

量子力学期末复习

REVIEW NOTES FOR QUANTUM MECHANICS

MINGYU ZHU

2024 年 1 月 6 日

Edition 0.1 Build 3

目录

前言

1 量子力学基本原理

| | |
|-------------------------|----|
| 1.1 不确定性原理 | 3 |
| 1.2 量子态叠加与统计诠释 | 3 |
| 1.2.1 量子态的描述 | 3 |
| 1.2.2 态叠加原理 | 4 |
| 1.2.3 表象变换 | 5 |
| 1.2.4 统计诠释 | 6 |
| 1.3 力学量算符 | 7 |
| 1.3.1 力学量的平均值 力学量算符 | 7 |
| 1.3.2 算符对易关系 共同本征态 | 9 |
| 1.3.3 Heisenberg 不确定度关系 | 10 |
| 1.4 量子态的演化 | 10 |
| 1.4.1 Schrödinger 方程 | 10 |
| 1.4.2 Heisenberg 方程 | 11 |

| | |
|---------------------------|-----------|
| 目录 | 1 |
| 2 坐标表象与动量表象 | 13 |
| 2.1 坐标算符与动量算符 正则对易关系 | 13 |
| 2.1.1 正则对易关系 | 13 |
| 2.1.2 坐标、动量算符的表示 | 14 |
| 2.2 坐标与动量的本征态 表象变换 | 18 |
| 2.2.1 坐标表象 | 18 |
| 2.2.2 动量表象 | 19 |
| 2.3 坐标表象下的 Schrödinger 方程 | 19 |



*The Star
Aflight*

前言

作为物理学中的重要分支，量子力学和相对论一起构筑了现代物理学的理论基础。回顾近代物理学的发展历程，我们看到，推动这两门理论的建立的是一些反直觉的物理现象：光速不变、黑体辐射、分立的原子光谱、……二十世纪飘浮于物理学大厦上的两朵乌云，最终在量子力学与相对论的建立下烟消云散。一百多年来，我们见证了量子力学与相对论这两门理论在科学领域取得的重大成就，它们为人类社会的发展做出了不可磨灭的贡献。

量子力学和相对论是反直觉的。我们第一次听说“量子”“相对论”“波粒二象性”这些概念，大概不是在我们的中学课堂里，而是在某一本科普杂志或者某个网站上的一条新闻。我们觉得神奇，大抵是因为这是一种不可理解、不可想象的现象——在量子力学中，物质既是粒子又是波动，在确定中暗含着本源的不确定性；在相对论中，时间不再是均匀的，而与空间浑然一体。这些反直觉的现象与概念让我们心中的量子力学与相对论笼罩了神秘的色彩。

当我们打开量子力学的课本，这种神秘的色彩却化身迷惘与不安。期待揭开量子力学的面纱，却早早被数学语言绕得晕头转向，哪有心情再厘清背后的物理原理？我们的课程着迷于量子力学的数学语言，却忘记了数学语言的背后需要物理图像的支持。许多同学对量子力学的印象，大概只剩下所剩无几的无限深方势阱、对易子与氢原子能级了。在复习的时候，也难免存在不少困惑了。

时值期末，为了解答各位同学在量子力学方面的困惑，我撰写了这份简单的量子力学复习讲义，力求用简明、清晰的文字呈现量子力学的理论框架。希望它能帮助各位平安度过期末。预祝期末顺利！

Mingyu Zhu

2024年1月

1 量子力学基本原理

1.1 不确定性原理

量子力学与经典力学之间的一大矛盾就在于**不确定性原理** (uncertainty principle). 在原子尺度上, 经典力学的运动观念与实验的结论出现了巨大的鸿沟. 例如, 在经典电动力学的框架下, 围绕原子核做轨道运动的电子会释放电磁波从而最终落入原子核中; 电子衍射实验中, 电子的行为呈现出波动特征 (这种现象称为**波粒二象性**, wave-particle duality¹).

为了更准确地描述不确定性原理, 我们需要明确**测量**这一概念. 这里测量通常指的是一个服从经典力学的**仪器**与被测量体系的相互作用, 从而获得与体系有关的某个物理量的过程. 测量是理想的, 这是说, 我们在此不考虑仪器存在的噪声、误差等因素.

然而, 不确定性原理表明, 即便排除了仪器的噪声和干扰, 我们所得的物理量测量结果也往往是不能用经典理论解释的. 例如, 倘若我们反复测量一个低能电子的位置 \mathbf{r} , 并通过逼近的手段试图求取电子的瞬时速度 (即 $\mathbf{v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta \mathbf{r} / \Delta t$), 我们会发现所得的瞬时速度根本不收敛, 这意味着经典力学中的轨迹概念在量子力学中彻底失效了——在经典力学中, 我们可以通过测量某一时刻系统的全部参数 (广义坐标 q 与动量 p), 从而通过运动方程准确地预言系统之后的任何行为; 而一个量子体系无法同时拥有确切的坐标和速度, 因而也无法被精确预测.

不过, 尽管我们无法准确预言量子体系的行为, 但我们可以预言测量量子体系得到某一结果的概率 (否则量子力学就要成为一门玄学了). 这就是说, **量子力学并不给出下一次测量的确切结果, 而是给出测量结果的概率分布.**

1.2 量子态叠加与统计诠释

1.2.1 量子态的描述

既然量子力学中没有了经典力学中的轨迹概念, 经典力学的广义坐标、动量 (q, p) 显然不能用于描述量子体系, 因此, 我们有必要考虑如何完备地描述量子体系. 我们

¹需要阐明的是, 波粒二象性本身便可以视为不确定性原理的一项推论.

发现，当一个量子体系的某一组物理量都拥有确定的值之时，我们便唯一地确定了这个体系——测量这个体系的任何其他不含时的物理量所得的概率分布都是确定的。因此，我们得到这样的结论：量子体系的描述依赖于选取的某一组力学量，以这组力学量处于定值的状态作为对量子态的完全描述。 需要强调两点：

- 力学量的选取并不是唯一的，可以有多种取法。
- 为了完备描述我们的量子态，这一组力学量必须是“适定”“超定”的，否则无法达成完备性。
- 这些力学量在经典力学中必须是完全非共轭的，例如，不能同时选取共轭的 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 。

这一组力学量如何选取，有待后续讨论，但我们可以举出一些常见的例子：

- 最为我们熟知的几种选取方法有坐标 \mathbf{r} 、动量 \mathbf{p} 或者能量（Hamiltonian 量） H 。
- 如果读者学过原子物理，可以知道，对位于质子库仑场中的电子（即不考虑核自由度的氢原子体系），选取的一组力学量是能量 H 、角动量平方 L^2 、角动量 z 分量 L_z 与电子自旋 z 分量 s_z ，这一组力学量是“适定”的。
- 描述光场，我们可以选取两种线偏振态 \leftrightarrow 与 \uparrow ，也可以选取两种圆偏振态 \odot 与 \ominus 。

1.2.2 态叠加原理

确定了量子态的描述方法后，我们便可以继续思考如何描述一个普遍的量子态。态叠加原理揭示了这样一个事实：一个普遍的量子态，其可以表示为其他量子态的线性叠加。

我们设在一个量子态中测量某一个力学量 q 可以得到确定的值 q_1 ，我们将这个量子态记为 $|\psi_{q_1}\rangle$ 或 $|\psi(q_1)\rangle$ ²；对另一个态 $|\psi_{q_2}\rangle$ 进行 q 的测量可以获得 q_2 的取值，这两个态可以按任意系数进行线性叠加形成一个新的量子态：

$$a_1 |\psi_{q_1}\rangle + a_2 |\psi_{q_2}\rangle, \quad (1.1)$$

²这里采用了 Dirac 记号， $|\psi\rangle$ 表示一个列矢量。我们之后会看到，量子态满足的线性叠加规则正如矢量一般，因此量子态也称为态矢。

或者写成向量形式：

$$\begin{bmatrix} |\psi_{q_1}\rangle & |\psi_{q_2}\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}. \quad (1.2)$$

在这个态中，测量 q 的取值可能为 q_1 也可能为 q_2 ，但其概率分布是确定的。

对于离散变量 q ，一个相当好的例子就是描述任意偏振态的光子，选取 $\{\leftrightarrow, \updownarrow\}$ 或 $\{\odot, \ominus\}$ 作为 $\{|\psi_{q_1}\rangle, |\psi_{q_2}\rangle\}$ ，改变叠加系数 a_1, a_2 ，即可描述任意偏振的光子。这时我们说 $\{|\psi_{q_1}\rangle, |\psi_{q_2}\rangle\}$ 构成一组正交完备的基底 (basis)。

若 q 是一个连续变量，拥有连续的取值，那么我们很自然地发现，这种连续变量表示的量子态的表示系数可以用一个关于 q 的函数来表达，即 $\psi(q)$ ，而属于取值 q_0 的系数，就是 $\psi(q_0)$ 。我们最熟悉的连续取值的力学量自然是坐标 \mathbf{r} 了，这时， $\psi(\mathbf{r}_0)$ 就表示位于坐标 \mathbf{r}_0 处的这一量子态对应的系数，而 $\psi(\mathbf{r})$ ，就是我们熟知的波函数。对于动量 \mathbf{p} ，相应的函数 $\psi(\mathbf{p})$ 就称为动量波函数。

在这里，我们强调：给定的量子态是唯一确定的，而选取不同的力学量及其取值所对应的量子态所构成的基底描述这一量子态，得到的表示系数是不同的。这正如同一个矢量在不同的坐标系中有着不同的表示系数，而这坐标系，正是我们为了描述这个量子态选取的一组基底，不同的基底就对应不同的表象 (representation)。例如，使用波函数表示量子态，意味着我们选取了坐标表象；使用动量波函数，意味着我们选取了动量表象。在研究量子力学问题时，明确所使用的表象尤为重要。不同的表象也能相互转化，可以通过表象变换获得一个量子态在不同表象下的表示系数。

1.2.3 表象变换

我们考虑这样一个问题：已知 $\mathbf{a} = \{a_n\}$ 是量子态 $|\psi\rangle$ 在 q 表象的表示系数，在 p 表象下的表示系数 $\mathbf{b} = \{b_m\}$ 为何？

这个问题可以用数学的方法给出解答。首先，写出量子态 $|\psi\rangle$ 在两个表象下的表示：

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} |\psi_{q_1}\rangle & |\psi_{q_2}\rangle & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |\psi_{p_1}\rangle & |\psi_{p_2}\rangle & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (1.3)$$

左乘 $[\langle\psi_{p_1}| \ \langle\psi_{p_2}| \ \dots]^T$ ³, 利用归一条件 $\langle\psi|\psi\rangle \equiv 1$, 我们得到

$$\begin{bmatrix} \langle\psi_{p_1}| \\ \langle\psi_{p_2}| \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_{q_1}\rangle & |\psi_{q_2}\rangle & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle\psi_{p_1}| \\ \langle\psi_{p_2}| \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_{p_1}\rangle & |\psi_{p_2}\rangle & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (1.4)$$

即

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \langle\psi_{p_1}|\psi_{q_1}\rangle & \langle\psi_{p_1}|\psi_{q_2}\rangle & \dots \\ \langle\psi_{p_2}|\psi_{q_1}\rangle & \langle\psi_{p_2}|\psi_{q_2}\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}}_S \underbrace{\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{bmatrix}}_a = \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \ddots \end{bmatrix} \underbrace{\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix}}_b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (1.5)$$

这就是我们所求的 \mathbf{b} 与 \mathbf{a} 之间的关系, 两个表示系数向量通过一个正交矩阵⁴

$$S = \{S_{mn}\} = \{\langle\psi_{p_m}|\psi_{q_n}\rangle\} \quad (1.6)$$

联系起来, 这不禁让我们联想起线性代数中的基底变换. 事实上, 这的确是一脉相承的, 因为选取不同的表象就是选取不同的基底表示量子态, 表象变换的实质正是基底变换.

进行表象变换, 重要的任务是找到两个表象之间的变换矩阵, 而这一变换矩阵的表达式取决于两个力学量分别为何, 通常较为复杂, 将在之后详细讨论.

1.2.4 统计诠释

显然, 对式(1.1)所描述的量子态, 测得力学量 q 取值为 q_1, q_2 的概率分布是仅仅由 a_1, a_2 确定的. 按照量子力学的基本假定, 这一概率应分别与表示系数的模平方成正比:

$$P_{q_1} \propto |a_1|^2, \quad P_{q_2} \propto |a_2|^2. \quad (1.7)$$

测量 q 的取值仅有 q_1, q_2 两种可能性, 因此 $P_{q_1} + P_{q_2} = 1$, 倘若我们令式(1.7)的正比关系改为相等, 即

$$P_{q_1} = |a_1|^2, \quad P_{q_2} = |a_2|^2, \quad (1.8)$$

³我们记列矢量 $|\psi\rangle$ 的共轭转置为 $\langle\psi|$, 即 $\langle\psi| = |\psi\rangle^{T*}$, 于是矢量的内积 (这里的内积是指 $\sum a_n^* b_n$) 就很自然地写作 $\langle\psi|\phi\rangle$.

⁴事实上, S 满足的性质是么正性 (unitary), 即其 Hermite 共轭 (转置加共轭) $S^\dagger = S^{T*}$ 等于其逆 S^{-1} .

只需要表示系数满足归一条件 (normalization condition):

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \quad (1.9)$$

这样我们就得到了普遍情形下力学量 q 测值概率的表式:

离散取值情形

$$P_{q_n} = |a_n|^2, \quad (1.10)$$

归一条件

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \quad (1.11)$$

连续取值情形

$$P(q) = |\psi(q)|^2, \quad (1.12)$$

归一条件

$$\int dq |\psi(q)|^2 = 1. \quad (1.13)$$

这就是 **Born 定则**, 是量子力学的其中一项基本公设, 其将量子系统的叠加态与力学量测值概率联系在一起.

1.3 力学量算符

1.3.1 力学量的平均值 力学量算符

获得了力学量测值的概率分布后, 我们接下来考虑力学量的平均值 (也称期望值, expectation value).

在 q 表象中, 我们很容易就能写出力学量 q 的平均值 $\langle q \rangle$ 的表式:

$$\langle q \rangle = \sum_n q_n |a_n|^2 = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & \cdots \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} q_1 & & \\ & q_2 & \\ & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \mathbf{a}^\dagger \text{diag}(q_1, q_2, \cdots) \mathbf{a}, \quad (1.14)$$

这里我们记 Hermitian 共轭 $\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}^{\text{T}*}$, 并且将平均值的表式写成了 $\mathbf{x}^\dagger \hat{q} \mathbf{x}$ 的形式, 其中 \hat{q} 是一个线性算符 (在离散变量时表现为矩阵), 而 \mathbf{x} 是量子态在该表象下的表示系数.

我们看到, 在 q 表象下, 算符 \hat{q} 对应的矩阵 $Q^{(q)}$ 是对角的⁵. 采用 Dirac 记号, 力学量的平均值也可以记作 $\langle \psi | \hat{q} | \psi \rangle$, 有时也可以略去两侧的 ψ , 直接写作 $\langle q \rangle$.

倘若选取了其他表象 (例如 p 表象), 式(1.14)依然成立, 但我们已知的是 p 表象中的表示系数 \mathbf{b} 而非 \mathbf{a} , 这便需要我们思考如何用 \mathbf{b} 表示 $\langle q \rangle$. 通过1.2节所述的表象变换, 我们已经获得了 \mathbf{b} 与 \mathbf{a} 之间的关系, 于是我们可以将式(1.14)中 \mathbf{a} 换为 \mathbf{b} :

$$\langle q \rangle = (S^{-1}\mathbf{b})^\dagger \text{diag}(q_1, q_2, \dots) (S^{-1}\mathbf{b}) = \mathbf{b}^\dagger [S \text{diag}(q_1, q_2, \dots) S^{-1}] \mathbf{b} \quad (1.15)$$

这里利用了 $S^\dagger = S^{-1}$.

我们通过式(1.15)发现, 在已知表象变换矩阵 S 的情况下, 在 p 表象下, 力学量 q 的平均值依然可以被写为 $\mathbf{x}^\dagger \hat{q} \mathbf{x}$ 的形式, 不过, 此时的算符 \hat{q} 对应的矩阵 $Q^{(p)}$ 不再是对角的, 并且与在 q 表象中的对应矩阵 $Q^{(q)}$ 存在如下的对应关系:

$$Q^{(p)} = S Q^{(q)} S^{-1}, \quad (1.16)$$

即它们通过表象变换矩阵所对应的幺正变换联系在一起.

现在我们可以归纳得到这样的结论: 量子力学中的力学量可以被表为一个线性算符, 同一算符在不同的表象下有着不同的具体形式, 通过表象变换相联系.

我们在线性代数中学过, 矩阵的本征值和本征向量不随基底的变化而变化, 对于一个力学量算符, 其本征值和本征态矢亦与表象无关. 从式(1.14)中, 我们发现

$$\hat{q} |\psi_{q_n}\rangle = q_n |\psi_{q_n}\rangle \quad (1.17)$$

可见力学量算符 q 的本征态矢以及对应的本征值正是 $|\psi_{q_n}\rangle$ 及其对应的测值 q_n .

因此, 我们称 $|\psi_{q_n}\rangle$ 为力学量 q 的本征值为 q_n 的本征态.

这一事实的价值在于, 不论在哪一个表象下, 只要获得力学量算符的表示形式, 即可求得这个表象下该力学量的本征态矢及本征值.

此外, 在数学上, 一个实物理量 f 对应的算符必须是一个 **Hermite 算符**, 其满足自己等于自身的 Hermite 共轭, 即 $f^\dagger = f$. 这一数学要求是与物理息息相关的:

- Hermite 算符的所有本征值均是实的, 这就是说, 所有本征值 f_n 满足 $f_n^* = f_n$;

⁵量子态在不同表象下有不同的表示, 算符也同样如此.

- Hermite 算符的不同本征值对应的本征矢量均彼此正交，这是说，有 $\langle f_m | f_n \rangle = \delta_{mn}$ ，彼此正交的本征态才能作为描述任意量子态的正交基底。

1.3.2 算符对易关系 共同本征态

当我们同时考虑两个力学量 f 与 g 时，我们关心的是这两个力学量能否同时拥有定值，即这两个力学量对应的算符能否拥有共同的本征态。

事实上得到这一情形所满足的条件非常容易。我们令量子态 $|\psi\rangle$ 分别为力学量 f 和 g 的本征值为 f_m, g_n 的本征态，即

$$\hat{f}|\psi\rangle = f_m|\psi\rangle, \quad \hat{g}|\psi\rangle = g_n|\psi\rangle. \quad (1.18)$$

当我们同时将 \hat{f}, \hat{g} 作用于态矢上时，理应有

$$\hat{f}\hat{g}|\psi\rangle = \hat{f}(\hat{g}|\psi\rangle) = g_n\hat{f}|\psi\rangle = g_nf_m|\psi\rangle, \quad (1.19)$$

并且如果交换 \hat{f}, \hat{g} 的顺序，对结果也不会有影响。

据此我们可以得到两个力学量拥有共同本征态的条件： $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ ，或

$$[f, g] := \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = 0, \quad (1.20)$$

即这两个算符可对易 (commutable)。

因为力学量算符都是 Hermite 算符，因此两个力学量算符的对易子一定是纯虚数。

这一结论有什么价值？两个力学量算符对易，表明这两个力学量可以拥有共同的本征态，并同时拥有定值。在 1.2 节中提到，对量子体系的完备描述依赖于的一组可以同时拥有定值的力学量，而对易关系有助于我们寻找可能的力学量来构建一组对易力学量完全集，从而建立对某一个量子体系的完备描述。最为经典的一个例子便是氢原子电子态的四个两两对易的力学量：能量 H 、角动量平方 L^2 、角动量 z 分量 L_z 与电子自旋 z 分量 s_z 。此外，在 1.4 节中，我们还将发现，与 Hamiltonian 算符 H 的对易关系还意味着力学量的守恒性。

1.3.3 Heisenberg 不确定度关系

我们讨论一个量子体系的力学量测值的不确定度问题，用标准差来衡量不确定度：

$$\Delta f := \sqrt{(f - \langle f \rangle)^2}. \quad (1.21)$$

我们发现，如果量子体系处于力学量 f 的其中一个本征态，那么对 f 进行测量必然始终得到对应的本征值，因此其不确定度必然为零。对于两个可对易的力学量 f, g ，那么对于其共同本征态，其不确定度也必然均为零。倘若 f, g 是两个一般的不可对易的力学量，其不能拥有共同本征态，因此其不确定度一般不能同时为零，即 $\Delta f \cdot \Delta g > 0$ 。

Heisenberg 不确定度关系给出了对于任意量子态 $|\psi\rangle$ ， $\Delta f \cdot \Delta g$ 的下限：

$$\Delta f \cdot \Delta g \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [f, g] | \psi \rangle|. \quad (1.22)$$

这一关系也被称作“测不准关系”。在此强调，对于一个给定的量子态，其力学量测值的概率分布是确定的，因此其不确定度也是确定的，而不确定度关系仅仅是给出对于任何量子态，该力学量不确定度均满足的下限，因此对于给定的量子态，不等式有可能恰好取等，也可能取大于，但不会取小于。

Heisenberg 不确定度关系最著名的例子自然是**坐标—动量不确定度关系**。对于一维坐标 x 与动量 p_x ，其对易子 $[x, p_x] = i\hbar$ ，因此

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.23)$$

这一对易关系将在下一章详细阐述。

1.4 量子态的演化

一个经典力学系统会随时间演化，一个量子系统自然也不例外。

1.4.1 Schrödinger 方程

量子态的演化遵循 Schrödinger 方程：

$$i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (1.24)$$

这里 H 是 Hamiltonian 量. 倘若 Hamiltonian 不含时, 可以将 $|\psi(t)\rangle$ 写成分离变量形式: $|\psi(t)\rangle = |\psi\rangle T(t)$, 代入式(1.24), 可分离出关于 $|\psi\rangle, T(t)$ 的两个方程

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad i\hbar T'(t) = ET(t), \quad (1.25)$$

后者的解为 $T(t) = \exp(-iEt/\hbar)$, 前者则是一个与时间无关的偏微分方程, 称为**定态 Schrödinger 方程**, 其解与时间无关.

总的来说, 若 Hamiltonian 不含时, Schrödinger 方程的解 $|\psi(t)\rangle$ 能表为分离变量形式:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\psi_{E_n}\rangle e^{-iEt/\hbar}, \quad (1.26)$$

其中 $|\psi_{E_n}\rangle$ 是**定态 Schrödinger 方程**

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.27)$$

的本征值为 E_n 的解. 具有确定能量 E 的态, 称为**定态**, **定态的任何不显含时间的力学量的平均值与测值概率分布均不随时间改变**.

1.4.2 Heisenberg 方程

我们也可以研究可观测的力学量的平均值 $\langle f \rangle$ 随时间的演化方程. 将 $\langle f \rangle = \langle \psi | f | \psi \rangle$ 对时间求全导数:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \psi | f | \psi \rangle \\ &= \langle \partial_t \psi | f | \psi \rangle + \langle \psi | \partial_t f | \psi \rangle + \langle \psi | f | \partial_t \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \left(\frac{H}{i\hbar} \right)^\dagger f | \psi \rangle + \langle \partial_t f \rangle + \langle \psi | f \frac{H}{i\hbar} | \psi \rangle \\ &= \underbrace{-\frac{1}{i\hbar}}_{(1/i\hbar)^\dagger} \langle \psi | H f | \psi \rangle + \langle \partial_t f \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | f H | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [f, H] \rangle + \langle \partial_t f \rangle, \end{aligned} \quad (1.28)$$

于是我们就得到了 **Heisenberg 方程**:

$$\frac{d\langle f \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [f, H] \rangle + \langle \partial_t f \rangle, \quad (1.29)$$

其描述了**力学量的时间演化规律**.

通过 Heisenberg 方程我们发现, 对于不显含时间的力学量 f , 若其与 Hamiltonian 量对易, 那么就有 $d\langle f \rangle/dt = 0$. 这是说, 与 Hamiltonian 量对易, 且不含时的力学量的测值概率分布与平均值均不随时间改变, 即为守恒量⁶.

⁶注意: 对于非定态, 守恒力学量的测值概率分布与平均值均不随时间改变.



2 坐标表象与动量表象

本章我们将在读者所熟知的坐标 (\mathbf{r}) 与动量 (\mathbf{p}) 表象下探讨量子力学基本原理的表现形式. 我们刻意将这一章与第1章分开, 是为了强调, 坐标表象与动量表象仅仅是量子力学众多表象的其中两种.

2.1 坐标算符与动量算符 正则对易关系

2.1.1 正则对易关系

坐标表象与动量表象之间的联系是通过对易关系建立起来的.

坐标与动量这一对共轭变量的对易关系是

$$[x, p_x] = i\hbar, \quad (2.1)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 是约化 Planck 常数.

通过这一对易关系, 我们可以构建出坐标与动量算符在相应表象中的表示, 并进一步导出它们的表象变换.

注意

- 坐标与坐标、动量与动量之间均彼此对易,
- 当推广至三维情形, 不同方向的坐标与动量分量均彼此对易,

即对于 i, j 取 x, y, z 时, 有

$$[q_i, q_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (2.2)$$

2.1.2 坐标、动量算符的表示

我们首先研究坐标表象。坐标表象下，我们选取了坐标 \mathbf{r} 的本征态作为描述任意量子态的基底，因此一个任意量子态 $|\psi\rangle$ 应该可以表为一系列坐标本征态的叠加：

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') |\psi_{\mathbf{r}'}\rangle \quad (2.3)$$

这里的 $f(\mathbf{r}) = \langle\psi_{\mathbf{r}}|\psi\rangle$ 正是坐标为 \mathbf{r} 的坐标本征态的叠加系数，因此 f 表现为一个以坐标为自变量的复值函数，我们一般直接用 ψ 记号，称为 **(坐标) 波函数 (wavefunction)**。

在坐标表象下，坐标算符应当是对角的，且其对应本征值就是坐标值本身，因此其在坐标表象下的表示应为

$$\hat{\mathbf{r}}^{(r)} = \mathbf{r}. \quad (2.4)$$

一维动量 p_x 的算符表达式可以从式(2.1)中得出：

$$\hat{p}_x^{(r)} = -i\hbar\partial_x, \quad (2.5)$$

可以验证，对于任意波函数 $\psi(\mathbf{r})$ ，都有

$$[x, \hat{p}_x]\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar[x \cdot \partial_x\psi(\mathbf{r}) - \partial_x \cdot (x\psi(\mathbf{r}))] = i\hbar\psi(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

对于三维动量 $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ ，有

$$\hat{\mathbf{p}}^{(r)} = -i\hbar \begin{bmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{bmatrix} = -i\hbar \nabla. \quad (2.7)$$

在动量表象中，一个量子态被表为一系列动量本征态的叠加，叠加系数称为动量波函数 (momentum wavefunction)，记为 $\psi(\mathbf{p}) = \langle\psi_{\mathbf{p}}|\psi\rangle$ 。

在动量表象中，动量算符是对角的，为

$$\hat{\mathbf{p}}^{(p)} = \mathbf{p}; \quad (2.8)$$

坐标算符的表示为

$$\hat{\mathbf{r}}^{(p)} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}. \quad (2.9)$$

注意 坐标表象与动量表象下的算符关系不是简单地对换算符形式. 动量算符在坐标表象下的表示中，微分算子的微分变量是坐标（显然，在坐标表象下，自变量只有坐标），而坐标算符在动量表象下的表示中，微分算子的微分变量是动量（因此特地予以标注）. 此外，这两个算符形式相差一个负号，请予注意.

含坐标、动量算符的对易子的计算

对易子有以下几个重要性质（ f, g, h 为算符， c 为常数）：

- $[f, g] = -[g, f]$ （交换取负）
- $[cf, g] = [f, cg] = c[f, g]$ （常数可提出）
- $[f + g, h] = [f, h] + [g, h]$ （算符加法分配）
- $[fg, h] = f[g, h] + [f, h]g$ （算符乘法分配^a）

在计算含坐标、动量算符时注意以下几个可能的技巧：

- 含 r^2, p^2 的力学量，考虑拆为 $x^2 + y^2 + z^2$ 或 $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$.
- 含点乘的力学量，例如 $\frac{1}{2}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$ ，可考虑表为分量相乘形式： $\frac{1}{2}(xp_x + p_x x + yp_y + p_y y + zp_z + p_z z)$.
- 对于较为复杂的力学量，例如 $1/r, 1/r^2$ ，考虑使用如下结论：

$$[\mathbf{p}, F(\mathbf{r}, \mathbf{p})] = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad [\mathbf{r}, F(\mathbf{r}, \mathbf{p})] = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (2.10)$$

- 运算结果为矢量的对易子，可以考虑分别证明各个分量.

此外, 角动量也是经常出现于习题的力学量. 角动量定义为 $\mathbf{l} := \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, 其分量表示为

$$l_z = xp_y - yp_x, \quad l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z. \quad (2.11)$$

引入 Levi-Civita 符号 ε_{ijk} , 其满足

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 0, & (i=j) \vee (j=k) \vee (i=k), \\ 1, & \text{for even permutation } (i, j, k), \\ -1, & \text{for odd permutation } (i, j, k). \end{cases} \quad (2.12)$$

可以以之表示角动量与其他力学量的对易关系:

$$[l_i, q_j] = \varepsilon_{ijk} i\hbar q_k, \quad [l_i, p_j] = \varepsilon_{ijk} i\hbar p_k, \quad [l_i, l_j] = \varepsilon_{ijk} i\hbar l_k. \quad (2.13)$$

关于角动量, 还可证明

$$\mathbf{l} \times \mathbf{l} = i\hbar \mathbf{l}, \quad (2.14)$$

$$[l^2, l_i] = 0 \text{ for } i = x, y, z. \quad (2.15)$$

^a可以理解为在等号右侧的两项中: 前者, g 将左侧的 f “推” 至算符外边; 后者, f 将右侧的 g “推” 至算符外边.

关于连续力学量的算符

当我们讨论一个连续力学量时, 态矢与算符该如何表示? 首先我们需要明确, 对于离散变量, 态矢所对应的表示向量是有一一对应的本征值的, 即我们选取了这样的对应方式:

$$\begin{array}{c} \text{quantity} \\ \left[\begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{array} \right] \end{array} \iff \begin{array}{c} \text{coefficient} \\ \left[\begin{array}{c} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{array} \right] \end{array} . \quad (2.16)$$

现在，对于连续变量，事实上我们也可以考虑一个类似的对应关系：

$$\begin{array}{c} \text{quantity} \\ \left[\begin{array}{c} q = 0.0 \cdots 00 \\ q = 0.0 \cdots 01 \\ q = 0.0 \cdots 02 \\ \vdots \end{array} \right] \end{array} \iff \begin{array}{c} \text{coefficient} \\ \left[\begin{array}{c} \psi(0.0 \cdots 00) \\ \psi(0.0 \cdots 01) \\ \psi(0.0 \cdots 02) \\ \vdots \end{array} \right] \end{array}, \quad (2.17)$$

我们看到，一个函数可以被看作一个无穷维的、稠密的向量。

如何理解态矢的内积^a？我们知道，两个离散向量 $\{a_n\}, \{b_n\}$ 的内积可以写作

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} := \sum_n a_n^* b_n, \quad (2.18)$$

类比之下，函数 $f(q), g(q)$ 的内积自然由求和变为积分：

$$f \cdot g := \int dq f^*(q) g(q). \quad (2.19)$$

如何理解线性算符？我们知道，离散变量的线性算符可以表为矩阵形式，其本质是对一个向量的线性操作，我们令 $\mathbf{b} = Q\mathbf{a}$ ，那么：

$$b_m = \sum_n Q_{mn} a_n, \quad (2.20)$$

注意到， Q_{mn} 贡献了从 a_n 到 b_m 的线性叠加。那么对于连续变量，我们自然也可以写出这一算符的形式，令 $g = Qf$ ，那么：

$$g(q') = Q(q', q) f(q), \quad (2.21)$$

$Q(q', q)$ 即贡献了从 $f(q)$ 到 $g(q')$ 的线性叠加。

那么求导算子 ∂_q 又如何理解？如果我们将函数 $f(q)$ 写成离散形式，令 $q_{n+1} = q_n + \Delta q$ ，我们可以依中心差分写出导数的近似值：

$$f'(q_n) \approx \frac{f(q_{n+1}) - f(q_{n-1}))}{2\Delta q}, \quad (2.22)$$

那么我们可以依此写出求导算子的矩阵形式：

$$\partial_q \approx \frac{1}{2\Delta q} \begin{bmatrix} 0 & 1 & & \\ -1 & 0 & 1 & \\ & -1 & 0 & \ddots \\ & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (2.23)$$

于是我们可以看到，其实求导也是一种线性运算，也可以近似写成矩阵的形式。

^a这里的内积，左矢需求共轭。

2.2 坐标与动量的本征态 表象变换

2.2.1 坐标表象

我们首先研究坐标、动量本征态在坐标表象下的表示。

在坐标表象下，坐标为 \mathbf{r}_0 的本征态可以通过本征方程 $\hat{\mathbf{r}}\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}_0\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ 求得，归一化的坐标本征态波函数为

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.24)$$

而动量为 \mathbf{p}_0 的动量本征态通过 $\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ 求得，其波函数为

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}/\hbar}. \quad (2.25)$$

注意，这里的归一化系数的选取使得该态在动量空间归一化为 δ 函数。我们可以看到，动量本征态的坐标波函数表现为平面波的形式，其波长为 $\lambda = 2\pi\hbar/p_0 = h/p_0$ ，这正是 **de Broglie 关系**。

求得坐标、动量本征态在同一表象下的表示后，我们就可以求解坐标、动量之间的表象变换关系，回忆式(1.6)与(2.21)，我们写出 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{p}$ 表象变换的矩阵元

$$S(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{r}} \rangle = \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}, \quad (2.26)$$

于是我们可以写出 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{p}$ 的表象变换^a:

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{r}} \rangle \langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} S(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

我们发现, 这与 Fourier 变换具有完全相同的形式.

^a注意, 这里使用了一个投影算符 $|\psi_{\mathbf{r}}\rangle\langle\psi_{\mathbf{r}}|$, 其满足 $\int d\mathbf{r} |\psi_{\mathbf{r}}\rangle\langle\psi_{\mathbf{r}}| = 1$.

2.2.2 动量表象

在动量表象下, 情形也是类似的: 动量 \mathbf{p}_0 的本征态为

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0). \quad (2.28)$$

坐标 \mathbf{r}_0 的本征态为

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p} / \hbar}. \quad (2.29)$$

而 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{r}$ 的表象变换矩阵 S^{-1} , 利用 S 的么正性, 可以写出其矩阵元

$$S^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = S^\dagger(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = S^*(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar}, \quad (2.30)$$

于是表象变换为

$$\langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{p}} \rangle \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} S^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \psi(\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p} \frac{e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{p}). \quad (2.31)$$

在进行表象变换时, 牢记在心: 原表象、目标表象分别为何, 积分变量是原表象的变量!

2.3 坐标表象下的 Schrödinger 方程

我们来考察一个处于保守势场 $V(\mathbf{r})$ 中质量为 m 的粒子, 其 Hamiltonian 量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

我们在坐标表象下研究这个问题, 将动量算符的具体形式 $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ 代入 Schrödinger 方程, 可得

坐标表象下的 Schrödinger 方程:

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r},t) = H\psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r},t). \quad (2.33)$$

这一方程将在之后的问题中频繁出现. 我们看到, 这一方程形似波动方程, 这也是 Schrödinger 所提出的量子力学框架被称为“波动力学”的原因——Schrödinger 方程揭示了物质波的演化规律.

