况：沿x轴方向运动的粒子，则有

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}c(p_x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}p_x$$

$$c(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,t)\exp(-\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x$$

利用

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x(x-x')]\mathrm{d}p_x=\delta(x-x')$$

可证

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|c(p_x,t)|^2\mathrm{d}p_x=\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=1$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\\&\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')\end{aligned}}$$

3.1 算符的引入：平均值问题

例：若已知位置波函数 $\psi(x,t)$，按照波函数统计解释，利用统计方法，可求得粒子坐标 x 的期望值（统计平均值）：

$$\overline{x} = \int x\,|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x = \int \psi^*(x,t)x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

若已知动量波函数 $c(p_x,t)$，可求粒子动量 p_x 的期望值：

$$\overline{p}_x = \int p_x\,|c(p_x,t)|^2\,\mathrm{d}p_x = \int c^*(p_x,t)p_x c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

问题：已知位置波函数 $\psi(x,t)$ 的情况下，如何求动量 p_x 的期望值？

同理：已知动量波函数 $c(p_x,t)$ 的情况下，如何求位置 x 的期望值？

利用

$$c(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,t)\exp(-\mathrm{i}\,\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x$$

可以证明

$$\overline{p}_x=\int_{-\infty}^{\infty}p_x\,|c(p_x,t)|^2\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\,\hat{p}_x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

其中已经定义动量算符： $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

使用位置波函数时（即在位置表象下），位置算符即是位置本身：

$$\hat{x}=x$$

同理利用

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}c(p_x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}p_x$$

可以给出

$$\bar{x}=\int x|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x$$

$$=\int c^*(p_x,t)(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x})c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int c^*(p_x,t)\hat{x}c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

其中已经定义位置算符： $\hat{x}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$

使用动量波函数时（即在动量表象下），动量算符即是动量本身：

$$\hat{p}_x=p_x$$

力学量算符与期望值的关系：

$$\bar{x}(t)=\int\psi^*(x,t)\hat{x}\psi(x,t)\mathrm{d}x,\ \hat{x}=x\rightarrow\bar{\boldsymbol{r}}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}$$

$$\bar{p}_x=\int\psi^*(x,t)\hat{p}_x\psi(x,t)\mathrm{d}x,\ \hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\rightarrow\bar{\boldsymbol{p}}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$$

$$\hat{H}\psi=E\psi \dashrightarrow \boxed{\bar{E}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}$$

$$\downarrow$$

$$\bar{E}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)E\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$=E\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=E$$

系统处于力学量算符本征态时，该力学量期望值就是本征值

一般地，$\hat{H}=\hat{H}(\hat{\boldsymbol{p}},\hat{\boldsymbol{r}},t)$

对于任意一个力学量A，如果知道它的算符，则它的期望值为：

$$\bar{A} = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \equiv (\psi, \hat{A}\psi)$$

内积：$(\psi,\phi) = (\phi,\psi)^* \equiv \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\phi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$

如果波函数没有归一化，则

$$\bar{A} = \frac{\int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}{\int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}} = \frac{(\psi, \hat{A}\psi)}{(\psi,\psi)}$$

算符在量子力学中的重要位置，由此可见一斑

因此，应找到各种力学量的算符

3.2 与经典力学量对应的量子力学算符

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r} = \boldsymbol{e}_x x + \boldsymbol{e}_y y + \boldsymbol{e}_z z,$$

默认为在位置表象下

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\left(\boldsymbol{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{e}_z \frac{\partial}{\partial z}\right) = -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

在经典力学中，一般力学量都是坐标与动量的函数，可以依据如下对应法则定义对应的量子力学算符

$$A = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) \rightarrow \hat{A} = f(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})$$ (不同算符排序对称化)

例如

$$T = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} \rightarrow \hat{T} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$$H = T + U(\boldsymbol{r}) \rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r}),\ \hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}$$

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \rightarrow \hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r} \times \nabla$$

3.3 算符的一般特征

算符作用于一态函数，把这个态函数变成另一个态函数

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

3.4 力学量算符是线性厄密算符（Hermitian）

1. 线性算符的定义

满足如下运算法则的算符，称为线性算符

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\hat{A}\psi_1) + c_2(\hat{A}\psi_2)$$

2. 厄密算符的定义

满足如下关系式的算符，称为厄密算符

$$\int \phi^* \hat{A}\psi \,\mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\phi)^* \psi \,\mathrm{d}\tau \quad (\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}^3\boldsymbol{r})$$

用内积表示：

$$(\phi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\phi, \psi)$$

厄密算符的期待值是实数

厄米算符 $\hat{A}$ 的期望值为

$$\overline{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi \,\mathrm{d}\tau$$

取上式的复共轭

$$\overline{A}^* = \int (\psi^*)^* (\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \psi \,\mathrm{d}\tau$$

因为厄米算符满足 $(\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi)$，即

$$\overline{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi \,\mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \psi \,\mathrm{d}\tau \Rightarrow \overline{A} = \overline{A}^*$$

故厄米算符的期待值为实数

定理 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符

力学量算符的平均值作为可观测量，必须为实数。因此力学量算符在任何状态下的平均值均为实数，按照以上定理知，所有力学量算符必为厄米算符（此乃传统观点）

总之，所有力学量算符都是**线性厄密**算符,即:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\hat{A}\psi_1) + c_2(\hat{A}\psi_2)$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\Psi)^* \psi \mathrm{d}\tau$$

力学量算符的线性，保证波函数满足线性叠加原理；力学量算符的厄密性，保证其平均值为实数

3.6 线性算符的运算

1、单位算符： 保持波函数不变的算符

$$\hat{I}\psi = \psi$$

2、算符相等： 若两个算符对体系的任何波函数的运算所得结果都相同，则称这两个算符相等。

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \Rightarrow \hat{A} = \hat{B}$$

3、算符的和： $(\hat{A}+\hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$

算符的和运算满足交换律和结合律

$$\hat{A}+\hat{B} = \hat{B}+\hat{A}$$

$$(\hat{A}+\hat{B})+\hat{C} = \hat{A}+(\hat{B}+\hat{C})$$

4、算符的积： $(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$

算符的积不一定满足交换律： $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$

$$(\hat{x}\hat{p}_x)\psi = x(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi)$$

$$(\hat{p}_x\hat{x})\psi = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -\mathrm{i}\hbar\psi + x(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi)$$

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_x)\psi = \mathrm{i}\hbar\psi \Rightarrow \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = \mathrm{i}\hbar$$

对易子： $[\hat{A},\ \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

如果：$[\hat{A},\ \hat{B}] = [\hat{B},\ \hat{A}] = 0$，称两算符对易，否则不对易

显然: $[\hat{x}, \hat{p_x}] = i\hbar$. 但是$[\hat{x}, \hat{p_y}] = 0$.

5、逆算符：

$$\hat{F}\psi=\varphi \Rightarrow \hat{F}^{-1}\varphi=\psi$$

6、幺正(酉)算符：

$$\hat{F}^{\dagger}\hat{F}=\hat{F}\hat{F}^{\dagger}=I$$

$$\hat{F}^{-1}=\hat{F}^{+}$$

$\hat{F}^{\dagger}$是$\hat{F}$的厄米共轭，

用矩阵表示算符时，

$\hat{F}^{\dagger}$是$\hat{F}$的复共轭转置

7、厄密算符是自伴算符

若$\hat{F}^{\dagger}=\hat{F}$，则$\hat{F}$是自伴算子

已知有数学公式 $(\varphi,\hat{F}\psi)=(\hat{F}^{\dagger}\varphi,\psi)$

而厄米算符满足$(\varphi,\hat{F}\psi)=(\hat{F}\varphi,\psi)$

故 $\hat{F}=\hat{F}^{\dagger}$

$$\int\varphi^{*}\hat{F}\psi\,\mathrm{d}\tau=\int(\hat{F}\varphi)^{*}\psi\,\mathrm{d}\tau$$

$$(\varphi,\hat{F}\psi)=(\hat{F}\varphi,\psi)$$

3.7 厄密算符的本征方程

定义：

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n, \quad n = 1, 2, 3\ldots$$

若厄密算符 $\hat{A}$ 作用于一波函数 ψ_n，结果等于一个常数 a_n 乘以这个波函数 ψ_n，则称这个方程为厄密算符 $\hat{A}$ 的本征方程。

并称 a_n 是 $\hat{A}$ 的本征值，ψ_n 为与本征值 a_n 对应的本征函数，

测量公设： 在任意态 Φ 下对力学量 A 进行测量，其测量值必为算符 $\hat{A}$ 的本征值 $\{a_n\}$ 之一；当体系处于算符 $\hat{A}$ 的某一本征态 ψ_n 时，则每次测量值是完全确定的，即为对应的本征值 a_n

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n, \quad \Phi = \sum_n c_n\psi_n \xrightarrow{\text{测量}A} \psi_i, \ \text{结果} A = a_i, \ \text{概率} |c_i|^2$$

tips:若本征函数本来是归一的，可以把正交与归一合并

本征分立谱：

$$\begin{cases} \int \psi_n{}^* \psi_n d\tau = 1 \\ \int \psi_m{}^* \psi_n d\tau = 0 \end{cases}$$

定义：$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$

即：$\begin{cases} \int \psi_m{}^* \psi_n d\tau = \delta_{mn} \\ (\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \end{cases}$

本征连续谱：

定义：$\delta(\lambda - \lambda') = \begin{cases} +\infty, & \lambda = \lambda' \\ 0, & \lambda \neq \lambda' \end{cases}$

有：$\begin{cases} \int \psi_\lambda{}^* \psi_{\lambda'} \mathrm{d}\tau = \delta(\lambda - \lambda') \\ (\psi_\lambda, \psi_{\lambda'}) = \delta(\lambda - \lambda') \end{cases}$

正交归一系：

满足以上条件的一组本征函数$\{\psi_n\}$或$\{\psi_\lambda\}$构成正交归一系。

定理3 厄密算符的任意两个属于不同本征值的本征函数正交。

定理4 属于同一本征值的多个简并本征函数可经重组后正交。

综合定理3和4

我们可以认定厄密算符的本征函数是彼此正交归一的

即： 对于厄密算符A，本征方程如下，

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n,$$

则：
$$\begin{cases} \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \delta_{mn} \\ (\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \end{cases}$$

定理5 厄密算符的本征函数系具有完备性，构成完备系.

完备性： 任一态函数都可用任一力学量的本征函数系展开，不再需要使用其他任何函数。

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n \qquad \psi(r,t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(r)$$

$$\psi = \sum_k d_k \varphi_k \qquad \psi(r,t) = \sum_k d_k(t)\varphi_k(r)$$

$$\psi = \ldots \qquad \psi = \ldots$$

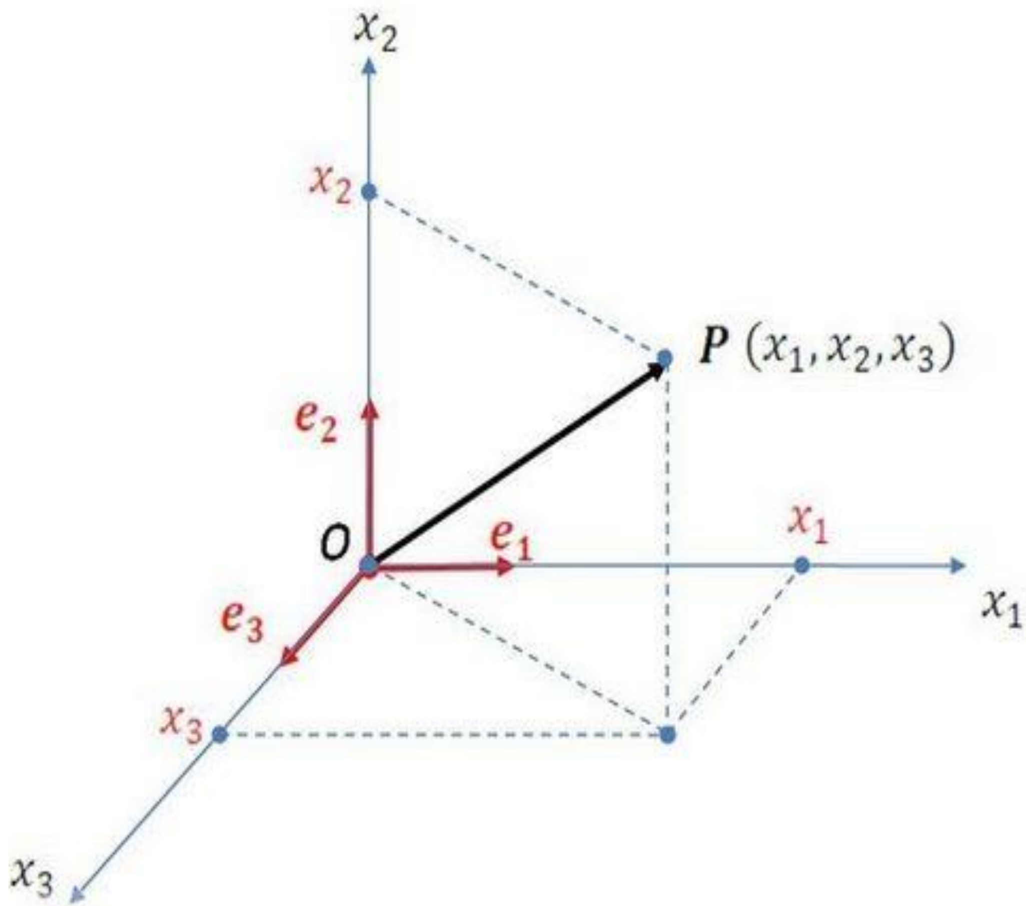
如何理解这种完备性？

比较空间矢量与态矢量：

三维空间任一矢量：

$$\vec{P} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k},\ \text{or}$$

$$\boldsymbol{P} = x_1\boldsymbol{e}_1 + x_2\boldsymbol{e}_2 + x_3\boldsymbol{e}_3 = \sum x_n\boldsymbol{e}_n$$



坐标基矢正交归一：

$$\boldsymbol{e}_m \cdot \boldsymbol{e}_n = \delta_{mn}$$

$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$ 是一组完备的正交归一系（基组），

所以，空间上任意矢量都可以用这个基组展开，不再需要添加其他任何基矢。坐标基组是完备的！

继续… $\psi = \sum_n c_n \phi_n = \sum_k d_k \varphi_k = \ldots$

我们来看态函数的展开系数：

$$c_n = \sum_m c_m \delta_{nm} = \sum_m c_m (\phi_n, \phi_m) = (\phi_n, \sum_m c_m \phi_m) = (\phi_n, \psi)$$

它是态矢量在相应本征函数上的投影！

$$\boxed{\psi = \sum_n c_n \phi_n, \quad c_n = (\phi_n, \psi)} \Longleftrightarrow \boxed{\boldsymbol{r} = \sum r_i \boldsymbol{e}_i, \quad r_i = \boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{r}}$$

数学理解：态函数就象矢量，本征函数就象基矢；态函数的展开系数就是它在相应基矢上的投影；所有的投影构成了态函数在这组本征函数基组上的坐标；坐标构成的数集可以用来表示这个态矢量

$$\boxed{\psi \Leftrightarrow (c_1, c_2, \ldots c_n)} \Longleftrightarrow \boxed{\boldsymbol{r} \Leftrightarrow (r_1, r_2, r_3)}$$

统计理解：任一波函数ψ都可用本征函数系$\{\phi_n\}$展开，

展开系数(模方) $|c_n|^2$ 就是ψ处于本征态 ϕ_n 的概率

$$\psi=\sum_n(\phi_n,\psi)\phi_n=\sum_n c_n\phi_n$$

测量理解：展开系数$|c_n|^2$就是在ψ 态对力学量A进行测量时，

所得值是本征值 a_n 的概率；并且，每一测量值

都属于本征值集 $\{a_n\}$中的一个

$$\hat{A}\phi_n=a_n\phi_n,\ \ \psi=\sum_n c_n\phi_n$$

可以证明： $\overline{A}=\int\psi^*\hat{A}\psi\,\mathrm{d}\tau=(\psi,\hat{A}\psi)=\sum_n|c_n|^2a_n$

说明$|c_n|^2$的确就是测得本征值a_n的概率！

$$\hat{F}\psi_n=f_n\psi_n,\ \ \Phi=\sum_n c_n\psi_n\xrightarrow{\text{测量}F}\psi_i,\ \text{结果}F=f_i,\ \text{概率}\left|c_i\right|^2$$

测得值只能是本征值系中的一个，不可能是其他的什么值。

$$\boxed{\int \psi^* \psi \, d\tau} \longleftrightarrow (\psi, \psi)$$

$$= \int \left(\sum_m c_m \psi_m\right)^* \left(\sum_n c_n \psi_n\right) d\tau$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{nm} \boxed{= \sum_n |c_n|^2 = 1}$$

$$= \left(\sum_m c_m \phi_m, \sum_n c_n \phi_n\right)$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n (\phi_m, \phi_n)$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{mn}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 = 1$$

小结

$$\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n,\ n=1,2,\ldots$$

正交归一性：$\int \phi_m^*\phi_n \mathrm{d}\tau = (\phi_m,\phi_n) = \delta_{mn}$　　完备性：$\psi = \sum_n c_n\phi_n$

其中展开系数是波函数在基函数上的投影(自己证明)：

$$c_n = (\phi_n,\psi) = \int \phi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$$

系统处于态ψ时，单次测量A得到的结果及其概率：

$$\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n,\quad \psi = \sum_n c_n\phi_n \xrightarrow[\text{概率}|c_i|^2]{\text{测量}A} \phi_i,\ \text{测量结果}A = a_i$$

反复测量A的平均值：$\bar{A} = \int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = (\psi,\hat{A}\psi) = \sum_i |c_i|^2 a_i$

总之，当系统处于某个态ψ时，测量Q，这个态就按照Q的本征态进行分解，测量结果就对应Q的本征值之一。在测量之后，系统的态ψ就坍塌到Q的某个本征态上(该本征态与测量结果的本征值相对应)

波函数的矩阵表示

三维空间中的矢量可以用坐标分量构成的列矩阵表示

$$\boldsymbol{P} = x_1\boldsymbol{e}_1 + x_2\boldsymbol{e}_2 + x_3\boldsymbol{e}_3 = (x_1, x_2, x_3) = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

量子力学的态矢量也可以用其在任一本征函数集上的展开系数所构成的列矩阵表示。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Tips: 由基矢$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$所张开的空间叫三维矢量空间。

由本征函数系$\{\phi_n\}$所张开的、且定义了内积的n维矢量空间，称为Hilbert空间，波函数ψ是这个空间的一个矢量

平均值的计算：

设$\psi(x)$为归一化的波函数，求平均值的方法有：

方法1：

直接积分法

$$\bar{A}=\langle\hat{A}\rangle=\int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x$$

方法2：

本征值求和法

$$\bar{A}=\langle\hat{A}\rangle=\sum_n|c_n|^2a_n$$

$$\hat{A}\phi_n=a_n\phi_n,\ \psi(x)=\sum_n c_n\phi_n$$

两种方法的等效性：$\int\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x=(\psi,\hat{A}\psi)=\sum_n|c_n|^2a_n$

若波函数还没有归一化，则平均值为

$$\bar{A}=\langle\hat{A}\rangle=\frac{\int\psi^{*}(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x}{\int\psi^{*}(x)\psi(x)\mathrm{d}x}=\frac{\sum_{n}|c_n|^2 a_n}{\sum_{n}|c_n|^2}$$

四. 角动量算符（下面主要由学生自己复习）

1. 角动量算符的具体形式：

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}\Rightarrow\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla$$

(I) 直角坐标系

$$\begin{cases}\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})\\ \hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})\\ \hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x})\end{cases}\qquad(1)$$

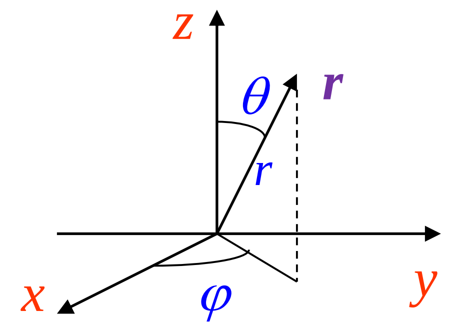
$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$

$$=(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)^2+(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)^2+(x\hat{p}_y-y\hat{p}_x)^2\qquad(2)$$

$$=-\hbar^2[(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})^2+(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})^2+(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x})^2]$$

(2) 球坐标系

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi, \\ z = r\cos\theta \end{cases} \quad \begin{cases} r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}, & (A) \\ \theta = \arccos(z/r), & (B) \\ \varphi = \arctan(y/x), & (C) \end{cases}$$



球 坐 标

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_y = -i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \quad (3) \\ \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta}$$

$$\cot\theta = \frac{\cos\theta}{\sin\theta}$$

$$\boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}] \quad (4)}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 [\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

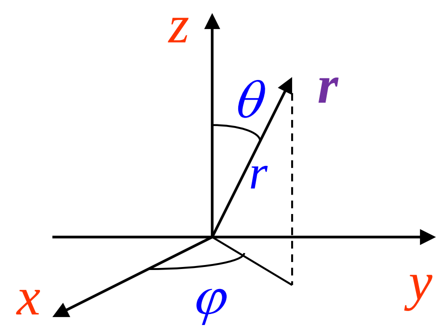
可以看出，球坐标系中，角动量算符只与θ和φ有关，与 r 无关

原 因： 平 动 与 转 动 是 可 以 分 离 的

其中角动量算符的平方和z分量最重要（为何是z分量，跟球坐标系的约定有关），它们与哈密顿算符彼此对易，有共同的本征态；它们分别描述角动量的大小和方向，都是量子化的。

2. L_z算符本征问题

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$



球 坐 标

因为它只与φ有关，所以其本征函数应具有如下形式

$$\Phi(\varphi)$$

设它的本征值为l_z，则其本征方程可以写成：

$$\hat{L}_z\Phi(\varphi) = l_z\Phi(\varphi)$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = \mathrm{i}\frac{1}{\hbar}l_z\Phi(\varphi) \Rightarrow$$

$$\Phi(\varphi) = A\exp(\mathrm{i}l_z\varphi/\hbar)$$

由周期性边界条件可得（单值性）：

$$\varPhi(\varphi)=\varPhi(\varphi+2\pi)$$

$$\Rightarrow A\exp(\mathrm{i}l_z\varphi/\hbar)$$

$$=A\exp[\mathrm{i}l_z(\varphi+2\pi)/\hbar]$$

$$\Rightarrow \exp(\mathrm{i}2\pi l_z/\hbar)=1$$

$$\Rightarrow l_z/\hbar=m=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

$$\Rightarrow l_z=0,\pm\hbar,\pm2\hbar,\ldots$$

$$\Rightarrow l_z=m\hbar,\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$$\Rightarrow \varPhi(\varphi)=A\exp(\mathrm{i}m\varphi)$$

求归一化常数：

$$\int_0^{2\pi}\varPhi^*\varPhi\,\mathrm{d}\varphi=1$$

$$\Rightarrow \int_0^{2\pi}A^2\mathrm{d}\varphi=2\pi A^2=1$$

$$\Rightarrow A=1/\sqrt{2\pi}$$

$$\Rightarrow$$

$$\varPhi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\varphi),$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

因此有：$\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial\varphi,\ \hat{L}_z\varPhi_m(\varphi)=m\hbar\varPhi_m(\varphi),$

$$\varPhi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\varphi),\ m=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

轨道角动量算符的z轴投影分量：　$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial\varphi$$

本征方程：　$$\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m\hbar\,\Phi_m(\varphi)$$

量子数：　$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

本征值：　$$m\hbar = m\,h/2\pi$$

本征函数：　$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\varphi)$$

正交归一性：　$$(\Phi_{m'}(\varphi), \Phi_m(\varphi)) = \delta_{m'm}$$

$$(\Phi_{m'}(\varphi), \Phi_m(\varphi)) = \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\varphi)\Phi_m(\varphi)\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp[\mathrm{i}(m-m')\varphi]\mathrm{d}\varphi = \delta_{m'm}$$

3. $\hat{L}^2$算符的本征值

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$$

因为它只与 θ,φ 有关，所以其本征函数应具有如下形式

$$Y(\theta,\varphi)$$

设它的本征值为：$L = \lambda\hbar^2$ 则其本征方程可写成：

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

$$[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]Y(\theta,\varphi) = -\lambda Y(\theta,\varphi)$$

结论：

（1）有非奇异解的条件，量子数为：

$$\lambda = l(l+1),\ l = 0,1,2,3,\ldots$$

（2）方程的解是球谐函数：

$$\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta)\Phi_m(\varphi)}$$

式中 $\Phi_m(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\mathrm{i}m\varphi),\ m = 0, \pm 1, \ldots \pm l,$ P_l^m 是勒让德多项式

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{\sin^m\theta} \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^{l-m} \sin^{2l}\theta$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$$

本征方程：

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \begin{cases} l = 0,1,2,3,\ldots \\ m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm l \end{cases}$$

本征值： $l(l+1)\hbar^2$ 　本征函数： $Y_{lm}(\theta,\varphi)$

正交归一性： $\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l'm'}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\theta = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$

完备性：

$$\psi(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi),\ C_{lm} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{lm}(\theta,\varphi)\psi(\theta,\varphi)\sin\theta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\theta$$

简并度： $2l+1$

对于同一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$，有 $(2l+1)$ 个本征函数 Y_{lm}

即：对于每一个 l，一共有 $(2l+1)$ 个 $m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm l$

小结：

算符：$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$，$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$

本征方程：$\hat{L}_z\Phi_m(\varphi) = m\hbar\Phi_m(\varphi)$，$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$

量子数：$l = 0,1,2,3,\ldots$；$m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm l$，$\hat{L}^2$的本征态$(2l+1)$重简并

本征态：$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\varphi)$，$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)\Phi_m(\varphi)$

正交归一性：$\int_0^{2\pi}\Phi_{m'}^*(\varphi)\Phi_m(\varphi)\mathrm{d}\varphi = \delta_{m'm}$，$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{l'm'}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\theta = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$

完备性：$\psi(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}C_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi)$，$C_{lm} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)\psi(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\theta$

$\hat{L}_z$和$\hat{L}^2$有共同的本征态$Y_{lm}(\theta,\varphi)$：

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi),\quad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

小结：

$\hat{L}^2$ 的本征值：

$$\boxed{l(l+1)\hbar^2, l=1,2,\ldots}$$

确定了角动量的大小

$\hat{L}_z$ 的本征值：

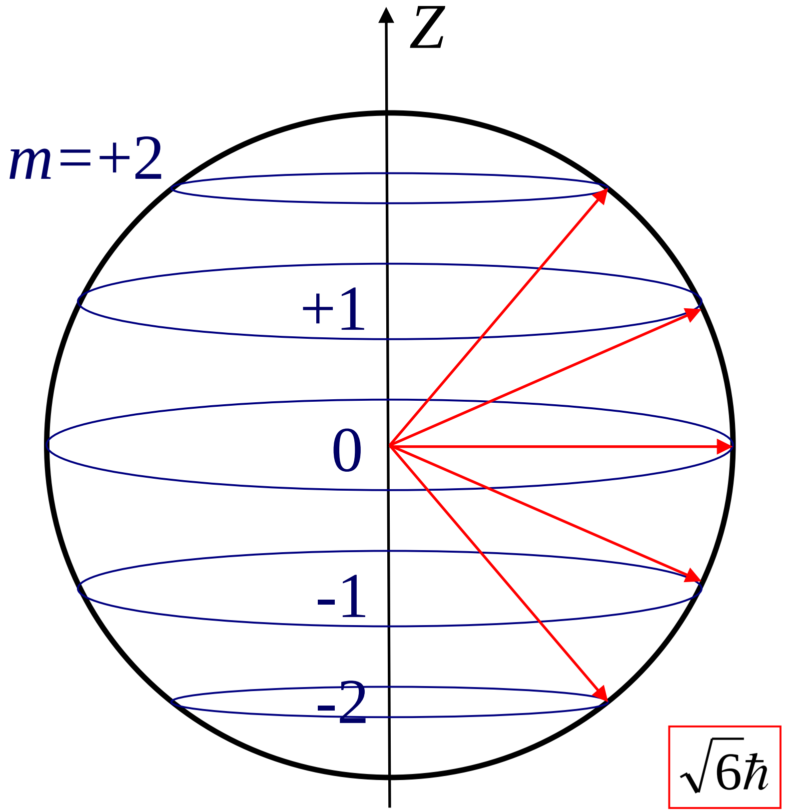
$$\boxed{L_z = m\hbar, m = 0,\pm1,\pm2,\ldots\pm l}$$

确定了角动量的方向

(角动量的投影大小)

图中角动量的大小给定为 $\sqrt{6}\hbar$

对应量子数 $l=2$



角动量的大小量子化

角动量的空间取向也量子化

五. 氢原子薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{r})\Psi$$

分离变量 $\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)$

➔定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi=(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{r})\psi=E\psi$

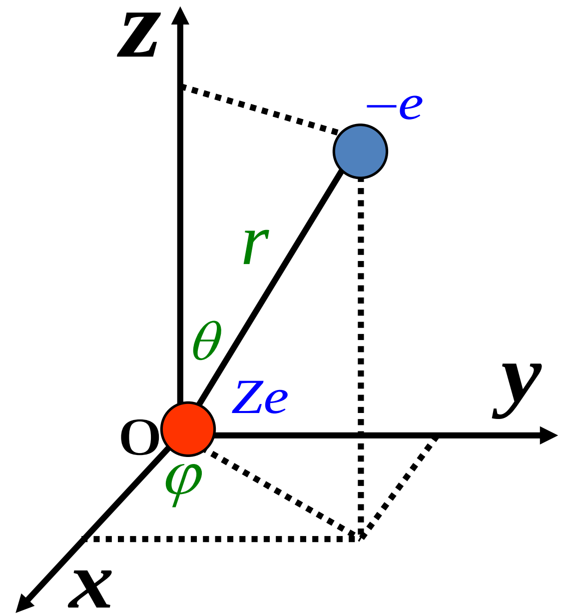
$$V(\boldsymbol{r})=-\frac{Ze_s^2}{r},\ e_s=\frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}$$

$$e_s=\begin{cases}e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}, & \text{国际单位制}\\ e, & \text{高斯单位制}\end{cases}$$

我们采用高斯单位制

球坐标系下氢原子定态薛定谔方程

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$



$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \Rightarrow$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$$

$$\hat{H}\psi = (-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r})\psi = E\psi, \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) - \frac{1}{r^2}\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}]\psi = E\psi$$

分离变量 $\psi \to \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)]R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) = ER_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$\because$ $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) \Rightarrow$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)]R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) = ER_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$\Rightarrow$ 径向薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l(l+1) + V(r)]R_{nl}(r) = ER_{nl}(r)$$

概括起来：电子在中心库仑势场中的运动

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)=\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t),\ \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r),\ V(r)=-\frac{e^2}{r},\ r=|\mathbf{r}|$$

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)\Rightarrow \text{定态方程}\ \hat{H}\psi(\mathbf{r})=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{r}]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

为了求解，选定一组两两对易的完全力学量组，即$\{\hat{H},\ \hat{L}^2,\ L_z\}$

方程的解是这三个算符共同的本征函数，即氢原子的量子力学状态，可以由这三个算符共同的本征态来完全确定。求出准确的波函数，氢原子的全部量子力学信息(概率分布、平均值等)，就被揭示出来

共同的本征函数

$$\boxed{\begin{aligned}&\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)\\&\hat{H}\psi_{nlm}=E_n\psi_{nlm},\ \hat{L}^2\psi_{nlm}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm},\ \hat{L}_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm}\end{aligned}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

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

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm},\ \hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm},\ \hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$$

$$\hat{H}R_{nl}(r) = E_nR_{nl}(r) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}R_{nl}(r),\ n = 1,2,3,\ldots$$

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi),\ l = 0,1,2,\cdots,n-1$$

$$\hat{L}_z\Phi_m(\varphi) = m\hbar\Phi_m(\varphi),\ m = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$$

讨论

(1) 四个量子数

主量子数（决定不同能级）

$$n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,$$

$$E_n=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

角量子数（决定角动量大小）

$$l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ (n-1)$$

$$L^2=l(l+1)\hbar^2$$

磁量子数（决定角动量方向）

$$m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm l$$

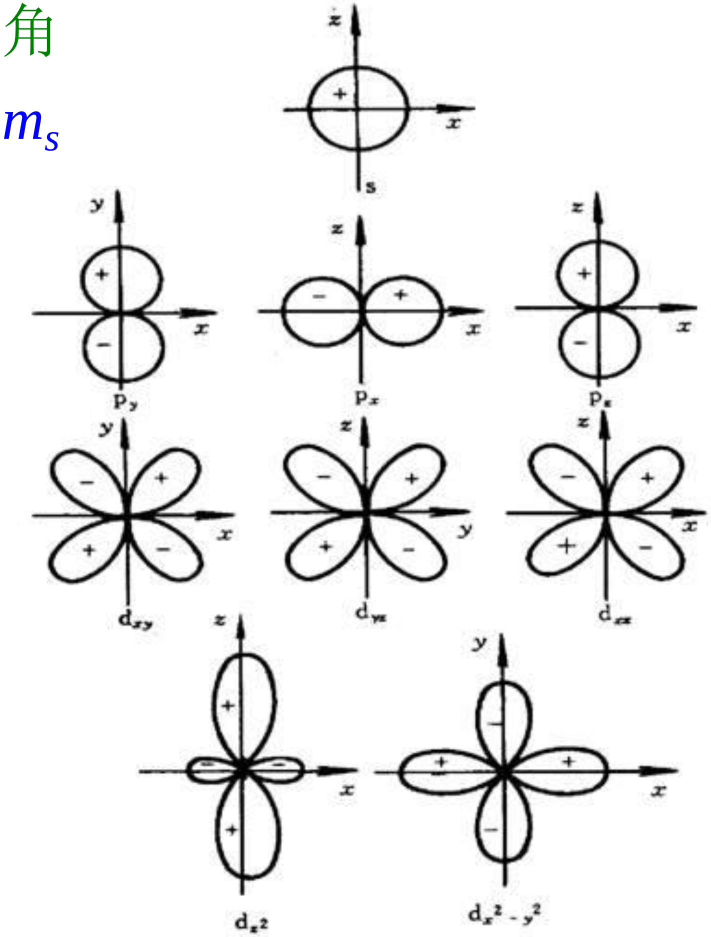
$$L_z=m\hbar$$

自旋磁量子数（决定自旋角动量的取向）

$$m_s=\pm 1/2$$

$$S_z=m_s\hbar$$

核外电子能量E_{nlmm_s}，n描述能级，l描述角动量的大小，m描述角动量的投影大小，m_s描述自旋投影大小，能量简并度$2n^2$



量子数：

主量子数：　$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

角量子数：　$l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$

磁量子数：　$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$

自旋量子数：　$m_s = \pm 1/2$

量子态：

s 态：　$l = 0 \; (m = 0)$

p 态：　$l = 1 \; (m = -1, 0, 1 \leftrightarrow \mathrm{p}_x, \mathrm{p}_y, \mathrm{p}_z)$

d 态：　$l = 2 \; (m = 0, \pm 1, \pm 2 \leftrightarrow \mathrm{d}_{xy}, \mathrm{d}_{yz}, \mathrm{d}_{zx}, \mathrm{d}_{x^2-y^2}, \mathrm{d}_{z^2})$

f 态：　$l = 3 \quad (\ldots)$

六. 算符对易性及其物理意义

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F} \quad ?$$

问题：1. 哪些算符之间对易，哪些不是？

问题：2. 对易的物理含义是什么？

不对易的物理含义又是什么？

1. 对易关系与对易子

设 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 为两个算符

若 $\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}$， 则称 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易

若 $\hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}$， 则称 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易

引入对易子： $\boxed{[\hat{F},\hat{G}]=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}}$

若 $[\hat{F},\hat{G}]=0$， 则 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易

若 $[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$， 则 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易

2． 对易子的运算法则

$\langle 1\rangle [\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$；

$\langle 2\rangle [\hat{A},\hat{A}]=0$；

$\langle 3\rangle [\hat{A},c]=0$ （c为复常数）；

$\langle 4\rangle [\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$；

$\langle 5\rangle [\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$；

$\langle 6\rangle [\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$。

3. 坐标与动量对易关系—基本对易关系

求算符$\hat{x}=x$与$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$之间的对易关系

解：(1) $\hat{x}\hat{p}_x\psi = x(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi = -\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$

(2) $\hat{p}_x\hat{x}\psi = (-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})x\psi = -\mathrm{i}\hbar\psi - \mathrm{i}\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = \mathrm{i}\hbar\psi$$

$\because$ ψ 是任意波函数

$\therefore$ $\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = \mathrm{i}\hbar$

即 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$

同理可证：$y\hat{p}_y - \hat{p}_y y = \mathrm{i}\hbar,\ z\hat{p}_z - \hat{p}_z z = \mathrm{i}\hbar$

结论：

（1）同一个空间分量下的坐标算符与动量算符不对易

（2）不同空间分量下的坐标算符与动量算符对易

$$\begin{cases} x\hat{p}_y - \hat{p}_y x = 0 \\ x\hat{p}_z - \hat{p}_z x = 0 \end{cases},\quad \begin{cases} y\hat{p}_x - \hat{p}_x y = 0 \\ y\hat{p}_z - \hat{p}_z y = 0 \end{cases},\quad \begin{cases} z\hat{p}_x - \hat{p}_x z = 0 \\ z\hat{p}_y - \hat{p}_y z = 0 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow x_i\hat{p}_j - \hat{p}_j x_i = 0,\ i \neq j, x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$$

例如：$y\hat{p}_x\psi = y(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi = -\mathrm{i}\hbar y\frac{\partial}{\partial x}\psi$

$$\hat{p}_x y\psi = (-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})y\psi = -\mathrm{i}\hbar y\frac{\partial}{\partial x}\psi$$

$$\Rightarrow y\hat{p}_x - \hat{p}_x y = 0$$

基本对易关系通式：

$$\delta_{\alpha\beta}=\begin{cases}1, & \alpha=\beta \\ 0, & \alpha\neq\beta\end{cases}, \quad \alpha,\beta=1,2,3$$

$$[x_\alpha, x_\beta]=x_\alpha x_\beta - x_\beta x_\alpha = 0$$

$$[\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta]=\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta \hat{p}_\alpha = 0$$

$$[x_\alpha, \hat{p}_\beta]=x_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta x_\alpha = \mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$\Uparrow$

量子力学基本对易关系

由于力学量一般都是坐标和动量的函数，知道以上基本对易关系，再结合对易子运算法则，可求出其他力学量之间的对易关系。

例如

坐标与角动量对易关系

$$[\hat{L}_x, y] = i\hbar z \qquad [\hat{L}_y, z] = i\hbar x \qquad [\hat{L}_z, z] = 0$$

$$[\hat{L}_x, x] = 0 \qquad [\hat{L}_y, y] = 0 \qquad [\hat{L}_z, y] = -i\hbar x$$

$$[\hat{L}_x, z] = -i\hbar y \qquad [\hat{L}_y, x] = -i\hbar z \qquad [\hat{L}_z, x] = i\hbar y$$

角动量与动量对易关系

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar \hat{p}_z, \quad (\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \ \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y})$$

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{p}_\gamma \equiv i\hbar \sum_{\gamma=1}^{3} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{p}_\gamma$$

角动量之间的对易关系 (SO(3)群生成元所满足的李代数)

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}_\gamma$$

矢量形式(轴矢量)：

$$\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}} \ (\neq 0)$$

例如 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z]$

$$= -\mathrm{i}\hbar y\hat{p}_x + \mathrm{i}\hbar x\hat{p}_y = \mathrm{i}\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_z$$

角动量与角动量平方的对易关系

$$\left.\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= 0 \\
[\hat{L}_y, \hat{L}^2] &= 0 \\
[\hat{L}_z, \hat{L}^2] &= 0
\end{aligned}\right\}$$

小结：

⟨1⟩ $[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$；

⟨2⟩ $[\hat{A},\hat{A}]=0$；

⟨3⟩ $[\hat{A},c]=0$ （c为复常数）；

⟨4⟩ $[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$；

⟨5⟩ $[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$；

⟨6⟩ $[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$。

$$[x_\alpha, x_\beta]=0$$

$$[\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta]=0$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2]=0$$

$$[x_\alpha, \hat{p}_\beta]=\mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$$[\hat{L}_\alpha, x_\beta]=\mathrm{i}\hbar\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}x_\gamma$$

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta]=\mathrm{i}\hbar\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{p}_\gamma$$

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta]=\mathrm{i}\hbar\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}_\gamma$$

4. 算符不对易的物理意义

两不对易力学量算符，一般不同时具有确定值
--海森堡

1）：不确定度的定量描述

定义：

$$\overline{A} = \overline{\hat{A}} = \langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, \mathrm{d}V = (\psi, \hat{A}\psi), \quad \hat{A} = \hat{F}, \ \hat{F}^2$$

1. 偏 差： 测量值与平均值之差 $\Delta\hat{F} = \hat{F} - \overline{F}$

2. 不确定度： 偏差的大小（绝对值） $|\Delta\hat{F}| = |\hat{F} - \overline{F}|$

3. 均方差： 偏差平方的平均值

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(\hat{F} - \overline{F})^2} = \overline{(\hat{F}^2 - 2\hat{F}\overline{F} + \overline{F}^2)}$$

$$= \overline{\hat{F}^2} - \overline{2\hat{F}\overline{F}} + \overline{\overline{F}^2} = \overline{\hat{F}^2} - 2\overline{\hat{F}}\,\overline{F} + \overline{F}^2$$

$$= \overline{F^2} - 2\overline{F}^2 + \overline{F}^2 \Rightarrow \overline{(\Delta F)^2} = \overline{(\hat{F} - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - \overline{F}^2$$

$$\overline{F} = \overline{\hat{F}} = \langle \hat{F} \rangle, \ \overline{F^2} = \overline{\hat{F}^2} = \langle \hat{F}^2 \rangle, \ \overline{F}^2 = \langle \hat{F} \rangle^2, \ c\overline{F} = \langle c\hat{F} \rangle$$

2）、不确定性原理的严格证明

令 $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=[\hat{F},\hat{G}]=\mathrm{i}\hat{k}$

是算符或数

$$\Delta\hat{F}=\hat{F}-\overline{F},\ \Delta\hat{G}=\hat{G}-\overline{G}$$

对任意波函数，引入实参量 ξ 的辅助积分：

$$I(\xi)=\int|(\xi\Delta\hat{F}-\mathrm{i}\Delta\hat{G})\psi|^2\,\mathrm{d}\tau\geq 0$$

$$\Rightarrow I(\xi)=\int[\xi\Delta\hat{F}\psi-\mathrm{i}\Delta\hat{G}\psi]^*[\xi\Delta\hat{F}\psi-\mathrm{i}\Delta\hat{G}\psi]\mathrm{d}\tau$$

$$=\int[\xi(\Delta\hat{F}\psi)^*+\mathrm{i}(\Delta\hat{G}\psi)^*][\xi\Delta\hat{F}\psi-\mathrm{i}\Delta\hat{G}\psi]\mathrm{d}\tau$$

$$=\xi^2\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\xi\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)\mathrm{d}\tau$$

$$+\mathrm{i}\xi\int(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)\mathrm{d}\tau+\int(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)\mathrm{d}\tau$$

$$I(\xi)=\int|(\xi\Delta\hat{F}-\mathrm{i}\Delta\hat{G})\psi|^2\,\mathrm{d}\tau$$

$$=\xi^2\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\xi\int(\Delta\hat{F}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)\mathrm{d}\tau$$

$$+\mathrm{i}\xi\int(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{F}\psi)\mathrm{d}\tau+\int(\Delta\hat{G}\psi)^*(\Delta\hat{G}\psi)\mathrm{d}\tau\geq 0$$

$\because \Delta\hat{F}=\hat{F}-\bar{F},\ \Delta\hat{G}=\hat{G}-\bar{G}$ 为厄密算符

$$\therefore I(\xi)=\xi^2\int\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\xi\int\psi^*(\Delta\hat{F}\Delta\hat{G})\psi\mathrm{d}\tau$$

$$+\mathrm{i}\xi\int\psi^*(\Delta\hat{G}\Delta\hat{F})\psi\mathrm{d}\tau+\int\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=\xi^2\int\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\xi\int\psi^*(\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F})\psi\mathrm{d}\tau+\int\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=\xi^2\overline{\Delta F^2}-\mathrm{i}\xi\overline{[\Delta F,\Delta G]}+\overline{\Delta G^2}$$

由于 $$[\Delta\hat{F},\ \Delta\hat{G}] = \Delta\hat{F}\Delta\hat{G} - \Delta\hat{G}\Delta\hat{F}$$

$$= (\hat{F} - \overline{F})(\hat{G} - \overline{G}) - (\hat{G} - \overline{G})(\hat{F} - \overline{F})$$

$$= \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F},\ \hat{G}] = \mathrm{i}\hat{k}$$

故有

$$I(\xi) = \int |(\xi\Delta\hat{F} - \mathrm{i}\Delta\hat{G})\psi|^2 \,\mathrm{d}\tau$$

$$= \xi^2\,\overline{\Delta F^2} - \mathrm{i}\xi\,\overline{[\Delta F, \Delta G]} + \overline{\Delta G^2}$$

$$= \xi^2\,\overline{(\Delta F)^2} + \xi\overline{k} + \overline{(\Delta G)^2} \geq 0$$

$$\overline{(\Delta F)^2}\xi^2+\bar{k}\xi+\overline{(\Delta G)^2}\geq 0$$

对比方程：

$$a\xi^2+b\xi+c\geq 0$$

$$\Delta=b^2-4ac\leq 0\Rightarrow ac\geq b^2/4$$

给出：

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{(\bar{k})^2}{4}$$

或

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

其中：

$$\Delta\hat{F}=\hat{F}-\bar{F},\ \Delta\hat{G}=\hat{G}-\bar{G},\ \hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=[\hat{F},\hat{G}]=\mathrm{i}\hat{k}$$

称为**不确定性关系(uncertainty relation)**

定义方均根偏差：$\Delta F=\sqrt{\overline{(\Delta\hat{F})^2}}=\sqrt{\overline{(\hat{F}-\overline{F})^2}}=\sqrt{\overline{\hat{F}^2}-\overline{F}^2}$

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{1}{4}\left|\overline{[\hat{F},\hat{G}]}\right|^2\quad(\Delta\hat{F}=\hat{F}-\overline{F},\ \Delta\hat{G}=\hat{G}-\overline{G})$$

$$(\Delta F)^2(\Delta G)^2\geq\frac{1}{4}\left|\overline{[\hat{F},\hat{G}]}\right|^2\Leftrightarrow\Delta F\Delta G\geq\frac{1}{2}\left|\overline{[\hat{F},\hat{G}]}\right|$$

由不确定性关系看出：若两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 不对易，则一般说来 ΔF 与 ΔG 不能同时为零，即 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 一般不能同时测准（但 $\overline{[\hat{F},\hat{G}]}=0$ 的特殊态是可能存在的）。反之，若两个厄米算符对易，则可以找出这样的态，使 $\Delta F=0$ 和 $\Delta G=0$ 同时满足，这就是它们的共同本征态。

海森堡不确定性关系（1927）

坐标和动量的不确定性关系

$$[x,\ \hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar \Rightarrow \overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta \hat{p}_x)^2} \geq \frac{1}{4}\left|\overline{[x,\hat{p}_x]}\right|^2=\frac{\hbar^2}{4}$$

$$\Delta F \equiv \sqrt{\overline{(\Delta \hat{F})^2}}=\sqrt{\overline{(\hat{F}-\bar{F})^2}}=\sqrt{\overline{\hat{F}^2}-\bar{F}^2}$$

位置与动量方均根偏差 $\Delta x=\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}},\ \Delta p_x=\sqrt{\overline{(\Delta \hat{p}_x)^2}}$

于是有位置与动量不确定关系：$\Delta x\Delta p_x \geq \hbar/2$

说明：Δp_x 和 Δx 不能同时为零，坐标 x 的均方差越小，则与它共轭的动量 p_x 的均方偏差越大，亦就是说，坐标测量愈准，动量就愈测不准。所以也称**测不准原理**

能量－时间不确定性关系

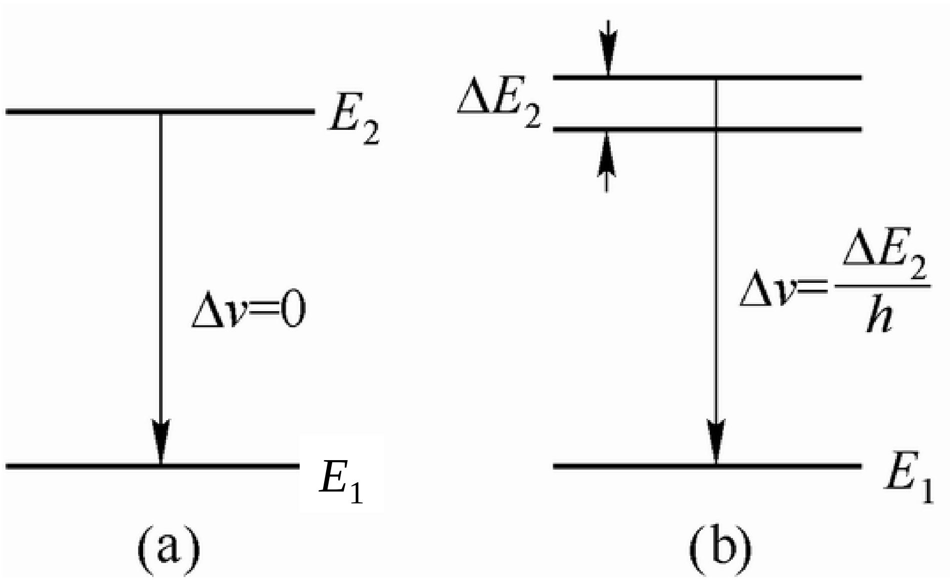
$$\overline{\Delta E}\ \overline{\Delta t} \geq \hbar/2$$

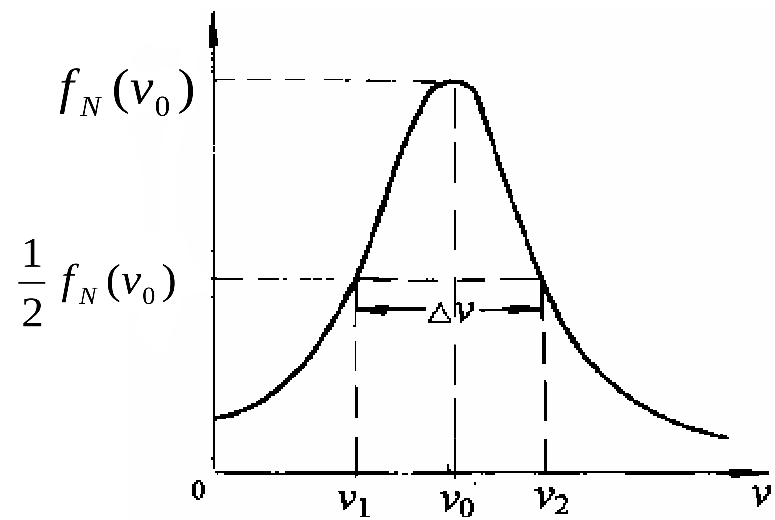
$$E = \mu v^2/2 \Rightarrow \Delta E = v\Delta p$$

$$\Delta E \Delta t = v \Delta t \Delta p \sim \Delta x \Delta p$$

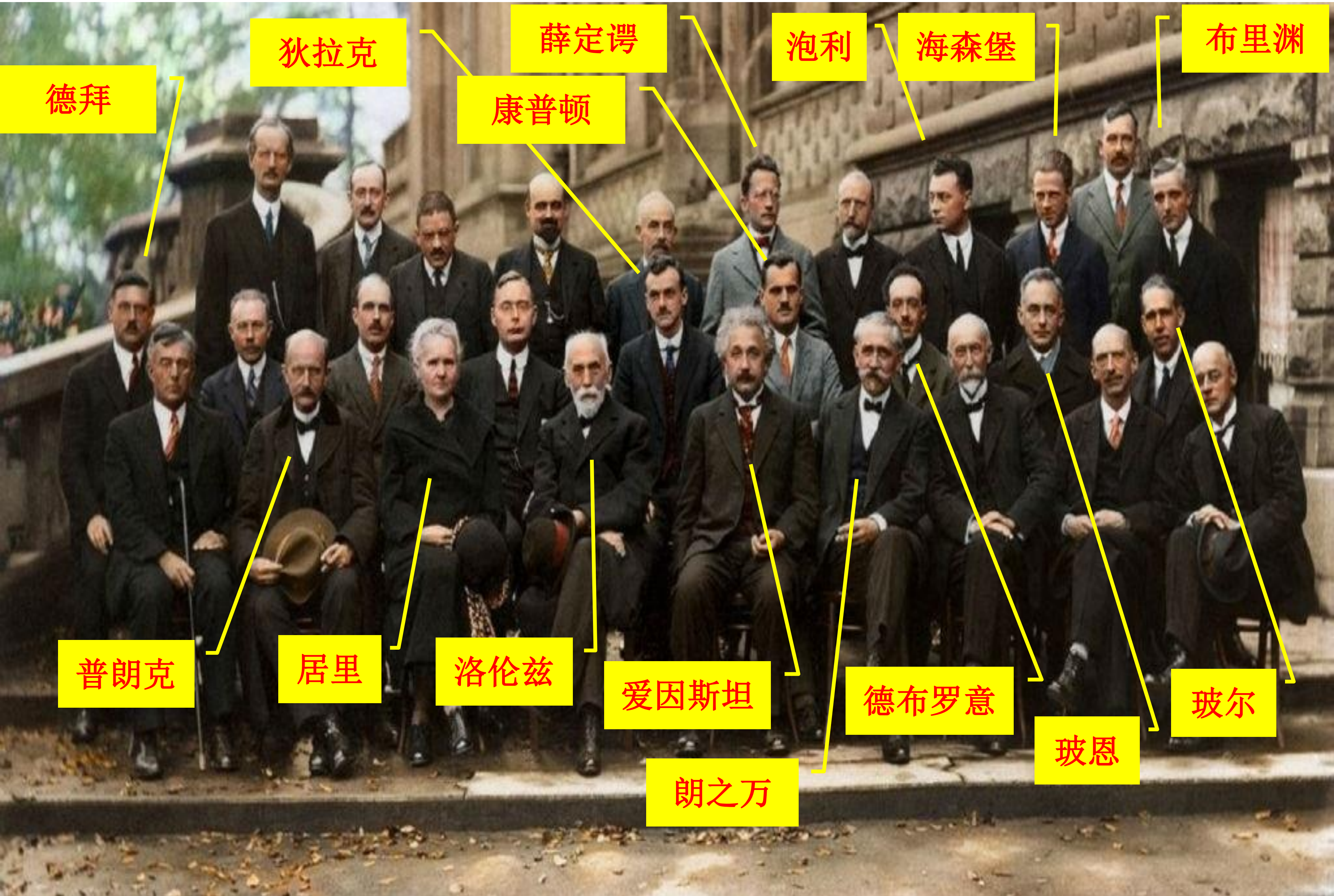
根据能量-时间不确定性原理，激发态没有确定的能量，其能量不确定度$\triangle E$也称为能级宽度Γ能级宽度越大，粒子处于这个态的寿命就越短。

在光谱中，峰宽（自然线度$\triangle \nu$）越大，对应的态就衰减得越快，寿命越短；反之，峰宽越小，寿命越长，态越稳定。





第五届索尔维会议，**不确定性原理**和**互补原理**；宣告量子革命完成！



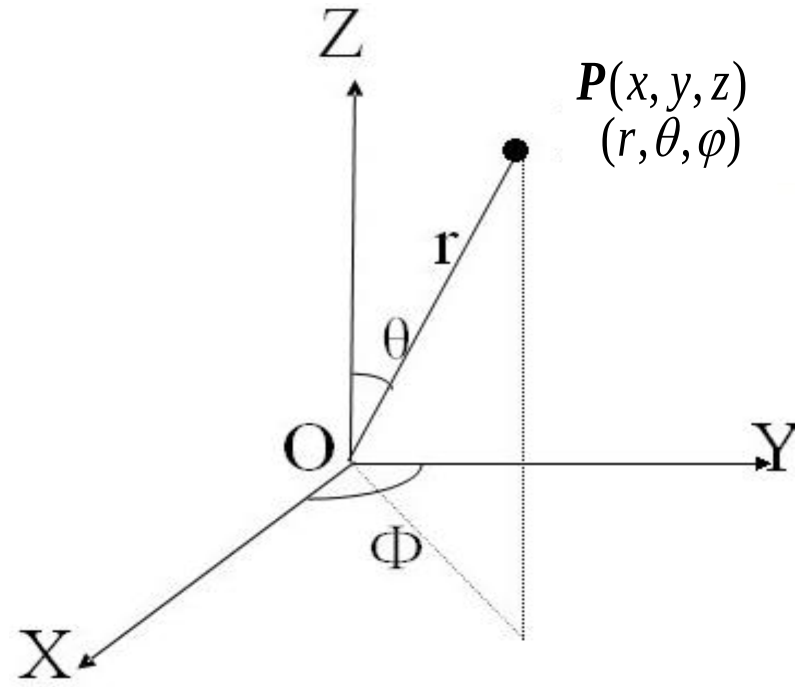
七. 态与表象

类比

几何空间一矢量可以有多种描述：

直角坐标基矢：$\{\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z\}$

球坐标基矢：$\{\boldsymbol{e}_r, \boldsymbol{e}_\theta, \boldsymbol{e}_\varphi\}$



$$\boldsymbol{P} = \sum_i^3 a_i \boldsymbol{e}_i = a_x \boldsymbol{e}_x + a_y \boldsymbol{e}_y + a_z \boldsymbol{e}_z$$

$$= \sum_n^3 a_n \boldsymbol{e}_n = a_r \boldsymbol{e}_r + a_\theta \boldsymbol{e}_\theta + a_\varphi \boldsymbol{e}_\varphi$$

针对不同问题，选取不同的坐标系，可以简化问题的处理过程！

前面我们学习的波函数、力学量算符和薛定谔方程等都是以位置为自变量的，

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) \left\{ \begin{array}{l} \hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r} \\ \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}) \\ \hat{A} = f(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}) \end{array} \right.$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r},t)]\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

它们能不能采用其他力学量的基矢作基底呢？

量子力学就象几何学一样，可以在不同的基底上进行表述，称为表象理论

定义： 量子力学中选取一组基矢作基底，就称选取一种表象

常用的表象(基矢集合)

- 位置表象
- 动量表象
- 能量表象
- 角动量表象
- 粒子数表象

$\hat{F}$表象：以 $\hat{F}$ 的本征态集合作为基矢集合

1．动量表象中的波函数

$\psi(\boldsymbol{r},t)$：位置表象中的波函数，位置几率幅

$c(\boldsymbol{p},t)$：动量表象中的波函数，动量几率幅

傅里叶变换与逆变换

$$\psi(\boldsymbol{r},t) \Leftrightarrow c(\boldsymbol{p},t)$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p},t)\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \Leftrightarrow c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r},t)\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int c(\boldsymbol{p},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \Leftrightarrow c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

展开操作　　投影操作

或者等价地，倒过来看

$$c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi(\boldsymbol{r},t)\psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \Leftrightarrow \psi(\boldsymbol{r},t)=\int [\psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})]^* c(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

展开操作　　投影操作

变换因子：

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}),\ \ \psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})$$

位置$\boldsymbol{r}$固定、动量$\boldsymbol{p}$为变量时，它是动量算符本征函数

动量$\boldsymbol{p}$ 固定、位置$\boldsymbol{r}$为变量时，它是位置算符本征函数

同一态函数可在多个表象中进行描述

如何求其他表象中的波函数？

以力学量算符 $\hat{Q}$ 的本征态集合作为基矢集合时的描述，称为Q表象下的描述（厄米算符的本征态集合，构成正交归一完备基）

2．任意表象下的波函数的具体形式

动量表象 连续

本征函数系：$\{\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int c(\boldsymbol{p},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

$$c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

***Q*表象** 连续

本征函数系：$\{u_q(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int a(q,t)u_q(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q$$

$$a(q,t)=\int u_q^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

为简单起见： $a(q,t)=\int u_q^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=a_q(t)$

当 $\hat{Q}$ 具有分立的本征谱时： $\{u_1(\boldsymbol{r}), u_2(\boldsymbol{r}) \ldots, u_n(\boldsymbol{r}), \ldots\}$

$$\int u_n^*(\boldsymbol{r}) u_m(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta_{nm}$$

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\boldsymbol{r})$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}, t) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$\sum_n a_n^*(t) a_n(t) = 1$$

即：只要知道 $\hat{Q}$ 的本征函数系，就能写出 Q 表象中波函数的具体形式。

改写成矩阵形式：

基矢

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r})=(a_1(t),a_2(t),\ldots,a_N(t))=\begin{pmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\\a_N(t)\end{pmatrix}$$

展开系数(坐标)

$$\xrightarrow{\text{类比}}\boldsymbol{r}=\sum_i r_i\boldsymbol{e}_i=(r_1,r_2,r_3)=\begin{pmatrix}r_1\\r_2\\r_3\end{pmatrix}$$

$\hat{Q}$ 的本征谱同时含有离散和连续部分：$\{u_n(\boldsymbol{r}), u_q(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r}) + \int a_q(t)u_q(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \triangleq (u_n, \psi)$$

$$a_q(t) = \int u_q^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \triangleq (u_q, \psi)$$

$$\sum_n a_n^*(t)a_n(t) + \int a_q^*(t)a_q(t)\mathrm{d}q = 1$$

改写成矩阵形式：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r})+\int a_q(t)u_q(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q$$

$$=\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \\ a_q(t) \end{pmatrix}$$

量子态的
函数形式

Q表象下展开
的系数矩阵

量子态的
矩阵形式

$$\psi(\mathbf{r},t) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \\ a_q(t) \end{pmatrix} \boxed{= \psi}$$

归一化公式的矩阵形式

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

共轭矩阵 = 转置+复共轭

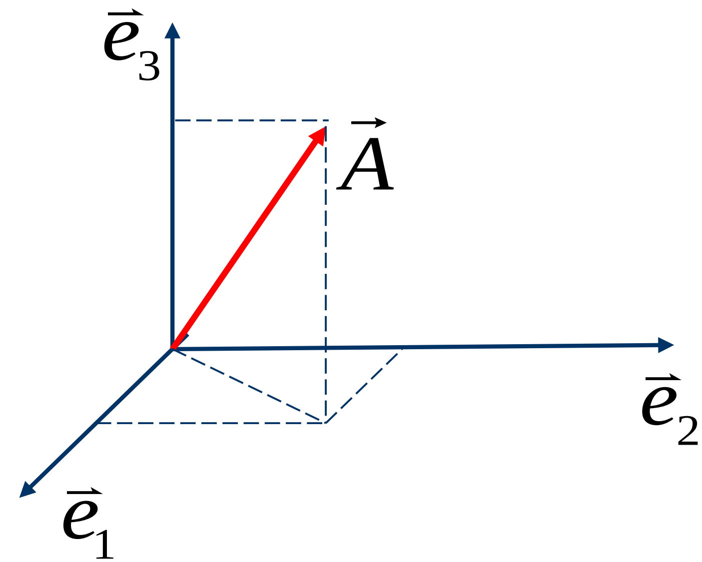
$$\psi^{\dagger} = \begin{pmatrix} a_1^*(t) & a_2^*(t) & \cdots & a_n^*(t) & \cdots \end{pmatrix}$$

有：

$$\psi^{\dagger}\psi = \begin{pmatrix} a_1^*(t) & a_2^*(t) & \cdots & a_n^*(t) & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_i a_i^*(t) a_i(t) = 1$$

$$\psi^{\dagger}\psi = \sum_i a_i^*(t) a_i(t) = 1$$

3.Hilbert空 间



类比：考察三维矢量空间

基矢构成完备集： $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$

正交归一条件： $\vec{e}_n \cdot \vec{e}_m = \delta_{nm}$

任一矢量都可以通过基矢展开（投影）：

$$\vec{A} = \sum_{i=1}^{3} a_i \vec{e}_i = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3 \quad \Longleftrightarrow \quad \vec{A} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

矢量与展开系数所构成的坐标矩阵有对应关系

考察量子力学的态空间

本征函数构成完备集：$\{u_1, u_2, \ldots, u_n\}$

正交归一化条件：$(u_m, u_n) = \delta_{mn}$

任一态函数都可以在这个完备集上展开：

$$\Psi = \sum_n a_n(t) u_n = a_1(t)u_1 + a_2(t)u_2 + \ldots + a_n(t)u_n \Longleftrightarrow \Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

态函数与展开系数所构成的坐标矩阵有对应关系

矢量空间与态空间之间的类比

	矢量空间	量子力学中的态空间
维度	3	N
完备集	基矢集 $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$	本征函数集 $\{u_1, u_2, \ldots, u_N\}$
正交归一	$\vec{e}_m \cdot \vec{e}_n = \delta_{mn},\ (m, n = 1, 2, 3)$	$(u_m, u_n) = \delta_{mn},\ (m, n = 1, 2, \ldots, N)$
完备性	$\vec{P} = \sum_{i=1}^{3} A_i \vec{e}_i$	$\Psi = \sum_{n=1}^{N} a_n(t) u_n$
投影分量	$A_i = \vec{e}_i \cdot \vec{P}$	$a_n(t) = (u_n, \psi)$
矩阵表示	$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix}$	$\Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$
归一化	对于单位矢量有 $\boldsymbol{P}^{\dagger}\boldsymbol{P} = 1$	$\Psi^{\dagger}\Psi = 1$

结　论

1．选定一个特定力学量Q表象，就相当于在矢量空间选定一种坐标系，力学量算符$\hat{Q}$的正交归一完备本征函数系$\{u_n\}$构成这个坐标系的基底。

2．任意态函数ψ就相当于矢量空间的一个矢量，在Q基底上的展开系数矩阵称为ψ在Q表象中的表示

3．选取不同力学量表象，相当于选定不同坐标系

4．力学量算符的本征函数系，张成一个定义了内积的完备矢量空间，称为Hilbert空间。波函数相当于Hilbert空间的一个矢量，称为态矢量，可用该空间的任一组完备基上的展开系数矩阵来表示

八. 算符和量子力学公式的矩阵表示

波函数在任一Q表象中，可用$\hat{Q}$的本征函数系展开，其展开系数所构成的列矩阵，即是波函数的矩阵表示。那么，力学量算符能用矩阵表示吗？如果可以，如何求这个矩阵？

$$\varphi = \hat{F}\psi$$

$$\Downarrow$$

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

8.1算符的矩阵表示

在坐标表象中，力学量F的算符为$\hat{F}(x,-i\hbar\partial/\partial x)$，

它作用于波函数$\psi(x,t)$得到另一波函数$\phi(x,t)$。

$$\phi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t) \qquad (1)$$

将$\psi(x,t)$和$\phi(x,t)$分别按 $\hat{Q}$ 的本征函数系$\{u_n(x)\}$展开

$$\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x) \qquad \phi(x,t)=\sum_m b_m(t)u_m(x)$$

代回表达式（1），并整理

$$\sum_m b_m(t)u_m(x)=\sum_m[\hat{F}u_m(x)]a_m(t)$$

以 $u_n^*(x)$ 乘以上式，对 x 的全部范围积分

$$\sum_m \int u_n^*(x) b_m(t) u_m(x) \mathrm{d}x = \sum_m [\int u_n^*(t) \hat{F} u_m(x) \mathrm{d}x] a_m(t)$$

$$\sum_m b_m(t) \underbrace{\boxed{\int u_n^*(x) u_m(x) \mathrm{d}x}}_{\delta_{mn}} = \sum_m [\underbrace{\boxed{\int u_n^*(x) \hat{F} u_m(x) \mathrm{d}x}}_{\text{记为 } F_{nm}}] a_m(t)$$

$$\boxed{b_n(t) = \sum_m F_{nm} a_m(t)}$$

$$F_{nm} = \int u_n^*(x) \hat{F} u_m(x) \mathrm{d}x$$

$$\phi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t)$$

$$\Updownarrow$$

$$b_n(t)=\sum_m F_{nm}a_m(t)$$

$$\Updownarrow$$

$$\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x)$$

$$\varphi(x,t)=\sum_n b_n(t)u_n(x)$$

Q表象：$\hat{Q}u_m(x)=Q_m u_m(x)$

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & & F_{2m} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nm} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

记为 $\longrightarrow$ $\boxed{\Phi = F\Psi}$

矩阵元 $F_{nm}=\int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$

$\hat{F}$ 算符在Q表象下的矩阵表示

算符矩阵：

$$F_{nm} = \int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

平均值：

$$\bar{F} = \int \psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\mathrm{d}x$$

在矩阵元公式中，算符作用于力学量的两个基函数（本征函数）；在平均值公式中，算符作用于整个系统所处的量子力学状态.

对角元F_{nn}可以视为当系统处于相应本征态u_n时的力学量平均值

对于表示力学量算符的矩阵

$$F_{nm} = \int u_n^*(x)\hat{F}u_m(x)\mathrm{d}x$$

由于力学量算符是厄米算符，因此

有如下性质

1. 表示力学量算符的矩阵是厄密矩阵

2. 表示力学量算符的矩阵，其对角元都是实数

3. 力学量算符在自身表象中是对角矩阵，对角元素就是算符的本征值

什么是厄密矩阵

复共轭

$$F=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & & F_{2n} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

$$F^{*}=\begin{pmatrix} F^{*}_{11} & F^{*}_{12} & \cdots & F^{*}_{1n} & \cdots \\ F^{*}_{21} & F^{*}_{22} & & F^{*}_{2n} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F^{*}_{n1} & F^{*}_{n2} & \cdots & F^{*}_{nn} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

$$F^{\mathrm{T}}=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{21} & \cdots & F_{n1} & \cdots \\ F_{12} & F_{22} & & F_{n2} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F_{1n} & F_{2n} & \cdots & F_{nn} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

$$F^{\dagger}=\begin{pmatrix} F^{*}_{11} & F^{*}_{21} & \cdots & F^{*}_{n} & \cdots \\ F^{*}_{12} & F^{*}_{22} & & F^{*}_{n2} & \vdots \\ \vdots & & & & \\ F^{*}_{1n} & F^{*}_{2n} & \cdots & F^{*}_{nn} & \cdots \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

转置

厄米共轭

如果一个方阵的矩阵元满足 $F^{*}_{nm}=F_{mn}$，或者说这个矩阵与其(厄密)共轭矩阵相等 $F=F^{\dagger}$，则称为厄密矩阵

8.2 量子力学公式的矩阵表述

既然波函数和算符在Q表象中都具有矩阵形式，量子力学公式也应一样具有矩阵形式

1. 平均值公式
2. 归一化条件
3. 本征值方程
4. 薛定谔方程
5. 算符的运动方程

$$\Psi^{\dagger}\Psi = 1$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \overline{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\overline{[\hat{F},\hat{G}]}$$

1. 平均值公式

$$\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x)$$

$$\bar{F}=\int\psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$=\int\sum_m a_m^*(t)u_m^*(x)\hat{F}\sum_n a_n(t)u_n(x)\mathrm{d}x$$

$$=\sum_{m,n}a_m^*(t)\boxed{[\int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)\mathrm{d}x]}a_n(t)$$

$$=\sum_{m,n}a_m^*(t)F_{mn}a_n(t)$$

$$\bar{F}=\sum_{m,n}a_m^*(t)F_{mn}a_n(t)$$

$$\bar{F} = \sum_{m,n} a_m^*(t) F_{mn} a_n(t)$$

$$\bar{F} = \left(a_1^*(t), \cdots, a_m^*(t) \cdots\right) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ F_{m1} & \cdots & \cdots & F_{mn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

这是在一般表象下

在 $\hat{F}$ 自己的表象中：

$$\begin{cases}\psi(x,t)=\sum_m a_m(t)u_m(x)\\ \hat{F}u_m(x)=f_m u_m(x)\end{cases}$$

$$\bar{F}=(a_1^*(t),\cdots,a_n^*(t)\cdots)\begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & f_2 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & f_n & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t)\\ a_2(t)\\ \vdots\\ a_n(t)\\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\bar{F}=\sum_n |a_n(t)|^2 f_n=\int \psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

2. 薛定谔方程

$$\psi(x,t)=\sum\nolimits_m a_m(t)u_m(x)$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi\left(\mathbf{x},t\right)=\hat{H}\psi\left(\mathbf{x},t\right)$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)u_n(x)=\hat{H}\sum_n a_n(t)u_n(x)$$

$$\int u_m^*(x)\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)u_n(x)\mathrm{d}x=\int u_m^*(x)\hat{H}\sum_n a_n(t)u_n(x)\mathrm{d}x$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)\int u_m^*(x)u_n(x)\mathrm{d}x=\sum_n\boxed{\int u_m^*(x)\hat{H}u_n(x)\mathrm{d}x}\,a_n(t)$$

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

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{x},t)=\hat{H}\psi(\boldsymbol{x},t)$$

$$H_{mn}=\int u_m^*(x)\hat{H}u_n(x)\mathrm{d}x,\quad \psi(x,t)=\sum\nolimits_m a_m(t)u_m(x)$$

矩阵分量形式

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_m(t)=\sum_n H_{mn}a_n(t)\quad (m,n=1,2,\ldots)}$$

矩阵整体形式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_1(t)\\ a_2(t)\\ \vdots\\ a_n(t)\\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots\\ H_{21} & H_{22} & & & \vdots\\ \vdots & & & & \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} & \cdots\\ \vdots & & & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t)\\ a_2(t)\\ \vdots\\ a_n(t)\\ \vdots \end{pmatrix}$$

九、状态矢量与狄拉克(Dirac)符号

描述量子力学状态的波函数，依赖于具体表象。下面引入一种抽象的Dirac符号来表示量子力学状态，由于它是Hilbert空间中的矢量，称为状态矢量，简称为态矢。它不依赖于具体表象。

1、狄拉克(Dirac)符号

描述体系的量子力学状态的，是状态矢量，简称为态矢

定义：左矢(bra)、右矢(ket)（源于词：bracket）

- 态矢量用右矢表示：$|\ \rangle$, 例如 $|\psi\rangle$, $|t\rangle$, $|n\rangle$

可以在右矢内填上力学量算符的本征值或量子数，以表示该力学量算符的某个本征态矢，如：$|E_n\rangle$, $|x\rangle$, $|p\rangle$, $|lm\rangle$

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle,\ \hat{L}^2|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2|lm\rangle$$

$|t>$表示以时间t为变量的状态矢量

1、狄拉克(Dirac)符号

描述体系的量子力学状态的，是状态矢量，简称为态矢

定义：左矢(bra)、右矢(ket)（源于词：bracket）

- 态矢量用右矢表示：$|\ \rangle$, 例如 $|\psi\rangle$, $|t\rangle$, $|n\rangle$

- 与右矢对偶的状态矢量用左矢表示：$\langle\ |$, 例如 $\langle\psi|$, $\langle t|$, $\langle n|$

波函数之间的内积定义，在这里变成在左矢和右矢之间进行定义(内积是从矢量到数的一种映射)。

2. 狄拉克(Dirac)符号表述的量子力学

展开式：对态矢 $|\psi>$、$|\varphi>$ 用基矢集合 $\{|m>, m=1,2,\ldots\}$ 展开，

$$|\psi\rangle=\sum_n a_n|n\rangle,\ \langle\psi|=\sum_n\langle n|a_n^*$$

$$|\phi\rangle=\sum_n b_n|n\rangle,\ \langle\phi|=\sum_n\langle n|b_n^*$$

例如能量算符 $\hat{H}$

本征方程 $\hat{H}|n\rangle=E_n|n\rangle$

本征矢满足 $\langle n|m\rangle=\delta_{mn}$

标积 $\langle\phi|\psi\rangle$

$$\langle\phi|\psi\rangle=(\sum_n\langle n|b_n^*)(\sum_m a_m|m\rangle)$$

$$=\sum_{m,n}b_n^*a_m\langle n|m\rangle=\sum_{m,n}b_n^*a_m\delta_{mn}$$

$$=\sum_n b_n^*a_n=(\sum_n a_n^*b_n)^*=(\langle\psi|\phi\rangle)^*$$

$$\Rightarrow\langle\phi|\psi\rangle=(\langle\psi|\phi\rangle)^*$$

状态矢量的归一化 $\langle\psi|\psi\rangle=1$

本征矢的正交归一化

连续变量 $\langle\lambda|\lambda'\rangle=\delta(\lambda-\lambda')$，例如位置与动量本征矢满足

三维情形 $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle=\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle, \hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle=\mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle$, ($|\mathbf{r}\rangle=|x\rangle|y\rangle|z\rangle$, and so on)

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle=\delta^{(3)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')$$

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle=\delta^{(3)}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')=\delta(p_x-p_x')\delta(p_y-p_y')\delta(p_z-p_z')$$

一维情形 $\hat{x}|x\rangle=x|x\rangle, \hat{p}|p\rangle=p|p\rangle$ (一维时去掉表示分量的下标)

$\langle x|x'\rangle=\delta(x-x')$, $\langle p|p'\rangle=\delta(p-p')$, and so on

离散变量 $\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$，例如轨道角动量本征矢

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

$$(l=1,2,\dots;\ m=0,\pm1,\pm2,\dots\pm l,\ )$$

$$|lm\rangle=|l\rangle|m\rangle, \langle lm|=\langle m|\langle l|,\ \langle lm|l'm'\rangle=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

本征矢集合的完备性关系(1或者I表示单位矩阵)

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1,\ \int |\lambda\rangle\langle\lambda| \mathrm{d}\lambda = 1$$

例如：$|1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ |2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ |3\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

$$|1\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\end{pmatrix},\ \text{and so on}$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| + |3\rangle\langle 3| = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix} = I_{3\times 3}$$

本征矢集合是完备的，意味着任意态矢可以用它展开，例如

$$|\psi\rangle = 1|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,\ c_n = \langle n|\psi\rangle$$

态矢量$|\psi>$在具体表象中的表示

1) 位置表象$\{|x\rangle\}$: $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \int |x\rangle\langle x|\mathrm{d}x = 1$

$|\psi\rangle = \int |x\rangle\langle x|\psi\rangle \mathrm{d}x$, $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$是态矢$|\psi\rangle$在$\{|x\rangle\}$中的表示,

即态矢$|\psi\rangle$在位置本征矢$|x\rangle$上的投影—位置波函数

2) 动量表象$\{|p\rangle\}$: $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \langle p|p'\rangle = \delta(p-p'), \int |p\rangle\langle p|\mathrm{d}p = 1$

$|\psi\rangle = \int |p\rangle\langle p|\psi\rangle \mathrm{d}p$, $\psi(p) = \langle p|\psi\rangle$是态矢$|\psi\rangle$在$\{|p\rangle\}$中的表示:

即态矢$|\psi\rangle$在动量本征矢$|p\rangle$上的投影—动量波函数

3) 能量表象$\{|n\rangle\}$: $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$, $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$

$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle$, $\psi_n = \langle n|\psi\rangle$是态矢$|\psi\rangle$在$\{|n\rangle\}$中的表示:

即态矢$|\psi\rangle$在能量本征矢$|n\rangle$上的投影—能量本征函数

特例:在位置表象下令$|\psi>=|p>$，得到动量本征波函数

$$\langle x|p\rangle = \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px),\ \langle p|x\rangle = \psi_p^*(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px)$$

态矢在本征矢集合上的展开

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \Rightarrow |\psi\rangle = 1|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

即$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$, 其中 $c_n = \langle n|\psi\rangle$是

1）态矢$|\psi\rangle$与本征矢$|n\rangle$之间的内积

2）态矢$|\psi\rangle$在本征矢$|n\rangle$上的投影

3）态矢$|\psi\rangle$在表象$\{|n\rangle\}$下的波函数

显然有：$c_n^* = (\langle n|\psi\rangle)^* = \langle\psi|n\rangle$

在基$\{|n\rangle\}$下，态矢$|\psi\rangle$的矩阵表示为：

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \ldots$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n |n\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_N \end{pmatrix}, \quad \langle\psi| = \sum_{n=1}^{N} \langle n| c_n^* = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \ldots & c_N^* \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{a}=\sum_i a_i \boldsymbol{e}_i \xleftrightarrow{\text{类比}} |\psi\rangle=\sum_n a_n|n\rangle \quad \{\text{波函数}\,\Phi=\sum_n a_n\varphi_n\}$$

完备性关系

离散

$$\sum_n |n\rangle\langle n|=1$$ (1相当于单位矩阵，下同)

氢原子能量本征矢满足：$\sum_{nlm}|nlm\rangle\langle nlm|=1$

连续

$$\int|\lambda\rangle\langle\lambda|\mathrm{d}\lambda=1 \quad \left(\text{e.g.,} \int|x\rangle\langle x|\mathrm{d}x=1\right)$$

一般地

$$\sum_n|n\rangle\langle n|+\int|\lambda\rangle\langle\lambda|\mathrm{d}\lambda=1$$

3. 应用于计算

波函数的矩阵

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle,\ a_n = \langle n|\psi\rangle$$

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots\cdots \\ a_n \\ \cdots\cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \cdots\cdots \\ \langle n|\psi\rangle \\ \cdots\cdots \end{pmatrix}$$

算符的矩阵表示

$$|\psi\rangle=\sum_n a_n|n\rangle,\ |\phi\rangle=\sum_n b_n|n\rangle,\ a_n=\langle n|\psi\rangle,\ b_n=\langle n|\phi\rangle$$

设态矢$|\psi\rangle$经算符$\hat{F}$的作用后变成态矢$|\phi\rangle$,即

$$|\phi\rangle=\hat{F}|\psi\rangle \qquad \sum_n|n\rangle\langle n|=1\Rightarrow|\psi\rangle=1|\psi\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$|\phi\rangle=\sum_n\hat{F}|n\rangle\langle n|\psi\rangle\Leftarrow\text{同时左乘}\langle m|$$

$$\Downarrow$$

$$\langle m|\phi\rangle=\sum_n\langle m|\hat{F}|n\rangle\langle n|\psi\rangle \qquad \text{令 } F_{mn}=\langle m|\hat{F}|n\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$b_m=\sum_n F_{mn}a_n \Rightarrow \begin{pmatrix} b_1\\ b_2\\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots\\ F_{21} & F_{22} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1\\ a_2\\ \vdots \end{pmatrix}$$

Schrödinger方程的矩阵形式

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1,\ \langle n|m\rangle = \delta_{mn},\ |\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle,\ a_n = \langle n|\psi\rangle$$

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

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle m|\psi\rangle = \langle m|\hat{H}|\psi\rangle$$

$$= \langle m|\hat{H}\cdot 1|\psi\rangle = \langle m|\hat{H}\sum_n |n\rangle\langle n||\psi\rangle$$

$$= \sum_n \langle m|\hat{H}|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_m = \sum_n H_{mn} a_n \Leftrightarrow \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_m \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1} & H_{m2} & \dots & H_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \\ \dots \end{pmatrix}$$

另一种推导

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1,\ \langle n|m\rangle = \delta_{mn},\ |\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle,\ a_n = \langle n|\psi\rangle$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \Rightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n|n\rangle = \hat{H}\sum_n a_n|n\rangle \Rightarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle m|\sum_n a_n|n\rangle = \langle m|\hat{H}\sum_n a_n|n\rangle \Rightarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n\langle m|n\rangle = \sum_n \langle m|\hat{H}|n\rangle a_n \Rightarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n\delta_{mn} = \sum_n \langle m|\hat{H}|n\rangle a_n$$

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_m = \sum_n H_{mn}a_n \Longleftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_m \\ \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_n \\ \cdots \end{pmatrix}$$

平均值公式的矩阵形式

$$\begin{cases} \sum_n |n\rangle\langle n| = 1, \ \langle n|m\rangle = \delta_{mn} \\ |\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle, \\ a_n = \langle n|\psi\rangle, \ a_m^* = \langle \psi|m\rangle \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \langle \psi|\hat{F}|\psi\rangle = \langle \psi|1\cdot\hat{F}\cdot 1|\psi\rangle \\ &= \sum_{mn} \langle \psi|m\rangle\langle m|\hat{F}|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &= \sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n \end{aligned}$$

例如

$$\bar{F} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & a_3^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

用狄拉克符号表示的矩阵元 $\langle A|\hat{\Omega}|B\rangle$ 可以有两种理解

$$\langle A|\hat{\Omega}|B\rangle = \langle A|\{\hat{\Omega}|B\rangle\}, \text{或} \{\langle A|\hat{\Omega}\}|B\rangle$$

若 $\hat{\Omega}$ 是厄米和幺正这两类算符 两种理解结果相同

大自然遵从的物理学规律是量子力学的，经典力学只是量子力学的宏观近似。

量子力学告诉我们，单个粒子的运动是随机的，要用统计学规律来描述，即研究的理论概念是平均值、概率分布、随机涨落、方差等。经典力学中的可观测量，对应的是量子力学中的力学量平均值；还有一些量子力学效应（例如粒子的自旋、全同粒子对称性等）没有经典力学对应。

但与经典统计规律不同的是，量子力学中直接打交道的是概率幅，而不是概率（概率幅的模方对应概率），概率幅满足态叠加原理，是波粒二象性的来源。量子力学中直接打交道的还有力学量算符，可观测量是力学量算符的平均值和本征值。非相对论量子力学中，波函数对应概率幅。

虽然大自然是随机的，状态矢量满足的薛定谔方程是决定论的。从量子信息论的观点看，态矢可以视为量子信息单元（二能级的态矢对应量子比特），因而概率幅可以视为信息波。

经典力学方程 $A = B \Rightarrow$ 量子力学方程 $\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}|\psi\rangle$

总结：基于Dirac符号的量子力学公理化表述

1. 量子力学系统在任一时刻的状态，可以用Hilbert空间中的矢量（状态矢量或态矢）$|\varphi>$完备地描述。

1) $|\varphi>$是Dirac 右矢，定义左矢$<\psi|$为右矢$|\psi>$的复共轭转置（即互为厄米共轭）；

2）按内积定义有$<\psi_2|\psi_1>=<\psi_1|\psi_2>^*$；

3）设λ是一个常数因子，则$|\psi>$和$\lambda|\psi>$描述相同的量子态，可以选择λ，使得$|\psi>$归一化$<\psi|\psi>=1$。

2. 若量子力学系统可能处在$|\psi_1>$和$|\psi_2>$描述的状态中，那么它们的线性组合（又称为它们的线性叠加状态）

$$|\psi> = c_1 |\psi_1> + c_2 |\psi_2>$$

也是系统的一个可能态，此即态叠加原理。

同理，如果量子力学状态可以处于一系列状态中的一个，那么这些状态所有可能的线性组合（包括部分组合和全部组合），也是系统的一个可能的状态。

3. 物理系统的可观测量(力学量)F ，它由 Hilbert 空间上的线性厄米算符 $\hat{F}$ 来描述。

$$\hat{F}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\hat{F}|\psi_1\rangle + c_2\hat{F}|\psi_2\rangle, \quad \hat{F}^\dagger = \hat{F}$$

线性厄米算符有以下特征：

1) 所有本征值为实数：$\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle \Rightarrow f_n^* = f_n$

2) 属于不同本征值的本征矢正交：$\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}$

3) 本征矢量集合是完备的，可以选为Hilbert空间的一组基矢：$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = I$

注：厄米算符属于同一个本征值的不同本征矢，可以通过重新组合进行正交化

4. 系统处在状态$|\psi>$时，对力学量F进行测量，每次测得值必为它的某一本征值f_i，且测得值$F=f_i$的概率，等于状态$|\psi>$处于相应本征态$|\varphi_i>$上的概率$|<\varphi_i|\psi>|^2$，即有:

$$
\begin{cases}
\hat{F}\left|\varphi_i\right\rangle = f_i\left|\varphi_i\right\rangle, \sum_i \left|\varphi_i\right\rangle\left\langle\varphi_i\right| = I, \left\langle\varphi_i\middle|\varphi_j\right\rangle = \delta_{ij} \\
\left|\psi\right\rangle = \sum_i \left|\varphi_i\right\rangle\left\langle\varphi_i\middle|\psi\right\rangle = \sum_i c_i\left|\varphi_i\right\rangle, \; c_i = \left\langle\varphi_i\middle|\psi\right\rangle \\
F = f_i \text{ with the probability } \left|c_i\right|^2 = \left|\left\langle\varphi_i\middle|\psi\right\rangle\right|^2 \\
\bar{F} = \left\langle\psi\middle|\hat{F}\middle|\psi\right\rangle = \sum_i \left|c_i\right|^2 f_i
\end{cases}
$$

$$\hat{F}\left|\varphi_i\right\rangle = f_i\left|\varphi_i\right\rangle,\ \left|\psi\right\rangle = \sum_i c_i\left|\varphi_i\right\rangle,\ c_i = \left\langle\varphi_i\middle|\psi\right\rangle$$

$$\left|\psi\right\rangle = \sum_i c_i\left|\varphi_i\right\rangle \xrightarrow[\text{波包坍塌}]{\text{测量}F} \begin{pmatrix} \left|\psi\right\rangle = & \left|\varphi_1\right\rangle, & \left|\varphi_2\right\rangle, & \cdots & \left|\varphi_n\right\rangle \\ F = & f_1, & f_2, & \cdots & f_n \\ p = & \left|c_1\right|^2, & \left|c_2\right|^2, & \cdots & \left|c_n\right|^2 \end{pmatrix}$$

当系统处于状态$|\psi>$时，对该系统测量力学量F，多次测量得到的平均值为

$$\bar{F} = \left\langle\psi\middle|\hat{F}\middle|\psi\right\rangle = \sum_i \left|c_i\right|^2 f_i$$

当系统处于某一本征态$|\psi>=|\varphi_i>$时，对该系统重复测量的结果，是同一个本征值f_i

选择$\hat{F}$的本征矢量集合$\{|\varphi_i>\}$作为Hilbert空间的基矢时，称为在F表象中的描述。

（例如在位置表象下，系统状态$|\psi>$按照位置算符的本征矢$\{|r>\}$展开，展开系数即为位置波函数）。

物理内容与表象的选择无关

$$\text{基矢：}\left|\varphi_1\right\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ \left|\varphi_2\right\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ \left|\varphi_3\right\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix},$$

$$\left|\psi\right\rangle=\sum_i c_i\left|\varphi_i\right\rangle=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{pmatrix},\ \left\langle\psi\right|=\begin{pmatrix}c_1^* & c_2^* & c_3^*\end{pmatrix}=(\left|\varphi_i\right\rangle)^\dagger$$

由展开式 $|\psi\rangle=\sum_i c_i|\varphi_i\rangle$ 的展开系数c_i构成的列矩阵，即是$|\psi>$在F表象$\{|\varphi_i>\}$下的矩阵表示。同理，力学量算符$\hat{G}$ 在F表象下有矩阵表示，矩阵元为$G_{ij}=\langle\varphi_i|\hat{G}|\varphi_j\rangle$

例如

$$|\varphi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

$$|\psi\rangle=\sum_i c_i|\varphi_i\rangle=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{pmatrix},\ \langle\psi|=\begin{pmatrix}c_1^* & c_2^* & c_3^*\end{pmatrix},$$

$$|\phi\rangle=\sum_i a_i|\varphi_i\rangle=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\end{pmatrix},\ \langle\phi|=\begin{pmatrix}a_1^* & a_2^* & a_3^*\end{pmatrix},$$

Inner Product: $\langle \psi | \phi \rangle = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & c_3^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = c_1^* a_1 + c_2^* a_2 + c_3^* a_3$

Outer Product: $|\phi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & c_3^* \end{pmatrix}$

$$= \begin{pmatrix} a_1 c_1^* & a_1 c_2^* & a_1 c_3^* \\ a_2 c_1^* & a_2 c_2^* & a_2 c_3^* \\ a_3 c_1^* & a_3 c_2^* & a_3 c_3^* \end{pmatrix}$$

例如：在位置表象{|$\boldsymbol{r}$>}下，利用完备性关系 $\int |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}| \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = I$ ，

态矢|$\psi(t)$>与|$\varphi(t)$>之间的内积表达为（积分对应连续求和）：

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int \langle\psi|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\varphi\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\varphi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \quad (1)$$

上式右边是常见的两位置波函数之间的内积表达式。

$$|\psi\rangle = \int |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \psi(\boldsymbol{r},t)|\boldsymbol{r}\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \quad (2)$$

$$|\varphi\rangle = \int |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\varphi\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \varphi(\boldsymbol{r},t)|\boldsymbol{r}\rangle \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \quad (3)$$

同理： 在动量表象$\{|\boldsymbol{p}>\}$下，利用完备性关系 $\int |\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=I$ ，态矢$|\psi_1(t)>$与$|\psi_2(t)>$之间的内积表达为:

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle=\int\langle\psi_1|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\psi_2\rangle\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

$$=\int\psi_1^*(\boldsymbol{p},t)\psi_2(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

右边是常见的两动量波函数之间的内积表达式。

在上面两个例子中，左边$<\psi_1|\psi_2>$是态矢内积的抽象表达(如同$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$)，不依赖于任何表象；而右边则是内积在给定表象下的具体表示(如同$a_1b_2+a_1b_2+a_1b_2$)， 即位置表象下的表示和动量表象下的表示。

可见，位置波函数，是态矢$|\psi>$在以位置本征矢$|\boldsymbol{r}>$为基矢展开时的展开系数(“坐标分量”)；动量波函数，是态矢$|\psi>$在以动量本征矢$|\boldsymbol{p}>$为基矢展开时的展开系数(“坐标分量”)

状态矢量与三维空间矢量之间的类比

矢量	$\boldsymbol{a} \leftrightarrow \lvert\psi\rangle,\ \boldsymbol{b} \leftrightarrow \lvert\varphi\rangle$	态矢
内积	$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} \leftrightarrow \langle\psi\vert\varphi\rangle$	内积
基矢	$\boldsymbol{e}_i \leftrightarrow \lvert\boldsymbol{r}\rangle$	位置算符本征矢
投影分量	$a_i = \boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{a} \leftrightarrow \psi(\boldsymbol{r},t) = \langle\boldsymbol{r}\vert\psi\rangle$ $b_i = \boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{b} \leftrightarrow \varphi(\boldsymbol{r},t) = \langle\boldsymbol{r}\vert\varphi\rangle$	投影分量(位置表象波函数)
离散求和	$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} = \sum_n a_n b_n \leftrightarrow \langle\psi\vert\varphi\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\varphi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$	连续求和
矢量用一组基展开	$\boldsymbol{a} = \sum_n a_n\boldsymbol{e}_n \leftrightarrow \lvert\psi\rangle = \int \psi(\boldsymbol{r},t)\lvert\boldsymbol{r}\rangle\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ $\boldsymbol{b} = \sum_n b_n\boldsymbol{e}_n \leftrightarrow \lvert\varphi\rangle = \int \varphi(\boldsymbol{r},t)\lvert\boldsymbol{r}\rangle\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$	态矢用一组基展开

5. 系统状态$|\psi(t)>$随时间的变化规律，是由Schrödinger方程来描述：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=\hat{H}|\psi(t)\rangle$$

其中$\hat{H}$是系统的Hamiltonian算符（当它不显含时间时，可看作系统的总能量算符）。

很多时候用$|t>$表示随时间t变化的状态矢量

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|t\rangle=\hat{H}|t\rangle$$

附：定态薛定谔方程及其三大实例(自学与巩固)

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)]\psi(\mathbf{r},t) \qquad (1)$$

势函数U不显含时间t，时间和位置可分离变量

$$\psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})f(t)$$

代回式(1),分离变量，得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})=E$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=Ef(t) \Longrightarrow f(t)\sim\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)$$

$$\psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)=\psi_E(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$ （定态波函数）

$$[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}=\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}\psi_E=E\psi_E \qquad (2)$$

即：若哈密顿量H不显含时间t，体系处于定态，薛定谔方程变成了能量本征方程。定态问题的实质就是求解能量的本征方程，得出能量本征值和本征函数。从而确定定态波函数

解定态方程的意义

$$\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{r}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{r})$$

定态方程的解构成完备基组 $\{\psi_n\}$

体系的初始态可以在这个基组上展开

$$\psi(\boldsymbol{r},0) = \sum_n c_n(0)\psi_n(\boldsymbol{r})$$

体系任一时刻t的态是初态随时间的演化：

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n c_n(0)\psi_n(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar) = \sum_n c_n(t)\psi_n(\boldsymbol{r})$$

$$c_n(t) = c_n(0)\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar)$$

因此，任一时刻t的态函数得到，其他问题也可得解

小结

当势能$V(\mathbf{r})$与时间t无关时，可以通过分离变量将薛定谔方程变成定态薛定谔方程形式（实为能量的本征方程），对应的解称为定态解

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)=[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r},t)$$

$$\xrightarrow{\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)}$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

1）当势能$V(\mathbf{r})$是实数时，定态波函数$\psi(\mathbf{r})$总可以表达为实函数；

2）$\psi(\mathbf{r})$是单值的、有限的；

3）$\psi(\mathbf{r})$与它的一阶导数都是处处连续的。

定态的特点

（1）定态的几率密度和几率流密度都与时间无关，即粒子在空间中的概率分布不随时间变化

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)\Rightarrow\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi)$$

（2）任何不显含时间的力学量(包括能量在内)，其平均 值与时间无关

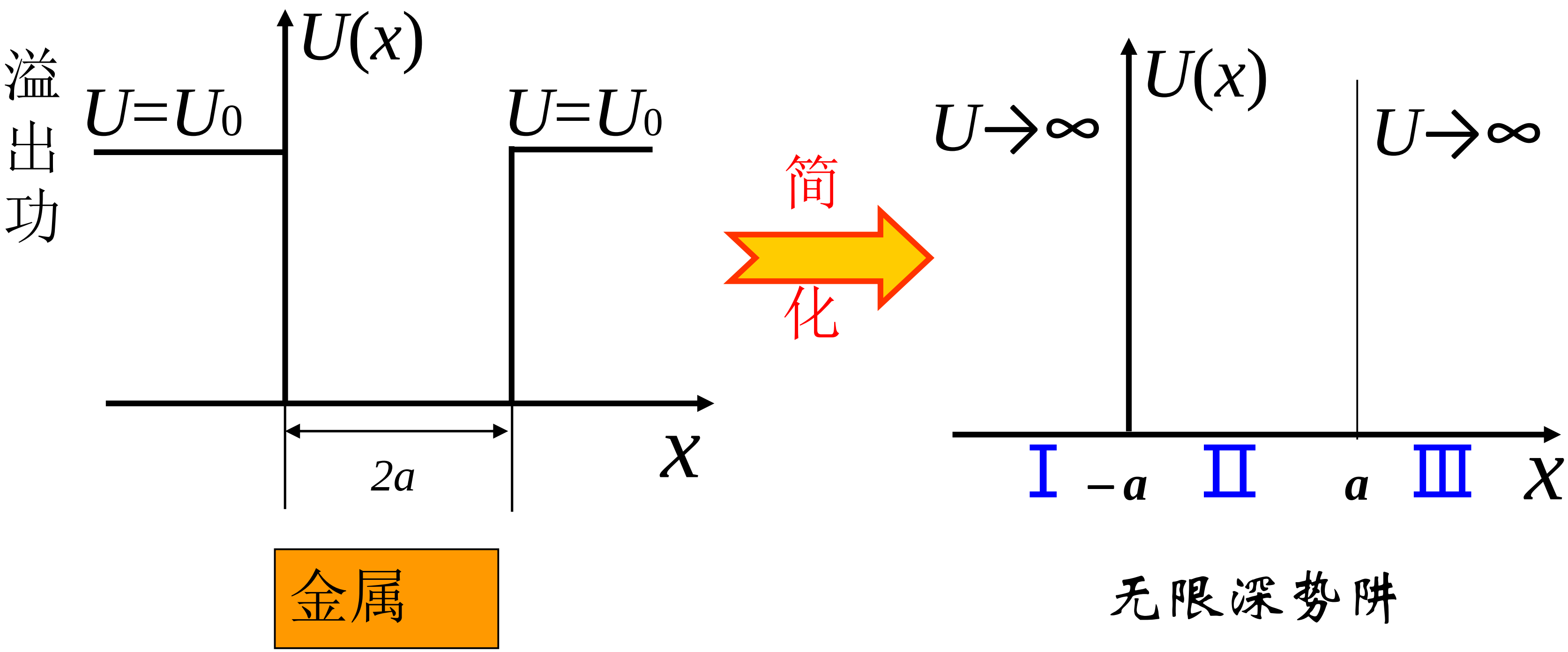
$$\bar{F}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\hat{F}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

事实上，定态方程是哈密顿算符（能量算符）的本征方程，定态是能量的本征态，因而定态的能量具有确定值

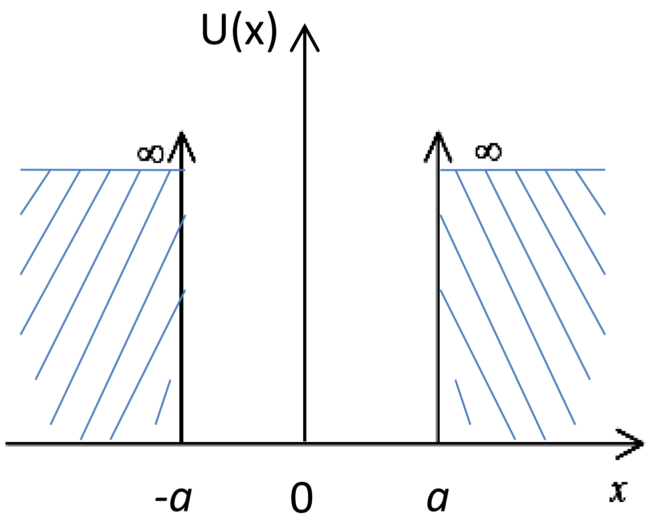
例1：一维无限深势

金属中自由电子的运动，其实并非完全自由，它至少被限制在一个有限的范围内（金属内），因此其在无穷远处的波函数为零(在无穷远处出现的概率为零)，通常将这种在无穷远处波函数为零的态称为束缚态。

对于导线，粗略近似时，可认为电子被束缚（限制）在一个一维无限深势阱中运动：



1．定态S-方程



（1）势函数：

$$U(x)=\begin{cases}0 & |x|<a\\ \infty & |x|>a\end{cases}$$

与时间无关，是定态问题

(2)哈密顿算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+U(x)$

（3）定态Schrödinger方程： $[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+U(x)]\psi(x)=E\psi(x)$

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x) & |x|<a\\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\infty\psi(x)=E\psi(x) & |x|>a\end{cases}$$

2．求解

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x) & |x|<a \quad (1) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\infty\psi(x)=E\psi(x) & |x|>a \quad (2) \end{cases}$$

方程(1)，令： $\alpha^2=2\mu E/\hbar^2$ (3)

二阶齐次方程 $$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\alpha^2\psi(x)=0 \qquad (4)$$

其通解为： $\psi(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x \quad (|x|<a)$ (5)

波函数的基本条件：在左右边界处都应连续

$$\left.\begin{aligned} \psi(a)&=A\sin\alpha a+B\cos\alpha a=0 \\ \psi(-a)&=-A\sin\alpha a+B\cos\alpha a=0 \end{aligned}\right\}$$

$$\psi(x) = A\sin\alpha x + B\cos\alpha x$$

注意到A，B不能同时为零，有 $\begin{cases} A\sin\alpha a = 0, & \text{或者} \\ B\cos\alpha a = 0 \end{cases}$

当 $A \neq 0,\ B = 0$ ，有 $\sin\alpha a = 0$

$$\alpha_n = n\pi/2a \quad (n\text{为偶数}) \qquad (6)$$

当 $A = 0,\ B \neq 0$，有 $\cos\alpha a = 0$

$$\alpha_n = n\pi/2a \quad (n\text{为奇数}) \qquad (7)$$

$$\alpha^2 = 2\mu E/\hbar^2$$

(6)、(7)两式统一写成

$$\alpha_n = n\pi/2a,\quad n = 1,2,3,\cdots \qquad (8)$$

$$\alpha_n^2 = 2\mu E_n/\hbar^2$$

能量本征值：$E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}$ (9)

本征函数

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & (n \text{ 为偶数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \qquad (10)$$

$$\psi_n(x)=\begin{cases} B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & (n \text{ 为奇数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \qquad (11)$$

由公式：$\sin(\alpha\pm\beta)=\sin\alpha\cos\beta\pm\cos\alpha\sin\beta$

(10)、(11) 两式统一写成

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a \\ 0 & |x|>a \end{cases}$$

求归一化常数

$$\psi_n(x)=\begin{cases}A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a\\ 0 & |x|>a\end{cases}$$

$$\int_{-a}^{a}|\psi_n|^2\,\mathrm{d}x=A'^2\int_{-a}^{a}[\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)]^2\mathrm{d}x$$

(利用$\sin^2(a/2)=(1-\cos a)/2$)

$$=A'^2\int_{-a}^{a}\frac{1}{2}[1-\cos\frac{n\pi}{a}(x+a)]\mathrm{d}x=A'^2a=1$$

$$\therefore\quad A'=1\big/\sqrt{a}$$ （取实数）

归一化本征函数

$$\boxed{\psi_n(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a\\ 0 & |x|>a\end{cases}}\qquad (12)$$

束缚态

定态波函数(能量本征态):

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar)$$
$$=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a)\exp(-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t), & |x|<a\\ 0, & |x|\geq a\end{cases}$$

3．讨论

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

1. 能量分立

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

2. **基态：**体系能量最低的态。对于一维无限深势阱，粒子的基态是n=1的本征态，基态能量E_1、基态波函数ψ_1, 波函数被局域在x=−a到x=a之间，能量离散化，基态能量大于零.

3. **基态能量不为零（称零点能）**

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2},\quad \psi_1(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{\pi}{2a}(x+a), & |x|<a\\ 0, & |x|>a\end{cases}$$

4. n取负整数与正整数描写同一状态（二重简并）。

5. 能级间隔

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}[(n+1)^2 - n^2] = \frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}(2n+1)$$

（1） 当$\mu \to \infty$时（宏观粒子），$\Delta E_n \to 0$, 能级连续

微观$\to$宏观的过渡

（2） 当势阱宽度$2a$变大时，ΔE_n变小, 趋于连续分布

例2：量子谐振子

量子力学中的线性谐振子是指在势场$V(x)=\mu\omega^2x^2/2$中运动的质量为μ的粒子

哈密顿算符 $$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

薛定谔方程 $$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\hat{H}\psi(x,t)$$

势场不显含时间，故令 $$\psi(x,t)=\psi(x)\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar)$$

得到定态Schrödinger方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2]\psi(x)=E\psi(x)$$

量子谐振子求解结果小结

哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2,\ \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$

定态方程
(能量本征方程) $\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$

能量本征值 $\boxed{E_n = (n+1/2)\hbar\omega,\ (n=0,1,2,3,\cdots)}$

正交归一的本征函数 $\boxed{\psi_n(x) = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2)H_n(\alpha x)}$

厄密多项式

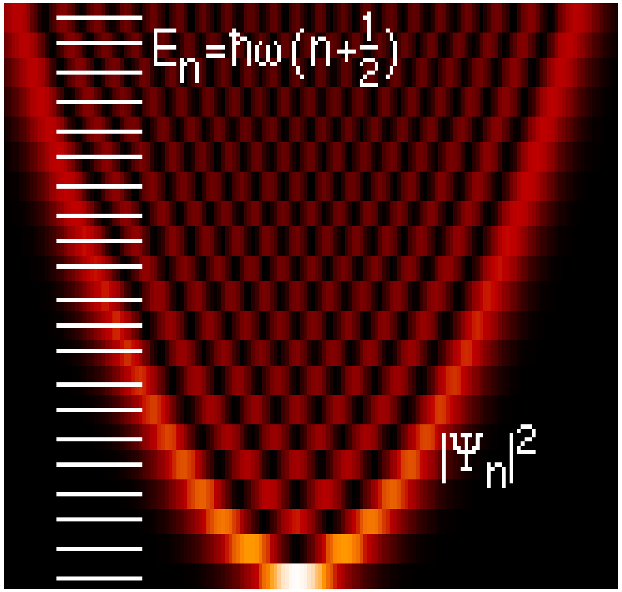
定态波函数

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}E_n t/\hbar)$$

$$= (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}H_n(\alpha x)\exp(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t)$$

讨论

1. 能量的本征值： $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$



（1）能量谱为分离谱，两能级的间隔为

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

(与普朗克黑体辐射中的假设相同)

（2）一个谐振子能级只有一个本征函数，所以是非简并的

（3）基态能量（又称零点能）与基态波函数

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega,\ \psi_0(x) = (\frac{\mu\omega}{\pi\hbar})^{1/4}\exp(-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2)$$

实验事实： 光被晶体散射实验证明，在趋于绝对零度时，散射光的强度趋于一确定值，说明零点振动能的存在；常压下，温度趋于零度，液态氦也不会变成固体，说明有零点能

3. 概率问题

基态时经典振幅：$A_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega} = 1/\alpha$

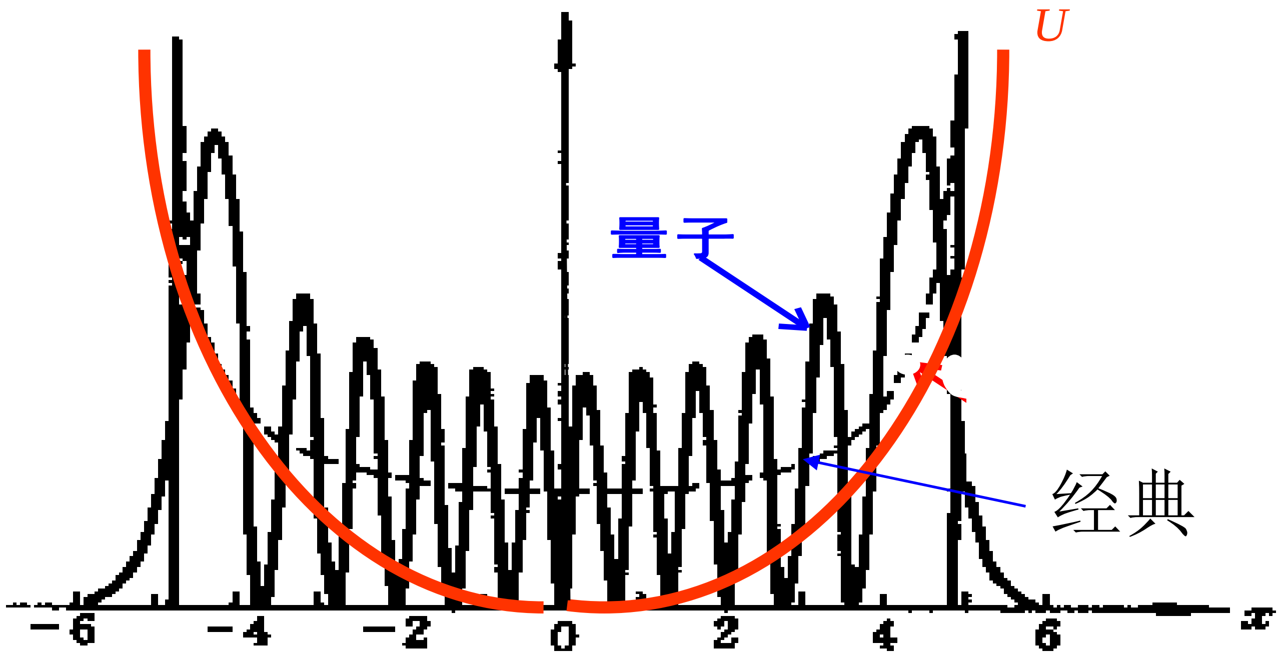
$$\boxed{\psi_n(x) = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2)H_n(\alpha x)}$$

基态本征函数：$\psi_0(x) = (\frac{\mu\omega}{\pi\hbar})^{1/4}\exp(-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar})$

在 $x = A_0 = 1/\alpha$ 处的势能：

$$V(a) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2(\frac{1}{\alpha})^2 = \frac{\mu\omega}{\hbar}(\frac{1}{\alpha})^2\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega = E_0$$

概率密度： $w_0 = |\psi_0(x)|^2 = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}})^{1/2}\exp(-\frac{\mu\omega x^2}{\hbar})$



n=11时的概率密度分布

从以上本征函数与概率密度曲线图看出，量子力学的谐振子波函数ψ_n有 n 个**节点**，在节点处找到粒子的概率为零。而经典力学的谐振子在 [$-A$, A] 区间每一点上都能找到粒子，没有节点。

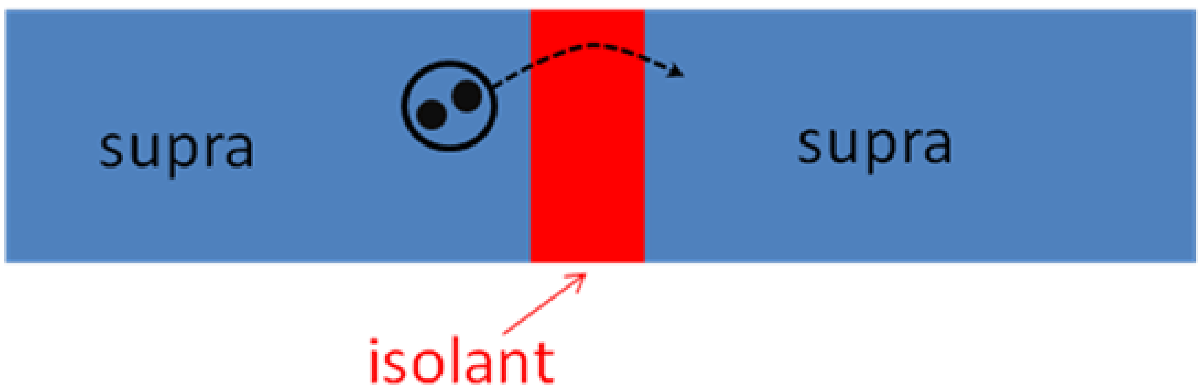
从束缚态到散射态

量子力学的定态研究对象有两类：束缚态和散射态

➢ **束缚态**：前面讲过的定态实例，是在势阱中的束缚态，其特点是波函数在无穷远处为零(即粒子只在有限区域内出现的概率不为零，或者说粒子的运动被限制在有限的空间范围内)；束缚态的能量是分立的。

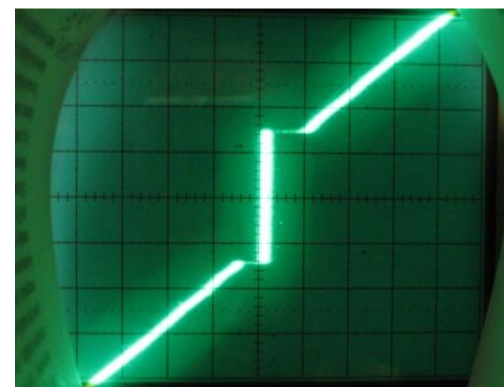
例3. 一维势垒贯穿问题

1962年，年仅22岁的研究生约瑟夫森(B. Josephson)通过量子理论计算预言：中间用薄绝缘体隔开的两超导体之间存在超导电流，这种宏观的量子效应在其后几年就被实验测量到。获1973年诺贝尔物理学奖



Josephson effect

超导电子学
超导量子计算
超导量子干涉仪



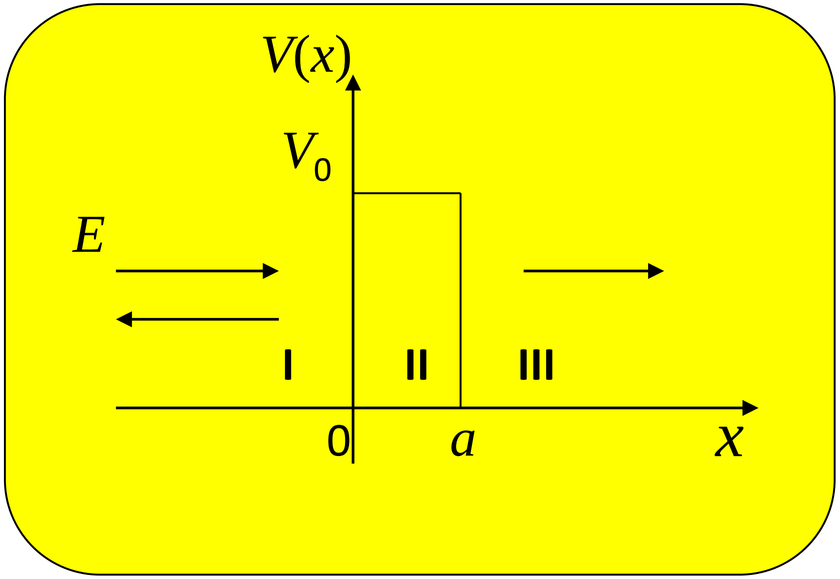
Josephson Junction

什么是一维势垒贯穿问题？

它是入射粒子被势垒散射时的一维运动问题。典型势垒是方形势垒，其定义如下：

$$V(x)=\begin{cases} V_0>0, & 0<x<a \\ 0, & x<0, \text{ or } x>a \end{cases}$$

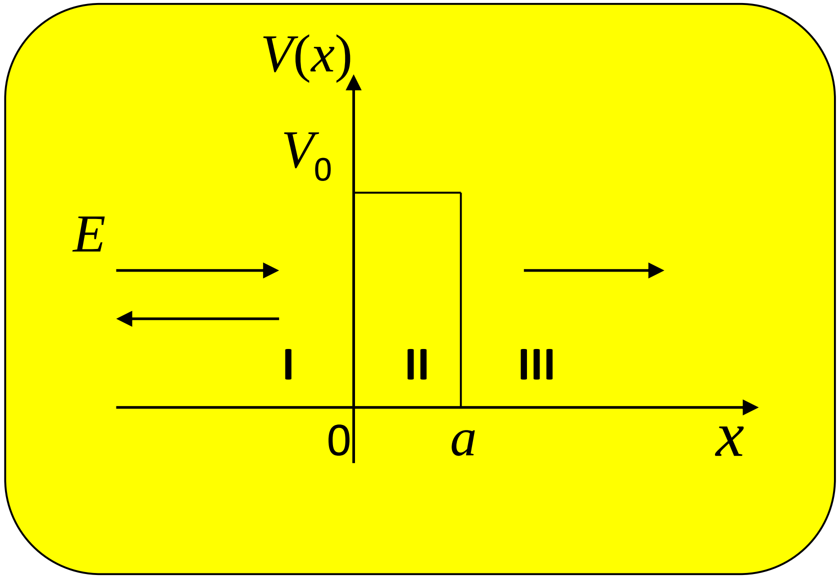
已知粒子以 能量 ***E*** 沿 ***x*** 正向入射



势垒：经典力学vs量子力学

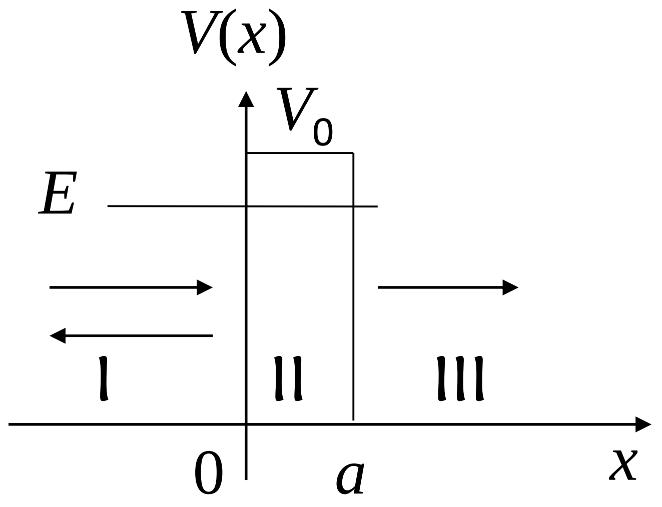
- 当$E>V_0$时，如果按照经典力学理论，粒子应该完全穿透势垒，无反射；但是量子力学将告诉我们，粒子既有穿透的可能，又有反射的可能。

- 当$E<V_0$时，如果按照经典力学理论，粒子应该完全被反射，不能穿透势垒；但是量子力学将告诉我们，粒子既有反射的可能，又有透射的可能。



3.1、计算过程

（1）方形势垒



$$V(x)=\begin{cases}V_0>0, & 0<x<a\\ 0, & x<0,\ \text{or}\ x>a\end{cases}$$

（2）哈密顿算符(位置表象下)

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)$$

为了研究入射粒子遇到势垒时的反射与透射情况，即研究入射粒子在区域I和III中出现的可能性，考虑到满足薛定谔方程的波函数对应粒子在空间中出现的几率幅，因此我们通过求解，进而研究代表粒子在区域I和III中出现的概率的反射系数与透射系数，尤其是后者。

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

（3）定态薛定谔方程可以表达为

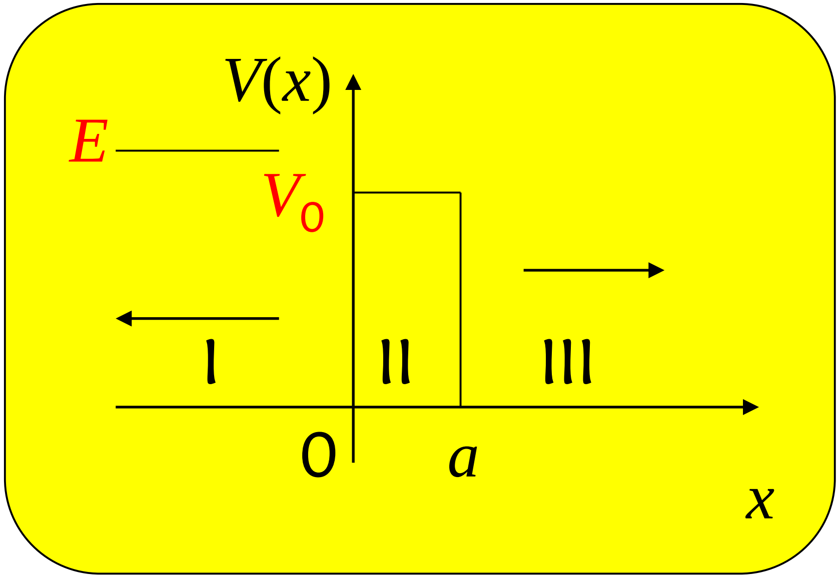
$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \dfrac{2\mu}{\hbar^2}E\psi = 0, \ x<0, \ x>a \\ \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \dfrac{2\mu}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0, \ 0<x<a \end{cases}$$

（4）解方程

$E>V_0$ 的情形

令 $k_1 = (2\mu E/\hbar^2)^{1/2}$

$k_2 = [2\mu(E-V_0)/\hbar^2]^{1/2}$



则方程变为

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k_1^2\psi=0, & x<0,\ x>a\\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k_2^2\psi=0, & 0<x<a\end{cases}$$

$$k_1^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$k_2^2=\frac{2\mu(E-V_0)}{\hbar^2}$$

方程的通解为

向右传播的入射波

向左传播的反射波

分区取解

$$\begin{cases}\psi_{\mathrm{I}}=A\exp(\mathrm{i}k_1x)+A'\exp(-\mathrm{i}k_1x), & x<0, & (1)\\ \psi_{\mathrm{II}}=B\exp(\mathrm{i}k_2x)+B'\exp(-\mathrm{i}k_2x), & 0<x<a, & (2)\\ \psi_{\mathrm{III}}=C\exp(\mathrm{i}k_1x)+C'\exp(-\mathrm{i}k_1x), & x>a, & (3)\end{cases}$$

由左向右的透射波

因Ⅲ区无由右向左传播的平面波，故 $C'=0$

由边界条件确定系数

$$\begin{cases} \psi_{\mathrm{I}} = A\exp(\mathrm{i}k_1 x) + A'\exp(-\mathrm{i}k_1 x), \quad x<0, & (1) \\ \psi_{\mathrm{II}} = B\exp(\mathrm{i}k_2 x) + B'\exp(-\mathrm{i}k_2 x), \quad 0<x<a, & (2) \\ \psi_{\mathrm{III}} = C\exp(\mathrm{i}k_1 x), \quad x>a, & (3) \end{cases}$$

由波函数的连续性条件

$$\begin{cases} \psi_{\mathrm{I}}\big|_{x=0} = \psi_{\mathrm{II}}\big|_{x=0} \\ \dfrac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x=0} = \dfrac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x=0} \\ \psi_{\mathrm{II}}\big|_{x=a} = \psi_{\mathrm{III}}\big|_{x=a} \\ \dfrac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x=a} = \dfrac{\mathrm{d}\psi_{\mathrm{III}}}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x=a} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A + A' = B + B' \\ k_1 A - k_1 A' = k_2 B - k_2 B' \\ B\exp(\mathrm{i}k_2 a) + B'\exp(-\mathrm{i}k_2 a) \\ \quad = C\exp(\mathrm{i}k_1 a) \\ k_2 B\exp(\mathrm{i}k_2 a) - k_2 B'\exp(-\mathrm{i}k_2 a) \\ \quad = k_1 C\exp(\mathrm{i}k_1 a) \end{cases}$$

消去B和B',并设A已知，可得透射波振幅C与入射波振幅A之间的关系为：

$$C = \frac{4k_1 k_2 \exp(-\mathrm{i}k_1 a)}{(k_1+k_2)^2\exp(-\mathrm{i}k_2 a) - (k_1-k_2)^2\exp(\mathrm{i}k_2 a)}A, \quad (4)$$

以及反射波振幅A'与入射波振幅A间的关系

$$A' = \frac{2\mathrm{i}(k_1^2 - k_2^2)\sin ak_2}{(k_1 - k_2)^2 \exp(\mathrm{i}k_2 a) - (k_1 + k_2)^2 \exp(-\mathrm{i}k_2 a)} A, \quad (5)$$

利用概率流密度公式: $\boldsymbol{J} = \dfrac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$

求得入射波$A\exp(\mathrm{i}k_1 x)$的概率流密度 → $J_{\mathrm{In}} = \dfrac{\hbar k_1}{\mu}|A|^2$

透射波 $C\exp(\mathrm{i}k_1 x)$的概率流密度 → $J_{\mathrm{T}} = \dfrac{\hbar k_1}{\mu}|C|^2$

反射波 $A'\exp(-\mathrm{i}k_1 x)$的概率流密度 → $J_R = -\dfrac{\hbar k_1}{\mu}|A'|^2$

透射系数和反射系数

为了描述入射粒子遇到势垒时的透射概率和反射概率，定义透射系数和反射系数。

透射系数

$$T=\frac{J_{\mathrm{T}}}{J_{\mathrm{In}}}=\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2+4k_1^2k_2^2} \qquad (6)$$

反射系数

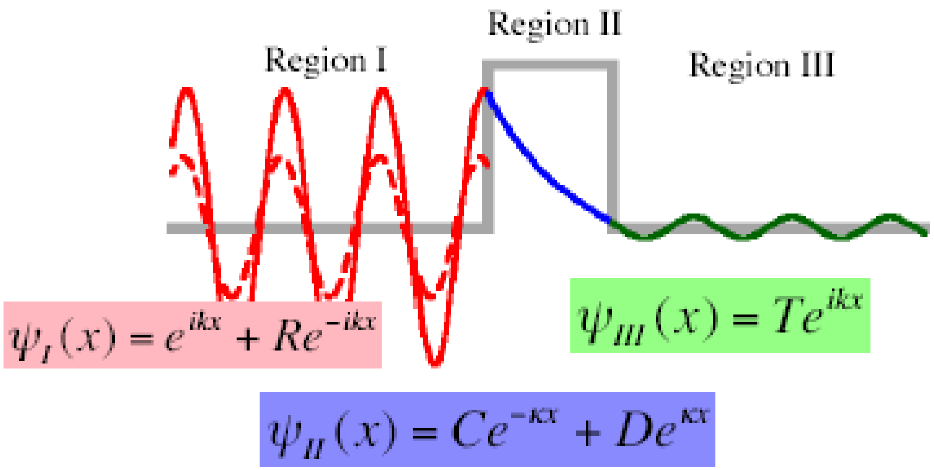
$$R=\frac{|J_R|}{J_{\mathrm{In}}}=\frac{|A'|^2}{|A|^2}=\frac{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2+4k_1^2k_2^2} \qquad (7)$$

以上二式说明入射粒子部分地隧穿势垒($0<x<a$)到达第III区域，另一部分则被势垒反射回来 I 区。

$T+R=1$ 表明概率守恒

以上的求解结果，不依赖于$(E-V_0)$是正还是负，因此上述结果对$E-V_0<0$的情况也成立

$E<V_0$ 的情形



$k_2=[2\mu(E-V_0)/\hbar^2]^{1/2}$ 是虚数

（注：上图中的表达符号与正文不同）

令 $k_2=\mathrm{i}\kappa$

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

在(6)和(7)式中，把 k_2 换为 $\mathrm{i}\kappa$，得

透射系数　　　　反射系数

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

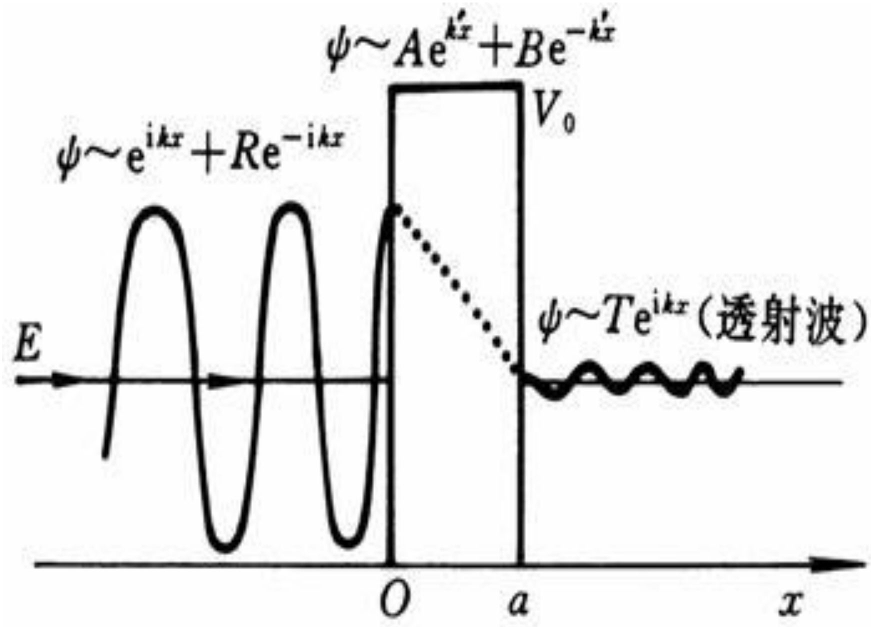
$$k_2^2=-\kappa^2,\ \sin(\mathrm{i}\theta)=\mathrm{i}\sinh\theta$$

透射系数　　　　　　　　反射系数

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

这说明，即使 $E<V_0$，也有大于零的透射系数 T。

这种粒子能够穿透比它动能还要高的势垒而不失去能量的现象称为量子隧道效应（tunnel effect）.它是粒子具有波动性的生动表现。(右图中的 k' 相当于 κ，k 相当于 k_1，反射系数是 $|R|^2$，透射系数是 $|T|^2$)



（注：上图中的表达符号与正文不同）

(5)讨论

即势垒又高又宽

1.低能粒子穿透

当E很小，或$V_0>>E$，而a又不太小时，有$\kappa a>>1$，则

$$\exp(\kappa a)\gg\exp(-\kappa a)\Rightarrow\sinh^2\kappa a=[\frac{\exp(\kappa a)-\exp(-\kappa a)}{2}]^2\approx\frac{1}{4}\exp(2\kappa a)$$

透射系数

$$T=\frac{4}{\frac{1}{4}(\frac{k_1}{\kappa}+\frac{\kappa}{k_1})^2\exp(2\kappa a)+4}$$

$$\because\frac{k_1}{\kappa}+\frac{\kappa}{k_1}\geq 2\sqrt{\frac{k_1}{\kappa}\frac{\kappa}{k_1}}=2,\ \exp(2\kappa a)\gg 1,$$

左式分母中求和的4可以忽略，于是有

$$T=T_0\exp(-2\kappa a)=T_0\exp[-2a\sqrt{2\mu(V_0-E)}/\hbar],\ \kappa a\gg 1$$

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

表明T随垒宽a和垒高V_0的增大而呈指数减小。

举例说明

入射粒子为电子

设 E=1eV, V_0 = 2eV,
$a = 2\times 10^{-10}$ m = 2Å,
算得 $T\approx 0.51$。

若入射粒子换成质子

质子与电子质量比
$\mu_p/\mu_e \approx 1840$,
对于a = 2 Å，有
$T\approx 2\times 10^{-38}$。

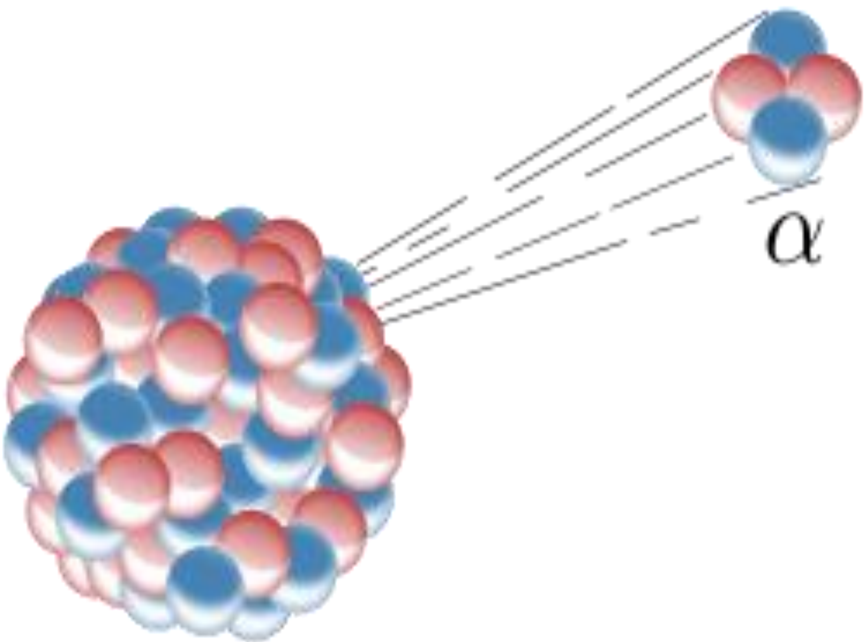
若势垒宽度改变

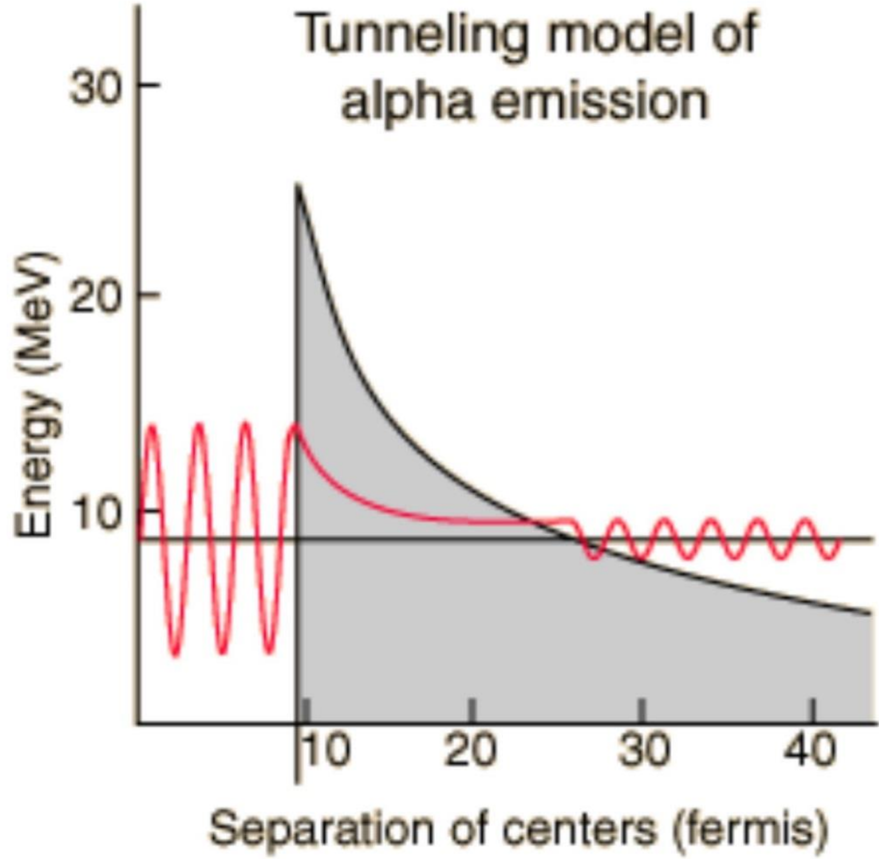
若$a=5\times 10^{-10}$m = 5 Å,
则 $T\approx 0.024$，可见
透射系数迅速减小。

可见，透射系数明显地依赖于粒子的质量(因而入射能量)和势垒的宽度。

量子力学提出后，Gamow首先用势垒穿透成功的说明了放射性元素的α衰变现象。

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow \ ^{234}_{90}\mathrm{Th} + \ ^{4}_{2}\mathrm{He}$$





α衰变的理论解释

1928年，乔治·伽莫夫解释原子核α衰变的模型，借助这模型，导引出粒子半衰期与能量关系的方程式