

量子力学期末复习

REVIEW NOTES FOR QUANTUM MECHANICS

MINGYU ZHU

2025 年 8 月 26 日

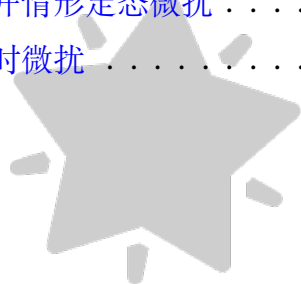
Build 13

目录

前言	3
修订记录	4
1 量子力学基本原理	5
1.1 不确定性原理	5
1.2 量子态叠加与统计诠释	5
1.2.1 量子态的描述	5
1.2.2 态叠加原理	6
1.2.3 表象变换	7
1.2.4 统计诠释	8
1.3 力学量算符	9
1.3.1 力学量的平均值 力学量算符	9
1.3.2 算符对易关系 共同本征态	11
1.3.3 Heisenberg 不确定度关系	11
1.4 量子态的演化	12

目录	1
1.4.1 Schrödinger 方程	12
1.4.2 Heisenberg 方程	13
2 坐标表象与动量表象	14
2.1 坐标算符与动量算符 正则对易关系	14
2.1.1 正则对易关系	14
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	17
2.2.1 坐标表象	17
2.2.2 动量表象	18
2.3 坐标表象下的 Schrödinger 方程	18
3 算符对易关系	20
3.1 常用规则	20
3.2 坐标、动量与角动量的对易子	21
3.3 “幂次”公式	22
4 一维问题	25
4.1 无限深方势阱	25
4.2 一维谐振子	28
4.2.1 坐标表象	28
4.2.2 粒子数表象	29
5 时间演化	33
5.1 时间演化算符	33
5.2 Virial 定理	34
5.3 Ehrenfest 定理	35
5.4 Feynman-Hellmann 定理	35
6 全同粒子	37
6.1 全同粒子量子态的描述	37

目录	2
6.2 交换对称性 Pauli 不相容原理	37
7 中心力场	40
7.1 三维各向同性球谐振子	40
7.2 氢原子	41
8 自旋	46
8.1 自旋-1/2 体系的 Pauli 表象	46
8.2 双自旋-1/2 粒子	51
9 角动量	53
10 微扰论	57
10.1 非简并定态微扰	57
10.2 简并情形定态微扰	60
10.3 含时微扰	65



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

修订记录

此前的版本亮点主要在于基本原理的阐述，但仍然存在不少不足之处，缺失时间演化、中心力场、自旋、角动量等部分的内容。今年一月，经过一轮考研复习，笔者对量子力学的理论框架有了更深入的理解，借此补齐了这些缺失的章节，并适当补充了相关例题。此外，还对部分章节的结构进行了优化和调整。希望这份复习资料能更好地帮助读者回顾、理解量子力学的核心概念，掌握解题思路。

如有疑问、勘误与建议，敬请联系作者：myzhu@stu.ecnu.edu.cn，或在公众号下留言。

顺祝 时祺

Mingyu Zhu

2025 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 duality^[1]).

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 $[\langle\psi_{p_1}| \quad \langle\psi_{p_2}| \quad \dots]^T$ [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么正变换联系在一起.

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 $f_n^* = f_n$;
- 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.

^[5] 量子态在不同表象下有不同的表示, 算符也同样如此.

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节中我们提到, 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:

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

于是我们就得到了 Heisenberg 方程:

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

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 ($\dot{f} = 0$), 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

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

一维动量 p_x 的算符表达式可以从式(2.1)中得出:

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

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

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

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

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

坐标算符的表示为

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

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.

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：

$$\begin{array}{c} \text{quantity} \\ \left[\begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{array} \right] \end{array} \Leftrightarrow \begin{array}{c} \text{coefficient} \\ \left[\begin{array}{c} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{array} \right] \end{array} . \quad (2.10)$$

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：

$$\begin{array}{c} \text{quantity} \\ \left[\begin{array}{c} q = 0.0 \cdots 00 \\ q = 0.0 \cdots 01 \\ q = 0.0 \cdots 02 \\ \vdots \end{array} \right] \end{array} \Leftrightarrow \begin{array}{c} \text{coefficient} \\ \left[\begin{array}{c} \psi(0.0 \cdots 00) \\ \psi(0.0 \cdots 01) \\ \psi(0.0 \cdots 02) \\ \vdots \end{array} \right] \end{array} , \quad (2.11)$$

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

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} := \sum_n a_n^* b_n, \quad (2.12)$$

类比之下，函数 $f(q), g(q)$ 的内积自然由求和变为积分：

$$f \cdot g := \int dq f^*(q) g(q). \quad (2.13)$$

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：

$$b_m = \sum_n Q_{mn} a_n, \quad (2.14)$$

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：

$$g(q') = \int dq Q(q', q) f(q), \quad (2.15)$$

$Q(q', q)$ 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：

$$f'(q_n) \approx \frac{f(q_{n+1}) - f(q_{n-1}))}{2\Delta q}, \quad (2.16)$$

那么我们可以依此写出求导算子的矩阵形式：

$$\partial_q \sim \frac{1}{2\Delta q} \begin{bmatrix} 0 & 1 & & \\ -1 & 0 & 1 & \\ & -1 & 0 & \ddots \\ & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

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

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.18)$$

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

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}/\hbar}. \quad (2.19)$$

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(2.15)，我们写出 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{p}$ 表象变换的矩阵元

$$S(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{r}} \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}, \quad (2.20)$$

于是我们可以写出 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{p}$ 的表象变换^[7]：

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{r}} \rangle \langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} S(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

我们发现，这与 Fourier 变换具有完全相同的形式。

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

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0). \quad (2.22)$$

坐标 \mathbf{r}_0 的本征态为

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p} / \hbar}. \quad (2.23)$$

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

$$S^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = S^\dagger(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = S^*(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar}, \quad (2.24)$$

于是表象变换为

$$\langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \psi_{\mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{p}} \rangle \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} S^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \psi(\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p} \frac{e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\mathbf{p}). \quad (2.25)$$

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

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

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：

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.27)$$

^[7] 注意，这里使用了一个投影算符 $\mathcal{P}(\mathbf{r}) := |\psi_{\mathbf{r}}\rangle\langle\psi_{\mathbf{r}}|$ ，其满足 $\int d\mathbf{r} |\psi_{\mathbf{r}}\rangle\langle\psi_{\mathbf{r}}| = \mathbb{1}$ ，其中 $\mathbb{1}$ 是单位算符。在推导过程中插入单位算符是量子力学中常见的技巧。

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.



3 算符对易关系

在实际应试中，计算算符对易子 $[A, B] = AB - BA$ 是一项十分重要的能力，一些重要的结论亦需通过计算算符对易关系来证明。本章我们将讨论计算算符对易子的思路与技巧。

3.1 常用规则

计算对易子有几个常用的规则：

- 交换取负： $[A, B] = -[B, A]$ ；
- “加法分配律”： $[\alpha A + \beta B, C] = [\alpha A, C] + [\beta B, C]$ ；
- “乘法分配律”（前推前，后推后）：

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (3.1)$$

我们还常遇到一些矢量算符。

若对易子本身为矢量，可以考虑将其分解为各个方向的分量。例如，要证 $\mathbf{L} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{L} = 2i\hbar\mathbf{p}$ ，分别证明其三个分量成立即可，以 x 方向为例： $(\mathbf{L} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{L})_x = [p_y, L_z] + [L_y, p_z] = 2i\hbar p_x$ 。

若对易子中的算符是两个矢量的内积或外积，“乘法分配律”也是适用的：

$$\begin{aligned} [A, \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}] &= [A, \mathbf{B}] \cdot \mathbf{C} + \mathbf{B} \cdot [A, \mathbf{C}], \\ [A, \mathbf{B} \times \mathbf{C}] &= [A, \mathbf{B}] \times \mathbf{C} + \mathbf{B} \times [A, \mathbf{C}]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

内积也可以考虑拆为分量形式，例如： $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 。

对于外积，敬请牢记定义式：

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = \hat{x} \begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} - \hat{y} \begin{vmatrix} A_x & A_z \\ B_x & B_z \end{vmatrix} + \hat{z} \begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix}. \quad (3.3)$$

3.2 坐标、动量与角动量的对易子

计算坐标、动量与角动量的对易子，从最基本的坐标—动量对易关系

$$[x, p] = i\hbar \quad (3.4)$$

开始，并结合3.1节所述的对易子计算规则，即可得解。

当我们涉及的坐标与动量为三维时，需要注意的是，不同维度的坐标、动量之间彼此无条件对易，因此：

$$[r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (3.5)$$

当对易子涉及角动量时，问题变得更加复杂。首先，请牢记角动量的定义及其分量表达式：

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \underbrace{(yp_z - zp_y)}_{L_x} \hat{x} + \underbrace{(zp_x - xp_z)}_{L_y} \hat{y} + \underbrace{(xp_y - yp_x)}_{L_z} \hat{z}. \quad (3.6)$$

接下来是三个角动量与坐标、动量与角动量算符分量对易子的常用二级结论：

$$\begin{aligned} [L_i, r_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}r_k, \\ [L_i, p_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}p_k, \\ [L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, \end{aligned} \quad (3.7)$$

这里 ϵ_{ijk} 是 Levi-Civita 符号，仅在 $i \neq j \neq k$ 时不为零，在 ijk 为偶排列时为 1，奇排列时为 -1^[8]。

还有两个比较重要的二级结论：

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar\mathbf{L}, \quad (3.8)$$

$$[\mathbf{L}^2, L_i] = 0. \quad (3.9)$$

^[8] 判断是否为偶排列，可以通过判断需要对调几次元素才能回到正序排列 123，对调次数为奇数就是奇排列，对调次数为偶数就是偶排列，这是利用了对调一次元素将改变排列的奇偶性的性质。

3.3 “幂次”公式

有时对易子 $[A, B]$ 中的算符并不能简单地表为 A 和 B 的乘幂, 例如, 3.2 节中所述结论面对形如 $1/r$ 的算符束手无策. 而“幂次”公式及其推论则提供了一种手段来处理这种情况.

我们设 $[A, B] = C$, 且 C 与 A 与 B 均对易. 易证

$$\begin{aligned}
 [A, B^n] &= [A, B \cdot B^{n-1}] \\
 &= B[A, B^{n-1}] + \underbrace{[A, B]}_C B^{n-1} \\
 &= B^2[A, B^{n-2}] + 2CB^{n-1} \\
 &= \dots \\
 &= nCB^{n-1}.
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

这一公式可以进一步推广至 $[A, f(B)]$ 的情形. 我们假定 $f(B)$ 是解析函数, 于是

$$\begin{aligned}
 [A, f(B)] &= \left[A, \sum_n \frac{f_n}{n!} B^n \right] \\
 &= \sum_n \frac{f_n}{n!} [A, B^n] \\
 &= C \sum_n \frac{f_n}{(n-1)!} B^{n-1} \\
 &= C \frac{\partial f(B)}{\partial B}.
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

对于 A, B 是坐标与动量 (的函数) 这一特殊情形, 有

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{r}, f(\mathbf{r}, \mathbf{p})] &= i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \\
 [\mathbf{p}, f(\mathbf{r}, \mathbf{p})] &= -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}).
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

取一例:

$$[\mathbf{p}, \frac{1}{r}] = [p_x \hat{x} + p_y \hat{y} + p_z \hat{z}, \frac{1}{r}] = -i\hbar \nabla \frac{1}{r} = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2}. \tag{3.13}$$

这里的 $\nabla_{\mathbf{r}}, \nabla_{\mathbf{p}}$ 应当理解为“对算符求导数”. 虽然看起来与 \mathbf{r}, \mathbf{p} 算符在彼此的表象中的形式

$$\hat{\mathbf{r}}^{(\mathbf{p})} \equiv i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}, \quad \hat{\mathbf{p}}^{(\mathbf{r})} \equiv -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \tag{3.14}$$

完全一样, 但本质完全不同. 请牢记: 对易子的计算无关表象! 因此, 在计算对易子时, 请勿直接将任何算符替换为其在另一个表象中的形式.

例题：两个对易子的计算**题目** 计算如下几个对易子：

1.

$$[\mathbf{r}, H], [\mathbf{p}, H] \quad (3.15)$$

其中 $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$;

2.

$$[p^2, \frac{1}{r}]. \quad (3.16)$$

解答

1. 利用结论

$$[\mathbf{p}, F(\mathbf{r}, \mathbf{p})] = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad [\mathbf{r}, F(\mathbf{r}, \mathbf{p})] = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad (3.17)$$

可得

$$\begin{aligned} [\mathbf{r}, H] &= i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} [\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})] \\ &= i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} [\mathbf{p}^2/2m] \\ &= i\hbar \mathbf{p}/m; \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} [\mathbf{p}, H] &= -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} [\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})] \\ &= -i\hbar \nabla V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.19)$$

□

2. 考虑按算符乘积拆分成

$$[p^2, \frac{1}{r}] = \mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, \frac{1}{r}] + [\mathbf{p}, \frac{1}{r}] \cdot \mathbf{p}. \quad (3.20)$$

接下来先计算 $[\mathbf{p}, \frac{1}{r}]$:

$$[\mathbf{p}, \frac{1}{r}] = -i\hbar \nabla \frac{1}{r} = i\hbar \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (3.21)$$

代入即得

$$\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, \frac{1}{r}] + [\mathbf{p}, \frac{1}{r}] \cdot \mathbf{p} = i\hbar \left(\frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right), \quad (3.22)$$

这一表达式可以继续化简，但不能直接代入动量算符在坐标表象中的表达式 $\hat{\mathbf{p}}^{(r)} = -i\hbar \nabla^a$:

$$\begin{aligned} & i\hbar \left(\frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right) \\ &= i\hbar \left(2\frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right) \\ &= i\hbar \left(2\frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} + \left[\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right] \right) \\ &= i\hbar \left(2\frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

□

^a对易子的计算无关表象，因此不能直接代入，而要使用之前的结论，构造对易子来求解。

例题：径向动量算符

题目 求解径向动量算符

$$p_r := \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (3.24)$$

在坐标表象下的表达式。

解答 这一算符涉及动量与坐标的乘积，有 $p_r^\dagger = (\mathbf{r}/r) \cdot \mathbf{p} \neq p_r$ ，因此不是 *Hermite* 算符。首先进行 *Hermitian* 化，定义 *Hermitian* 的径向动量算符：

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}(p_r + p_r^\dagger) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right). \quad (3.25)$$

这还不够简化，可以通过构造对易子，进一步化简。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(2 \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(2 \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} + \left[\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r}}{r} \right] \right) \\ &= \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} - \frac{1}{2} i\hbar \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \\ &= \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \frac{1}{r}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

注意：这里的 ∇ 并非动量在坐标表象下的表示，而是对坐标算符的求导运算，以上推导与表象无关； $\nabla \cdot (\mathbf{r}/r)$ 的计算步骤如下：

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \\ &= \partial_x \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \partial_y \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \partial_z \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ &= \left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right) + \left(\frac{1}{r} - \frac{y^2}{r^3} \right) + \left(\frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) \\ &= \frac{2}{r}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

现在，我们正式将 \mathbf{p} 换为坐标表象下的表示，得到：

$$\hat{p}_r^{(r)} = -i\hbar \partial_r - i\hbar \frac{1}{r} = -i\hbar \left(\frac{1}{r} + \partial_r \right). \quad (3.28)$$

□

4 一维问题

本章我们将讨论两个最为简单的一维问题：无限深方势阱与谐振子问题。

4.1 无限深方势阱

现在我们讨论一个一维粒子，其位于一个无限深的方形势阱中：

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & x > a. \end{cases} \quad (4.1)$$

一般的任务即为求解该系统的能级分布（可能的本征能量）或某个特定量子态的力学量平均值。这里，势能的形状使得在坐标表象下求解较为方便。

下面求解系统的能级。

首先写出体系的 Hamiltonian 量

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (4.2)$$

在坐标表象下，Hamiltonian 算符的形式为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{xx}^2 + V(x), \quad (4.3)$$

体系是不含时的，因此能量是守恒量，一个普遍的量子态可以表为诸能量本征态与时间相位的乘积：

$$\psi(x, t) = \sum_n \psi_{E_n}(x) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (4.4)$$

而 $\psi_{E_n}(x)$ 是能量本征方程

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.5)$$

的本征值为 $E = E_n$ 的解。

下面求解能量本征方程。能量本征方程是一个常微分方程，其中 $V(x)$ 是分段的，因此需要分段讨论，做法是分别在各段上求取含参数的通解，并在各段交界处通过边界条件衔接，确定参数。因此我们在 (1) $x < 0$; (2) $x > a$; (3) $0 < x < a$ 三段区间上讨论。

(1)(2) 我们注意到, 在这两段上, $V(x) = \infty$, 因此粒子决不可能在上面存在任意的概率分布, 否则能量平均值也将趋于 ∞ , 因此这两段上 $\psi(x) = 0$.

(3) 在这一段上, $V(x) = 0$, 能量本征方程化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{xx}^2\psi(x) = E\psi(x). \quad (4.6)$$

我们置 $k := \sqrt{2mE}/\hbar$ ^[9], 方程化为 $(\partial_{xx}^2 + k^2)\psi(x) = 0$, 解得^[10]

$$\psi_{1,k}(x) = A_{1,k} \sin kx, \quad \psi_{2,k}(x) = A_{2,k} \cos kx, \quad (4.7)$$

其中 k 是参数.

接下来我们考察解的衔接问题: 在 $x = 0, x = a$ 处, 均要求 $\psi(x) = 0$. 这便要求在第(3)段解得的波函数满足 $\psi(0) = \psi(a) = 0$. 我们首先考察两组参数为 k 的解: $\psi_{2,k}(x)$ 对于任意 k 始终无法满足 $\psi(0) = 0$, 故舍去该组解. 对于 $\psi_{1,k}(x)$, 其对任意 k 始终满足 $\psi(0) = 0$; 而对于条件 $\psi(a) = 0$, 仅有离散的 k 取值 $k_n = n\pi/a$ 使得波函数满足条件. 于是, 我们最终确定了能量本征方程的解:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & (x < 0) \vee (x > a), \\ A_n \sin \frac{n\pi x}{a}, & 0 \leq x \leq a. \end{cases} \quad (4.8)$$

这些能量本征函数以 n 标号, 对应 $k_n = n\pi/a$, 有对应的本征能量

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (4.9)$$

我们还需进一步确定本征波函数的归一化系数 A_n , 这一系数由总概率为 1 确定:

$$P = \langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (4.10)$$

得 $A_n = \sqrt{2/a}$.

现在, 我们完全确定了系统的能量本征态及其对应的本征能量^[11]

$$\psi_{E_n} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.11)$$

注意: 记忆能级不靠背诵, 利用 $p = \hbar k$, $k_n = n\pi/a$ 及 $E = p^2/2m$ 即可定出能级.

^[9] 事实上, 按 de Broglie 关系, 这里的 $k = p/\hbar$ 正是具有动量 p 本征态的波函数的波矢大小.

^[10] 当然, 也可以 $\psi(x) = A \exp(\pm ikx)$ 作为两个线性无关解, 之后进行线性组合得到符合边界条件的解即可, 不过显然, 取两个实函数总是更方便的.

^[11] 需要注意的是, 在实际应试中, 永远不应该直接照搬这一结论, 因为势阱的位置和宽度均可能有变化, 因此, 按照这里的思路随机应变求解是最稳妥的.

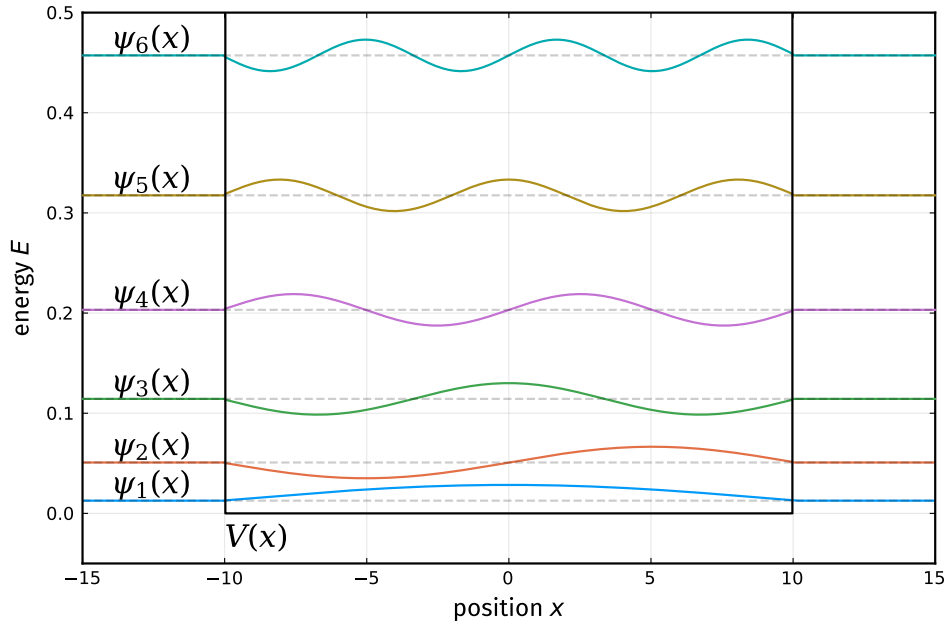


图 4.1: 无限深方势阱的能量本征态.

若已知系统零时刻处于几个能量本征态的叠加态，要求解系统波函数随时间的演化，将零时刻波函数投影至这些能量本征波函数之后，分别乘以相应的时间相位 $\exp(-iEt/\hbar)$ ，重新相加即可。一个运算技巧是先不要急于代入能量的表达式，而是先表为 $E_n = n^2 E_1$ ，在化简完毕后再代入 E_1 的表达式。

若要求解系统的力学量平均值，直接使用相应算符在坐标表象下的表式求解即可，例如，坐标平均值

$$\langle x \rangle = \langle \psi | x | \psi \rangle = \int_0^a \psi^*(x) \cdot x \psi(x) = \int_0^a x |\psi(x)|^2; \quad (4.12)$$

动量平均值

$$\langle p \rangle = \langle \psi | p | \psi \rangle = \int_0^a \psi^*(x) \cdot -i\hbar \partial_x \psi(x); \quad (4.13)$$

动量平方平均值

$$\langle p^2 \rangle = \langle \psi | p^2 | \psi \rangle = \int_0^a \psi^*(x) \cdot -\hbar^2 \partial_{xx}^2 \psi(x). \quad (4.14)$$

注意，不少情况下，利用波函数的对称性及不同能级波函数的正交性可简化计算。

在计算的时候，也应熟记一些与三角函数有关的推论，例如二倍角与积化和差公式：

- 二倍角公式

$$\begin{aligned}\sin 2\alpha &= 2 \sin \alpha \cos \alpha, \\ \cos 2\alpha &= \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 2 \cos^2 \alpha - 1 = 1 - 2 \sin^2 \alpha.\end{aligned}\quad (4.15)$$

- 积化和差公式

$$\begin{aligned}2 \cos \alpha \cos \beta &= \cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta), \\ 2 \sin \alpha \sin \beta &= \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta), \\ 2 \sin \alpha \cos \beta &= \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta).\end{aligned}\quad (4.16)$$

4.2 一维谐振子

我们设质量为 m 的物体受到 $F = -kx$ 的弹性回复力，构成一维谐振子。

取平衡位置为原点，并利用圆频率 $\omega := \sqrt{k/m}$ ，我们得到势能表式

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (4.17)$$

并进一步得到体系的 Hamiltonian 量

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (4.18)$$

4.2.1 坐标表象

在坐标表象下，可以写出一维谐振子的能量本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{xx}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.19)$$

作变量代换 $\xi := \sqrt{m\omega/\hbar} x := \alpha x$ ， $\lambda = E/(\hbar\omega/2)$ ，并作函数代换 $\psi(\xi) = u(\xi)e^{-\xi^2/2}$ ，可得 $u(\xi)$ 满足 Hermite 方程

$$u'' - 2\xi u' + (\lambda - 1)u = 0, \quad (4.20)$$

可得满足波函数无穷远处渐近行为 ($\psi(x) \rightarrow 0$) 的解为 $u_n(\xi) = H_n(\xi)$ ，这里 $H_n(\xi)$ 是 Hermite 多项式，对应的 $\lambda = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$ 。

于是，就得到了一维谐振子体系的归一化能量本征函数及其对应的能量本征值：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n \cdot n! \sqrt{\pi}}} H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2 / 2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.21)$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega. \quad (4.22)$$

特别地，对于基态，有

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2 / 2}, \quad (4.23)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (4.24)$$

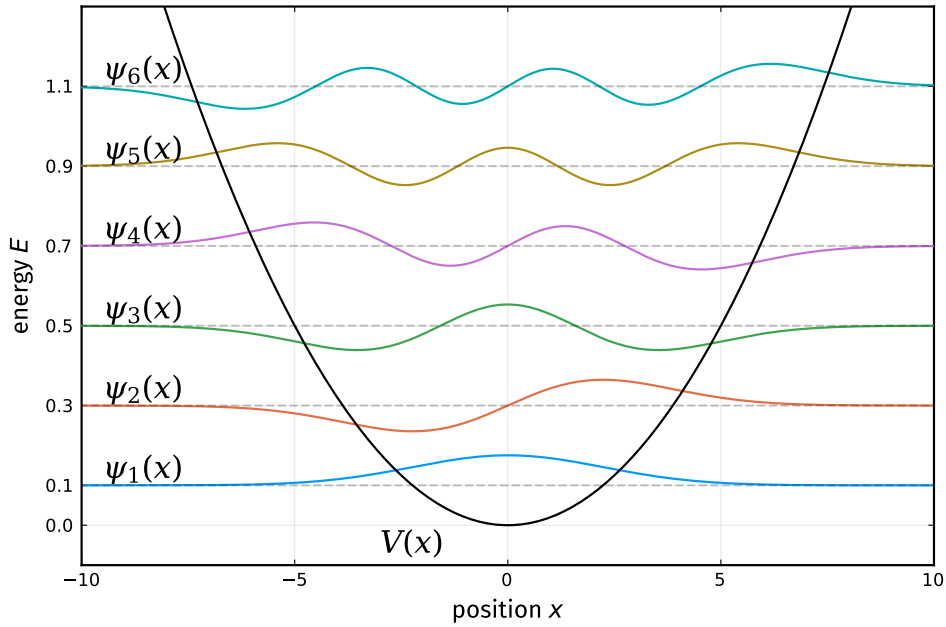


图 4.2: 一维谐振子的能量本征态.

4.2.2 粒子数表象

我们注意到式(4.18)中的坐标与动量算符的阶数均为二次，是对称的。因此可以由此出发构建一组新的坐标，在新的表象下研究谐振子问题。

我们引入无量纲算符

$$Q := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad P := \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} p, \quad (4.25)$$

其对易子 $[Q, P] = i$, 这样, Hamiltonian 算符成为

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega(Q^2 + P^2). \quad (4.26)$$

现在我们定义算符

$$a := \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP), \quad a^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP), \quad (4.27)$$

其对易子 $[a, a^\dagger] = 1$. 我们发现

$$a^\dagger a = \frac{1}{2}(Q - iP)(Q + iP) = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2}, \quad (4.28)$$

这就是说,

$$H = (a^\dagger a + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (4.29)$$

由 $[a, a^\dagger] = 1$ 立刻得到

$$H = (aa^\dagger - \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (4.30)$$

我们假设谐振子按能量从低到高的第 n ($n = 0, 1, \dots$) 个能量为 E_n 的能量本征态为 $|n\rangle$, 然后考察 a, a^\dagger 算符对能量本征态的影响.

我们研究 $a|n\rangle$ 的能量本征值:

$$\begin{aligned} Ha|n\rangle &= (aa^\dagger - \frac{1}{2})\hbar\omega \cdot a|n\rangle \\ &= (aa^\dagger a - \frac{1}{2}a)\hbar\omega |n\rangle \\ &= a(a^\dagger a - \frac{1}{2})\hbar\omega |n\rangle \\ &= a[(H - \hbar\omega)|n\rangle] \\ &= (E_n - \hbar\omega)a|n\rangle, \end{aligned} \quad (4.31)$$

可知 $a|n\rangle$ 是 H 的另一个本征态, 即能量本征值为 $E_n - \hbar\omega$ 的能量本征态. 对能量本征态作用 a 一次, 谐振子的能级下降 $\hbar\omega$, 因此 a 称为降算符. 但能量不能无限下延, 必须有基态能量 E_0 及对应本征态 $|0\rangle$, 使得 $a|0\rangle$ 不再是本征态, 为此我们可以置

$$a|0\rangle = 0. \quad (4.32)$$

借此, 我们还可以求得基态能级:

$$H|0\rangle = (a^\dagger a + \frac{1}{2})\hbar\omega |0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega |0\rangle. \quad (4.33)$$

这是说基态能级

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (4.34)$$

用类似的方法可以得到结论： $a^\dagger |n\rangle$ 也是能量本征态，其能量本征值为 $E_n + \hbar\omega$ 。可见对能量本征态作用 a^\dagger 将使得能级上升 $\hbar\omega$ ，因此 a^\dagger 称为升算符。

在一些物理问题中，谐振子间传递的一份能量可以看作一种称为声子的准粒子，能级的升降就对应着声子的创生和湮灭。在量子光学中，电磁场量子化的结果是光子图像，光子的产生和湮灭也可以用升降算符表达。因此，升/降算符又称产生 (creation) /湮灭 (annihilation) 算符。另外，我们注意到 $a^\dagger a |n\rangle = \left(\frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2}\right)|n\rangle = n|n\rangle$ ，这就是说，算符

$$N := a^\dagger a \quad (4.35)$$

对 $|n\rangle$ 的本征值恰为量子数 n ，这一算符因此称为量子数/粒子数算符。这也是这一表象名称（粒子数表象/Fock 表象）的由来。

综上所述我们得到一维谐振子的全部能谱：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots. \quad (4.36)$$

需要注意的是， a 并非保留内积的么正算符，因此 $a|n\rangle \neq |n-1\rangle$ ($n > 0$)，而是 $\lambda_n |n-1\rangle$ 。通过归一条件 $\langle n|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle = 1$ 我们有

$$\lambda_n^2 \langle n-1|n-1\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|\left(\frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2}\right)|n\rangle = n \langle n|n\rangle, \quad (4.37)$$

于是我们得到 $\lambda_n = \sqrt{n}$ ，进而

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (4.38)$$

同理有

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (4.39)$$

于是

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= a^\dagger |0\rangle, \\
 |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger)^2 |0\rangle, \\
 |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3 \cdot 2}}(a^\dagger)^3 |0\rangle, \\
 &\dots\dots \\
 |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n |0\rangle.
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

粒子数表象可以变换到坐标表象，从而求出谐振子的波函数。写出升降算符在坐标表象中的表示

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha x + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x}\right), \\
 a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha x - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x}\right).
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

由 $a|0\rangle = 0$ 在坐标表象下的表示

$$a|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha x + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_0(x) = 0 \tag{4.42}$$

可以定出基态波函数，并利用归一化条件，可得

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2}. \tag{4.43}$$

激发态波函数可以通过

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n |0\rangle \tag{4.44}$$

定出，在坐标表象下，可得

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n \cdot n! \sqrt{\pi}}} \left(\alpha x + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-\alpha^2 x^2/2}, \tag{4.45}$$

如果我们引入 $\xi = \alpha x$ ，并利用 Hermite 多项式满足的性质

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^n e^{-\xi^2/2}, \tag{4.46}$$

我们就得到了坐标表象中的波函数（式(4.21)），殊途同归。

5 时间演化

在1.4节中, 我们已经讨论了一个量子系统随时间演化的规律, 其中 Schrödinger 方程描述了量子态随时间的变化规律, 而 Heisenberg 方程则描述了力学量 (平均值) 的演化规律. 事实上, 量子态是无法直接观测的, 我们所能直接观察的物理实在也仅仅是系统的可观测量. 从这个角度来说, Heisenberg 方程显得更加自然并具有基础性.

5.1 时间演化算符

我们假定一个量子系统在零时刻与 t 时刻的量子态分别为 $|\psi(0)\rangle$ 和 $|\psi(t)\rangle$. 根据 Schrödinger 方程

$$i\hbar\partial_t |\psi\rangle = H|\psi\rangle, \quad (5.1)$$

我们可以得到 Schrödinger 方程的一个形式解:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-i\int_0^t H d\tau/\hbar\right) |\psi(0)\rangle, \quad (5.2)$$

若 H 不含时, 则为

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iHt/\hbar) |\psi(0)\rangle. \quad (5.3)$$

我们看到, 这个特殊的算符

$$U(t, 0) := \exp\left(-i\int_0^t H d\tau/\hbar\right) \quad (5.4)$$

将两个时刻的量子态联系起来, 称为**时间演化算符 (time-evolution operator)**^[12]. 根据我们的物理直觉, 这个算符显然具有**么正性 (unitary)**, 即其是保留内积的变换, 这是说

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger U|\psi(0)\rangle = \langle\psi(t)|I|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle. \quad (5.5)$$

^[12] 倘若不同时刻的 Hamiltonian 不对易 (即不总是满足 $[H(t_1), H(t_2)] = 0$), 那么, 时间演化算符的表式前要加上时间排序算符 \mathcal{T} , 其确保展开后的时间演化算符满足按时间顺序排列.

时间演化算符在形式上非常简单，然而在非对角的表象中，依然很难求出具体的形式。^[13]

在量子力学中，可观测力学量 F 的期望值是我们仅能直接观察的物理实在：

$$\langle F \rangle = \langle \psi(0) | U^\dagger F U | \psi(0) \rangle, \quad (5.6)$$

这个式子有两种不同的理解方式：

- 第一种理解是认定力学量算符 F 保持不变，而量子态 $|\psi(t)\rangle = U |\psi(0)\rangle$ 随时间演化，这就是说：

$$\langle F \rangle = \underbrace{\langle \psi(0) | U^\dagger}_{\langle \psi(t) |} F \underbrace{U}_{| \psi(t) \rangle} | \psi(0) \rangle, \quad (5.7)$$

这种表述方式称为 Schrödinger 绘景 (picture).

- 第二种理解是认为力学量算符 $F(t) = U^\dagger F(0) U$ 随时间流易而演化，而量子态 $|\psi\rangle$ 保持不变：

$$\langle F \rangle = \langle \psi | \underbrace{U^\dagger F(0) U}_{F(t)} | \psi \rangle \quad (5.8)$$

这种表述方式称为 Heisenberg 绘景.

两种绘景殊途同归，是完全等价的，在不同的问题中可以选择更适合的绘景进行分析.

5.2 Virial 定理

我们研究一个位于势场 $V(\mathbf{r})$ 中的粒子，其 Hamiltonian：

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

^[13] 初学者可能对“算符的指数”存在误会. 形式上，算符的指数可以直接按照指数函数的定义来理解，即 $\exp A := \sum_{n=0}^{\infty} A^n / n!$. 初学者可能认为“算符的指数的矩阵元”应该等于“原算符对应矩阵元的指数”，即 $\{\exp A\}_{ij} = \exp(A_{ij})$ ，然而这是一种错误的观点（仅对“对角”算符成立），因为算符的指数是一个整体，它对整个算符进行指数运算，而不是对算符的每个元素分别进行指数运算.

对于定态, 考察 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 的期望值随时间的演化:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, H] \rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \langle \mathbf{r} \cdot [\mathbf{p}, H] + [\mathbf{r}, H] \cdot \mathbf{p} \rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \langle -i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) + i\hbar \mathbf{p}^2/m \rangle \\
 &= -\langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle + 2\langle T \rangle,
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

其中 $T = \mathbf{p}^2/2m$ 是动能. 对于定态, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ 的期望值是一个常数, 因此其时间导数为零, 于是有

$$2\langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle. \tag{5.11}$$

这就是 **Virial 定理**.

这一定理对于特殊的势能函数具有特别的意义. 例如, 对于 n 次齐次势能函数, 有 $\mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = nV(\mathbf{r})$, 那么就有

$$2\langle T \rangle = nV(\mathbf{r}). \tag{5.12}$$

5.3 Ehrenfest 定理

对于一个量子波包, 我们好奇的是, 其坐标与动量随时间的变化率是否有与经典力学类似的形式? 我们设 Hamiltonian 为 $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, 可以写出

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \mathbf{r} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{r}, H] \rangle = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m}, \\
 \frac{d}{dt} \mathbf{p} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{p}, H] \rangle = \langle -\nabla V(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle,
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

可见这与经典力学 Newton 方程的形式非常相似, 这就是 **Ehrenfest 定理**, 其表明, 量子波包的坐标与动量期望值的时间演化遵循类似经典力学的规律.

5.4 Feynman-Hellmann 定理

Feynman-Hellmann 定理指出, 对于一个含参 λ 的 Hamiltonian $H(\lambda)$, 设 E_n 为其本征态 $|\psi_n\rangle$ 的本征能量, 则有

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle. \tag{5.14}$$

证明如下： E_n 为 H 的本征态 $|\psi_n\rangle$ 的本征能量，因此有

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (5.15)$$

移项并对 λ 求导，得

$$(\partial_\lambda H - \partial_\lambda E_n) |\psi_n\rangle + (H - E_n) \partial_\lambda |\psi_n\rangle = 0. \quad (5.16)$$

左乘 $\langle\psi_n|$ ，并注意到 $(H - E_n) |\psi_n\rangle = 0$ ：

$$\langle\psi_n| \partial_\lambda H - \partial_\lambda E_n |\psi_n\rangle + \underbrace{\langle\psi_n| (H - E_n)}_0 \partial_\lambda |\psi_n\rangle = 0. \quad (5.17)$$

移项即得 F-H 定理，证毕.



6 全同粒子

全同粒子 (identical particles) 指不可区分的粒子, 包含基本粒子 (光子、电子、质子、中子) 以及由基本粒子所组成的粒子, 如原子核、原子、分子等. 本章我们将简单讨论全同粒子体系的量子态描述, 以及全同粒子的交换对称性所带来的特殊情况.

6.1 全同粒子量子态的描述

我们考虑一由两个全同粒子组成的体系, 在 q 表象下, 体系的量子态 $|\Psi\rangle$ 应同时由两个粒子各自的量子态 $|\psi\rangle_1, |\psi\rangle_2$ 描述:

$$\langle\psi_{q_1}, \psi_{q_2}|\Psi\rangle = \Psi_{q_1, q_2}, \quad (6.1)$$

这里的量子态 $|\psi_{q_1}, \psi_{q_2}\rangle = |\psi_{q_1}\rangle_1 |\psi_{q_2}\rangle_2$ 表示两个粒子中第一个处于 $|\psi_{q_1}\rangle$, 第二个处于 $|\psi_{q_2}\rangle$ 的状态. 我们将看到, 全同粒子体系的交换对称性将对体系的量子态提出一定要求, 从而限制全同粒子体系实际波函数的形式.

6.2 交换对称性 Pauli 不相容原理

全同粒子体系的一大特点是“不可分辨”. 这就是说, 任何可观测量的测值概率分布在交换两个粒子时保持不变, 称为“全同性原理”, 是量子力学的基本公设之一.

我们考虑置换算符 P_{ij} , 其作用在于交换粒子 i, j 的全部坐标:

$$P_{ij}\Psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) = \Psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots), \quad (6.2)$$

交换前后的量子态的力学量测值分布不应有变化, 因此 $|\Psi\rangle$ 与 $P_{ij}|\Psi\rangle$ 最多只应当相差常数 C . 我们设 $P_{ij}|\Psi\rangle = C|\Psi\rangle$, 并对 $|\Psi\rangle$ 作用两次置换算符:

$$P_{ij}^2|\Psi\rangle = C^2|\Psi\rangle, \quad (6.3)$$

作用两次后, 波函数应当复原, 因此 $C^2 = 1$, 于是我们知道置换算符的本征态有两个, 分别满足

$$\begin{aligned} P_{ij}|\Psi\rangle_S &= |\Psi\rangle_S, \\ P_{ij}|\Psi\rangle_A &= -|\Psi\rangle_A, \end{aligned} \quad (6.4)$$

前者的下标为 Symmetric, 称为对称量子态; 后者的下标为 Anti-symmetric, 称为反对称量子态.

实验表明, 全同粒子体系的量子态交换对称性与粒子自旋有着确定的联系. 凡自旋为整数倍 \hbar 的粒子, 量子态是交换对称的, 如 π 介子 ($s=0$)、 α 粒子 ($s=0$)、光子 ($s=\hbar$), 称为 **Bose 子 (Boson)**; 凡自旋为半奇数倍 \hbar 的粒子, 量子态是交换反对称的, 如电子、质子和中子 ($s=\hbar/2$), 称为 **Fermi 子 (Fermion)**.

满足交换对称/反对称原理的量子态如何构建? 我们考虑二粒子双本征态情形, 设两个粒子能够分别处于单粒子态 $|\psi_{q_1}\rangle, |\psi_{q_2}\rangle$.

Bose 子 对于 Bose 子, 量子态满足交换对称性, 若 $q_1 \neq q_2$, 我们可以将量子态写作归一化对称形式

$$|\psi_{q_1}, \psi_{q_2}\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + P_{12})[|\psi_{q_1}\rangle_1 |\psi_{q_2}\rangle_2] = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_{q_1}\rangle_1 |\psi_{q_2}\rangle_2 + |\psi_{q_2}\rangle_1 |\psi_{q_1}\rangle_2], \quad (6.5)$$

若 $q_1 = q_2 = q$, 则

$$|\psi_q, \psi_q\rangle_S = |\psi_q\rangle_1 |\psi_q\rangle_2. \quad (6.6)$$

Fermi 子 对于 Fermi 子, 量子态满足交换反对称性, 若 $q_1 \neq q_2$, 有

$$|\psi_{q_1}, \psi_{q_2}\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{12})[|\psi_{q_1}\rangle_1 |\psi_{q_2}\rangle_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\psi_{q_1}\rangle_1 & |\psi_{q_1}\rangle_2 \\ |\psi_{q_2}\rangle_1 & |\psi_{q_2}\rangle_2 \end{vmatrix}, \quad (6.7)$$

这种形式称为 **Slater 行列式**; 若 $q = q_1 = q_2$, 则

$$|\psi_q, \psi_q\rangle_A = 0. \quad (6.8)$$

这说明两个全同 Fermi 子不能同时处于同一个单粒子态, 称为 **Pauli 不相容原理**.

Bose, Fermi 与经典体系粒子的组合数计算

一个常见的问题是计算 Bose, Fermi 与经典体系粒子的组合数: n 个全同粒子处于 m 个可能的单粒子态, 对于 Bose 子, Fermi 子与经典粒子, 可能有几种组合方式?

对于经典粒子, 粒子是完全可分辨的, 因此粒子间互不相关, 可能的组合数有

$$N_{\text{classical}} = m^n. \quad (6.9)$$

对于 *Bose* 子，粒子不可分辨，可以用隔板法求取可能的组合数：设置 $m-1$ 个隔板，与 n 个粒子混合排列，这样 n 个粒子就被隔板分至 m 个态上，有 $(n+m-1)!$ 种方式。隔板与粒子分别不可分辨，因此除以各自排列数 $(m-1)!$ 与 $n!$

$$N_{\text{Bose}} = \frac{(n+m-1)!}{(m-1)!n!}. \quad (6.10)$$

对于 *Fermi* 子，粒子不可分辨，且是互斥的，于是从 m ($m > n$) 个态中选取 n 个分别放入一个粒子即可，可能的组合数：

$$N_{\text{Fermi}} = P_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!}. \quad (6.11)$$



7 中心力场

中心力场是一种势能仅与 r 有关的力场，势能可以写作 $V(r)$ 。写出在中心势 $V(r)$ 中质量为 m 的粒子的 Hamiltonian 算符

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad (7.1)$$

可以证明角动量是守恒量： $[\mathbf{l}, H] = 0$ ，这与经典力学的结论是一致的。

在坐标表象、球坐标下求解中心力场问题一般较为方便。写出 Hamiltonian 算符在坐标表象、球坐标中的形式，定态 Schrödinger 方程可以分离出径向和角向部分，定态波函数解也可以被表为径向和角向分离变量的形式：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, -l+1, \dots, l, \quad (7.2)$$

其中 Y_{lm} 是球谐函数，是 l^2 与 l_z 的共同本征函数；径向函数 $R(r)$ 满足方程

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0, \quad (7.3)$$

可见在中心力场中，粒子波函数的差别仅在于径向部分。选取一定的边界条件求解径向方程，对于束缚态 ($E < \lim_{r \rightarrow \infty} V(r)$)，可得到径向量子数 n_r 及其对应的能量本征值 $E_{n_r, l}$ 。径向方程中不出现 m ，说明 E 与 m 无关，即中心力场中每个能级都至少有 m 个简并 (**degenerate**) 的量子态。

如此，我们选用了 $\{H, l^2, l_z\}$ 作为描述中心力场量子态的力学量集，并用 n_r, l, m (径向量子数、角量子数^[14]与磁量子数) 三个量子数区分这些量子态。这一力学量集足以区分各个简并的量子态，而且是“适定”的，因此称为**力学量完全集**。

7.1 三维各向同性球谐振子

我们考虑一个质量为 m 、位于三维各向同性谐振子势

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \quad (7.4)$$

中的粒子。

^[14] $l = 0, 1, 2, 3$ 分别对应字母 s, p, d, f，而之后沿字母表顺延。

求解径向方程，利用无穷远处 $R(r) \rightarrow 0$ 的边界条件，我们得到了能量本征值

$$E = \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad n_r, l = 0, 1, 2, \dots \quad (7.5)$$

取 $N = 2n_r + l$ ，能量本征值写为

$$E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (7.6)$$

可以发现，与一维谐振子相同，三维各向同性球谐振子的能级是均匀分布的，间距为 $\hbar\omega$ ，不过零点能为 $\frac{3}{2}\hbar\omega$ 。

可以求解出对于给定的能级 E_N ，有多少可能的量子态（用 n_r, l, m 区分）共享同一个能级，即简并度是多少。我们知道，对于给定的 N ，可能的 (n_r, l) 组合有

$$(0, N), (1, N-2), (2, N-4) \dots \dots \begin{cases} ((N-1)/2, 1), & \text{for odd } N, \\ (N/2, 0) & \text{for even } N, \end{cases} \quad (7.7)$$

对于每一组 (n_r, l) ，都有 $2l+1$ 个不同的 m 的量子态，因此简并度

$$d_N = \begin{cases} \sum_{l=1,3,\dots,N} = \frac{1}{2}(N+1)(N+2), & \text{for odd } N, \\ \sum_{l=0,2,\dots,N} = \frac{1}{2}(N+1)(N+2), & \text{for even } N. \end{cases} \quad (7.8)$$

可见，对于奇数或者偶数的 N ，简并度均为

$$d_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2). \quad (7.9)$$

我们看到，三维各向同性球谐振子场具有比一般中心力场更高的简并度，这与其径向势场有关，更高的“对称性”导致了更多的简并态。

7.2 氢原子

氢原子中有一个质子和电子，故其实际上是一个两体问题。可以通过引入质心坐标和相对坐标的方法，将两体问题化为单体问题。这样，仍然可以沿用之前的中心力场的处理方法，但质量需理解为约化质量，能量理解为相对运动能量。

在自然单位制 $\hbar = m_e = |e| = 1$ 下，Coulomb 势场的能量为

$$V(r) = -\frac{1}{r}. \quad (7.10)$$

由径向方程的边界条件, 给出径向量子数 $n_r = 0, 1, 2, \dots$, 本征能量为

$$E_n = -\frac{1}{2(n_r + l_1)^2}, \quad (7.11)$$

取主量子数 $n := n_r + l_1 + 1$, $n = 1, 2, \dots$, 可得

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}. \quad (7.12)$$

能量的自然单位为 $me^4/\hbar^2 = 1 \text{ Hartree} \approx 27.211 \text{ eV}$, 长度的自然单位是 $a_0 = \hbar^2/me^2 \approx 0.529 \text{ \AA}$, 为一个 Bohr 半径. 如此, 本征能量表为

$$E_n = -\frac{e^2}{a_0} \frac{1}{2n^2}, \quad (7.13)$$

其中基态的能量为 $E_1 = -\frac{e^2}{a_0} \approx -13.6 \text{ eV}$.

我们用 (n, l, m) 来区分氢原子的各个量子态.

- 角动量平方的期望值 $\langle L^2 \rangle = l(l+1)\hbar^2$;
- 角动量 z 分量的期望值 $\langle L_z \rangle = m\hbar$.

特别地, 我们写出基态的波函数:

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (7.14)$$

读者应牢记.

最后还有一个计算技巧. 在计算 r^n 的期望值时, 可以采用如下的策略:

$$\begin{aligned} \langle r^n \rangle &= \frac{\int r^2 dr d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) r^n Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}^2(r)}{\int r^2 dr d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}^2(r)} \\ &= \frac{\int dr r^{n+2} R_{nl}^2(r)}{\int dr r^2 R_{nl}^2(r)}, \end{aligned} \quad (7.15)$$

其中 $R_{nl}(r)$ 是多项式 $P(r)$ 与 e^{-r/na_0} 的乘积, 因此问题最后可以归结为求解一个重要积分:

$$\int_0^\infty dt t^N e^{-t} = \Gamma(N+1) = N!, \quad (7.16)$$

这一公式需牢记.

例题：氢原子能级叠加态

题目 氢原子在 $t = 0$ 时刻处于量子态 ($|nlm\rangle$ 表示量子数 n, l, m 的本征态)

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{2} |210\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |310\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |21-1\rangle, \quad (7.17)$$

求 H, L^2, L_z 三个力学量：

1. 在 $t = 0$ 时刻的测值概率分布及平均值；
2. 任意 t 时刻的测值概率分布及平均值。

解答

注意：这个量子态 尚未归一化，我们先进行归一化：

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} |210\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |310\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |21-1\rangle. \quad (7.18)$$

首先明确各个力学量的量子数与本征值的关系：

- 能量：我们不妨设基态 ($n = 1$) 时的能量为 $E_0 = -13.6 \text{ eV}$ ，则主量子数为 n 的量子态的本征能量为 E_0/n^2 ；
- 角动量平方：角量子数为 l 的本征态对应的角动量平方大小为 $l(l+1)\hbar^2$ ；
- 角动量 z 分量：磁量子数为 m 的本征态对应的角动量 z 分量为 $m\hbar$ 。

根据统计诠释，测得 $n = 2$ 即 $E_n = E_0/4$ 的概率由 $|210\rangle$ 和 $|21-1\rangle$ 贡献：

$$P_{E_2} = \left|1/\sqrt{5}\right|^2 + \left|-\sqrt{2/5}\right|^2 = 3/5, \quad (7.19)$$

测得 $n = 3$ 即 $E_n = E_0/9$ 的概率由 $|310\rangle$ 贡献：

$$P_{E_3} = \left|-\sqrt{2/5}\right|^2 = 2/5. \quad (7.20)$$

能量平均值为

$$\langle H \rangle = \frac{3}{5} E_2 + \frac{2}{5} E_3 = \frac{7}{36} E_0. \quad (7.21)$$

依此可得

$$\begin{aligned} P_{l=1} &= 1, \\ \langle L^2 \rangle &= 2\hbar^2; \\ P_{m=0} &= 3/5, \\ P_{m=-1} &= 2/5, \\ \langle L_z \rangle &= \frac{3}{5} \cdot 0\hbar + \frac{2}{5} \cdot -\hbar = -\frac{2}{5}\hbar. \end{aligned} \quad (7.22)$$

对于含时情况, 我们写出对应的时间相位

$$|\psi(0)\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{5}} |210\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |21-1\rangle \right) e^{-iE_0 t/4\hbar} - \sqrt{\frac{2}{5}} |310\rangle e^{-iE_0 t/9\hbar}. \quad (7.23)$$

在按前一题的方法计算测值概率时, 只要将对应的系数乘以相应的量子相位即可. 事实上, 我们要注意到, 在氢原子体系中, H, L^2, L_z 三个力学量均与 *Hamiltonian* 量对易, 因此是守恒量, 因此无论系统是否处于单个能量本征态, 其力学量测值概率分布均不随时间而变. 因此 $t > 0$ 时刻的测值分布与平均值与 $t = 0$ 时完全一样. \square

例题

题目 (2025 年考研·三) 质量为 m 的粒子在有心势场 $V(r) = kr$ 中运动. 以 $\psi(r) \sim e^{-\lambda r}$ 为试探解, λ 为变分参数, 试用变分法估算体系的基态能量.

解答

首先, 试探解未归一化, 因此第一步要写出变分参数 λ 对应的归一化试探解:

$$\psi(r) = N_\lambda e^{-\lambda r}, \quad (7.24)$$

归一化条件为

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty 4\pi r^2 dr |\psi(r)|^2 \\ &= 4\pi N_\lambda^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\lambda r} dr \\ &= 4\pi N_\lambda^2 (2\lambda)^{-3} \int_0^\infty \rho^2 e^{-\rho} d\rho \\ &= 4\pi N_\lambda^2 (2\lambda)^{-3} \cdot 2!, \end{aligned} \quad (7.25)$$

可得归一化常数

$$N_\lambda = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}}. \quad (7.26)$$

在坐标表象下计算试探解的能量期望值 $\langle H \rangle_\lambda$, 分别计算势能 $\langle V \rangle$ 与动能 $\langle T \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle_\lambda &= \int_0^\infty 4\pi r^2 dr |\psi(r)|^2 V(r) \\ &= 4\pi k N_\lambda^2 \int_0^\infty r^3 e^{-2\lambda r} dr \\ &= 4\pi k N_\lambda^2 (2\lambda)^{-4} \int_0^\infty \rho^3 e^{-\rho} d\rho \\ &= 4\pi k N_\lambda^2 (2\lambda)^{-4} \cdot 3! \\ &= \frac{3k}{2\lambda}, \end{aligned} \quad (7.27)$$

$$\begin{aligned}
\langle T \rangle_\lambda &= \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \psi(r) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\nabla^2 \psi(r)}_{\partial_{rr}^2 \psi(r)} \right) \\
&= \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \psi(r) \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 \psi(r) \right) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2,
\end{aligned} \tag{7.28}$$

于是参数 λ 对应的能量期望值是

$$\langle H \rangle_\lambda = \frac{3k}{2\lambda} + \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2, \tag{7.29}$$

$\langle H \rangle$ 关于 λ 函数在 $\partial_\lambda \langle H \rangle = 0$, 对应

$$\lambda_0 = \sqrt[3]{\frac{2m}{3\hbar^2 k}} \tag{7.30}$$

时取得极小值, 为

$$E_0 = \frac{9}{4} \sqrt[3]{\frac{2\hbar^2 k^2}{3m}}. \tag{7.31}$$



8 自旋

8.1 自旋-1/2 体系的 Pauli 表象

电子除了空间上的三个自由度, 还有一个内禀 (intrinsic) 属性——**自旋 (spin)**, 用 \mathbf{s} 表示. 根据 Stern-Gerlach 实验, 电子的自旋投影具有二值性, 即只能取 $s_z = +\hbar/2$ 或 $s_z = -\hbar/2$.

自旋具有角动量的特征, 因此我们假定其具备与角动量类似的量子性质, 其对易关系满足:

$$[s_i, s_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}s_k. \quad (8.1)$$

再引入无量纲自旋 Pauli 算符

$$\sigma = \mathbf{s}/\frac{\hbar}{2}, \quad (8.2)$$

对易关系成为:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \quad (8.3)$$

其还满足

$$\sigma_i^2 = 1, \quad \sigma_i\sigma_j = i\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad (i \neq j). \quad (8.4)$$

Pauli 表象选取 $s_z = \pm\hbar/2$ (即 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$) 的本征态作为描述系统状态的基矢. 在这一表象下, Pauli 算符的各个分量为:

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.5)$$

例题

题目 (2019 年考研·六) 电子处于沿 z 轴方向, 磁感应强度为 $B_0 \cos \omega t$ 的时变磁场中. 零时刻测得其自旋 x 分量为 $+\hbar/2$. 求 t 时刻的量子态.

解答 我们在 Pauli 表象下研究这个问题.

首先求出零时刻量子态在 Pauli 表象下的表示 $\chi_0^{(s_z)}$, 其为 σ_x 的本征值为 $+1$ 的本征态. σ_x 的矩阵形式为

$$\sigma_x^{(s_z)} = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}, \quad (8.6)$$

于是得到零时刻量子态

$$\chi_0^{(s_z)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.7)$$

接下来, 我们写出 *Hamiltonian*:

$$H = -\mu_B B(t) \sigma_z = - \underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e} B_0}_{E_0} \cos \omega t \sigma_z, \quad (8.8)$$

其中 μ_B 是 *Bohr* 磁子.

量子态的演化满足 *Schrödinger* 方程, 我们设 $\chi^{(s_z)}(t) = [\chi_a(t), \chi_b(t)]^T$, 那么有

$$i\hbar \partial_t \begin{pmatrix} \chi_a \\ \chi_b \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} \chi_a \\ \chi_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E_0 \cos \omega t \chi_a \\ E_0 \cos \omega t \chi_b \end{pmatrix}, \quad (8.9)$$

于是得到两个分离的常微分方程

$$i\hbar \partial_t \chi_a = -E_0 \cos \omega t \chi_a, \quad i\hbar \partial_t \chi_b = E_0 \cos \omega t \chi_b, \quad (8.10)$$

解之, 并用初条件 $\chi_a(0) = 1/\sqrt{2}$, $\chi_b(0) = 1/\sqrt{2}$ 定解, 就得到 t 时刻的量子态

$$\chi_a(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i \frac{E_0}{\hbar \omega} \sin \omega t}, \quad \chi_b(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \frac{E_0}{\hbar \omega} \sin \omega t}. \quad (8.11)$$

□

在 *Hamiltonian* 不含时的情形中, 若 *Hamiltonian* 能表为 σ 的分量的线性组合 (例如: $H = E_0 \sigma_i$), 可利用结论

$$e^{i\alpha \cdot \sigma} = \cos \alpha + i \sin \alpha (\hat{\alpha} \cdot \sigma), \quad (8.12)$$

而无需变换至 σ_i 表象. 该结论可利用 $e^{i\alpha \cdot \sigma}$ 的 Taylor 展开式证明:

$$\begin{aligned} e^{i\alpha \cdot \sigma} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\alpha \cdot \sigma)^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\alpha \cdot \sigma)^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\alpha \cdot \sigma)^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \alpha^{2n}}{(2n)!} + i(\hat{\alpha} \cdot \sigma) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \alpha^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \cos \alpha + i \sin \alpha (\hat{\alpha} \cdot \sigma). \end{aligned} \quad (8.13)$$

例题: Larmor 进动

题目 (2023 年考研·五) 电子处于沿 x 轴方向, 磁感应强度为 B_0 的静磁场中. 零时刻测得其自旋 z 分量为 $+\hbar/2$. 求:

(1) t 时刻的量子态;

(2) t 时刻电子自旋各个分量的期望值.

解答 Hamiltonian 为

$$H = -\mu_B B_0 \sigma_x = -\underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e} B_0}_{E_0} \sigma_x, \quad (8.14)$$

则 $0 \rightarrow t$ 的时间演化算符为

$$U(t, 0) = e^{-iHt/\hbar} = e^{iE_0 \sigma_x t/\hbar}, \quad (8.15)$$

t 时刻与零时刻的量子态通过时间演化算符相联系「式(8.12)」:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, 0) |\psi(0)\rangle = e^{iE_0 \sigma_x t/\hbar} |\psi_0\rangle = \cos(E_0 t/\hbar) |\psi_0\rangle + i \sin(E_0 t/\hbar) \sigma_x |\psi_0\rangle. \quad (8.16)$$

现在, 我们在 *Pauli* 表象下写出 $|\psi(0)\rangle$ 和 $|\psi(t)\rangle$ 的具体表式. 零时刻态为 $s_z = \hbar/2$ 的本征态:

$$\psi^{(s_z)}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (8.17)$$

代入上式, 我们得到 t 时刻态的表示为

$$\psi^{(s_z)}(t) = \cos(E_0 t/\hbar) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \underbrace{\sin(E_0 t/\hbar)}_{\sigma_x} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(E_0 t/\hbar) \\ i \sin(E_0 t/\hbar) \end{pmatrix}. \quad (8.18)$$

自旋各分量的期望值为:

$$\begin{aligned} \langle s_z \rangle(t) &= \langle \psi(t) | s_z | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(E_0 t/\hbar) & -i \sin(E_0 t/\hbar) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(E_0 t/\hbar) \\ i \sin(E_0 t/\hbar) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} (\cos^2(E_0 t/\hbar) - \sin^2(E_0 t/\hbar)) = \frac{\hbar}{2} \cos(2E_0 t/\hbar); \\ \langle s_y \rangle(t) &= \langle \psi(t) | s_y | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(2E_0 t/\hbar) 0; \\ \langle s_x \rangle(t) &= \langle \psi(t) | s_x | \psi(t) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (8.19)$$

这里需要注意, 写出左矢的行向量时, 应对系数取复共轭.

事实上, 本题所述的就是 *Larmor* 进动现象——磁矩在外磁场中绕磁场方向进动. \square

趣题：量子 Zeno 效应

题目 (2025 年考研·七) 电子处于沿 z 方向的磁场中，自旋 *Hamiltonian* 写作

$$H = \frac{e\hbar}{2m_e} B_0 \sigma_z = \hbar\omega\sigma_z. \quad (8.20)$$

考虑 $[0, T]$ 时间段内重复沿着 x 轴方向测量自旋的取值，第一次在 $t = 0$ 时刻测量，之后每经过 $\Delta t = T/N$ 时测量一次，在 $t = T$ 时测量最后一次（第 $N + 1$ 次）。求：

- (1) 对于 $N = 1$ ，若首次测量时得到 $\sigma_x = +1$ 的结果，在 $t = T$ 时刻第二次测量中仍然得到 $\sigma_x = +1$ 的结果的概率；
- (2) 若首次测量时得到 $\sigma_x = +1$ 的结果，进行 N 次测量后，在最后一次测量中仍然得到 $\sigma_x = +1$ 的结果的概率；
- (3) 对于测量次数 $N \rightarrow \infty$ ，即相邻两次测量的时间间隔 $\Delta t \rightarrow 0$ （相当于达成了无间断的连续测量），题 (1) 的结论为何？反映了什么现象？

解答

(1) 首先，写出 t 时刻量子态的表达式，应用式(8.12)，有：

$$|\psi(t)\rangle = U(t, 0) |\psi(0)\rangle = e^{-i\omega\sigma_z t} |\psi(0)\rangle = \cos(\omega t) |\psi(0)\rangle - i \sin(\omega t) \sigma_z |\psi(0)\rangle. \quad (8.21)$$

为方便起见，我们选取 σ_x 表象，以 $\sigma_x = +1, -1$ 的自旋态为基底 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 。 σ_z 算符在该表象下是非对角的，需要计算其表示。一种做法是在熟悉的 σ_z 表象下求取矩阵元。我们在 σ_z 算符的左右侧各插入一组依 σ_x 本征态展开的完备性关系 $\mathbb{1} = |\uparrow_x\rangle\langle\uparrow_x| + |\downarrow_x\rangle\langle\downarrow_x|$ ：

$$\sigma_z = \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} |\sigma_{xi}\rangle \langle\sigma_{xi}|\sigma_z|\sigma_{xj}\rangle \langle\sigma_{xj}|, \quad (8.22)$$

其中 $|\sigma_{x1}\rangle, |\sigma_{x2}\rangle$ 分别对应 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 。 σ_z 在 σ_x 表象下的矩阵元就是

$$[\sigma_z^{(\sigma_x)}]_{ij} = \langle\sigma_{xi}|\sigma_z|\sigma_{xj}\rangle, \quad (8.23)$$

在 σ_z 表象下显式写出 $|\uparrow_x\rangle, |\downarrow_x\rangle$ 和 σ_z 即可求得各矩阵元，例如，对应 $i = 1, j = 2$ 的矩阵元为

$$[\sigma_z^{(\sigma_x)}]_{12} = \langle\uparrow_x|\sigma_z|\downarrow_x\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = 1. \quad (8.24)$$

得到 σ_z 在 σ_x 表象下的表式

$$\sigma_z^{(\sigma_x)} = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}. \quad (8.25)$$

代入 $|\psi(t)\rangle$ 的表式以及 $|\psi(0)\rangle = |\uparrow_x\rangle$, 即得

$$\psi^{(\sigma_x)}(t) = \left[\begin{pmatrix} \cos \omega t & \\ & \cos \omega t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & -i \sin \omega t \\ -i \sin \omega t & \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -i \sin \omega t \end{pmatrix}. \quad (8.26)$$

所以, 在 $t = T$ 时刻的第二次测量, 得到 $\sigma_x = +1$ 的概率为 $\cos^2 \omega T$, 得到 $\sigma_x = -1$ 的概率为 $\sin^2 \omega T$.

题(2)还需要用到初态为 $|\downarrow\rangle$ 的情形. 用同样的方法可得, 初态为 $|\downarrow\rangle$ 时, $t = T$ 时刻的第二次测量, 得到 $\sigma_x = +1$ 的概率为 $\sin^2 \omega T$, 得到 $\sigma_x = -1$ 的概率为 $\cos^2 \omega T$.

(2) 本题涉及到了多次测量. 测量作为一个与外部环境交互的过程, 测量后系统的态已经不再是一个纯态, 而是由不同的纯态按测量概率组成的“混合态”. 对于本题所述的情况, 可以如下分析:

1. 系统的初态为 $|\uparrow_x\rangle$;
2. 经过 Δt 时间演化, 并测量 σ_x 后, 系统坍缩至 $P_{1\uparrow}$ 概率为 $|\uparrow_x\rangle$ 、 $P_{1\downarrow}$ 概率为 $|\downarrow_x\rangle$ 的纯态组成的混合态, 概率分别为

$$P_{1\uparrow} = \cos^2(\omega \Delta t) = c^2, \quad P_{1\downarrow} = \sin^2(\omega \Delta t) = s^2, \quad (8.27)$$

这里我们使用了 $c := \cos(\omega \Delta t)$, $s := \sin(\omega \Delta t)$ 的简写.

3. 再经过 Δt 时间演化后, 这 $P_{1\uparrow}$ 概率的 $|\uparrow_x\rangle$ 与 $P_{1\downarrow}$ 概率的 $|\downarrow_x\rangle$ 分别独立演化至 $|\uparrow_x\rangle$ 与 $|\downarrow_x\rangle$ 的叠加态, 在 $t = 2\Delta t$ 时的第二次测量后又按一定概率坍缩至两种态的混合态, 概率为

$$P_{2\uparrow} = P_{1\uparrow}c^2 + P_{1\downarrow}s^2, \quad P_{2\downarrow} = P_{1\downarrow}c^2 + P_{1\uparrow}s^2. \quad (8.28)$$

4. 据此我们可以得到第 $n+1$ 次与第 n 次测量所得概率分布的关系:

$$P_{n+1,\uparrow} = P_{n\uparrow}c^2 + P_{n\downarrow}s^2, \quad P_{n+1,\downarrow} = P_{n\downarrow}c^2 + P_{n\uparrow}s^2. \quad (8.29)$$

于是, 问题变为求解这一关于 $P_{n,\uparrow}, P_{n,\downarrow}$ 的迭代方程. 我们注意到, 由于每一次测量的结果只能是 \uparrow 或 \downarrow , 因此必然有 $P_{n\uparrow} + P_{n\downarrow} = 1$. 利用这一关系, 可以在迭代方程中 $P_{n+1,\uparrow}$ 的表式中消去 $P_{n\downarrow}$, 从而解耦迭代方程:

$$P_{n+1,\uparrow} = P_{n\uparrow}(c^2 - s^2) + s^2. \quad (8.30)$$

这一迭代方程可以通过构造等比数列的方式求解. 具体来说, 我们令

$$R_n := P_{n\uparrow} + \mathcal{C}, \quad (8.31)$$

且 $\{R_n\}$ 是公比为 $(c^2 - s^2)$ 的等比数列. 利用

$$\frac{R_{n+1}}{R_n} = \frac{P_{n+1,\uparrow} + \mathcal{C}}{P_{n\uparrow} + \mathcal{C}} = c^2 - s^2, \quad (8.32)$$

解得 $\mathcal{C} = -1/2$. 于是, 根据 $P_{1\uparrow} = 1$, 我们可以得到

$$P_{N+1,\uparrow} = \frac{1}{2}(c^2 - s^2)^n + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^n(2\omega\Delta t). \quad (8.33)$$

(3) $\Delta t \rightarrow 0$ 时, 显然有 $\cos^n(2\omega\Delta t) \rightarrow 1$, 于是

$$P_{N+1,\uparrow} \rightarrow 1. \quad (8.34)$$

这表明, 倘若以足够高的频率对一个量子系统进行观测, 其状态将“冻结”于其最初的状态. 这种现象称为量子 Zeno 效应.

事实上, 对量子态进行观测的过程等价于将量子态与环境进行一次耦合, 从而使其完全退相干的过程, 因此, 这一事实也可以理解为, 假如一个量子系统与环境有很强的耦合作用, 那么其将一直处于其初始的状态.

□

8.2 双自旋-1/2 粒子

描述双自旋-1/2 粒子的量子态, 有两种表象:

- 非耦合表象: 选取 s_{1z}, s_{2z} 为好量子数;
- 耦合表象: 设 $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ 为合角动量, 选取 S^2, S_z 为好量子数.

非耦合表象选取的基底为

$$|\sigma_{1z}\sigma_{2z}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (8.35)$$

直积态的矩阵表示可用 Kronecker 积计算, 注意 Kronecker 积的运算规则:

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B & \cdots \\ A_{21}B & A_{22}B & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (8.36)$$

耦合表象选取的基底为

$$|\sigma\sigma_z\rangle = \underbrace{|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle}_{\text{triplet}}, \underbrace{|00\rangle}_{\text{singlet}}. \quad (8.37)$$

由于

$$\mathbf{S}^2 = \frac{\hbar^2}{2}(3 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2), \quad (8.38)$$

可在非耦合表象下求取 $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ 的本征值为 1, 1, 1, -3, 分别对应

$$|11\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |1-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (8.39)$$

对于两个全同 Bose 和 Fermi 子, 由于对称性限制, 无法取以上所有的态! 全同 Bose 子仅能取三重态 $|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle$, 而全同 Fermi 子只能取单重态 $|00\rangle$.

如果一个双粒子体系组成的量子态能表为单粒子态的直积, 则称为可分离态, 否则, 称为纠缠态. Bell 基是一组完备的双粒子自旋-1/2 系统的基底, 是四个最大纠缠态:

$$|\psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle). \quad (8.40)$$

9 角动量

在这一节中，我们将讨论量子力学中的角动量算符以及描述角动量表象的代数方法。

我们从最基本的角动量算符对易关系开始：

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k. \quad (9.1)$$

从这个对易关系，我们发现

$$[L^2, L_i] = 0, \quad (9.2)$$

这表明 L^2 与 L_i 拥有共同本征态，因此可以作为一组角动量表象下描述量子态的对易力学量集合，这里我们选取 $i = z$ 。

我们设想用 l, m 作为描述 L^2, L_z 的本征态的量子数，用 $|lm\rangle$ 表示。假定 L^2, L_z 的量子数为 l, m 的本征态对应的本征值分别为 $\lambda\hbar^2$ 和 $m\hbar$ ，即：

$$\begin{aligned} L^2 |lm\rangle &= \lambda\hbar^2 |lm\rangle \\ L_z |lm\rangle &= m\hbar |lm\rangle, \quad m = \dots -1, 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (9.3)$$

这里 m 的取值我们暂时仅仅限定为整数，这一结论可以由 L_z 在球坐标系中的本征态需要满足周期性边界条件确定，而进一步限定 m 的取值范围则需后续讨论。

我们发现，一维谐振子的升降算符法同样可以应用于角动量问题。角动量表象下的升降算符定义为：

$$L_{\pm} := L_x \pm iL_y. \quad (9.4)$$

首先来研究一下升降算符的性质：

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x \pm iL_y] = \pm\hbar L_{\pm}, \quad [L^2, L_{\pm}] = 0, \quad [L_+, L_-] = 2\hbar L_z; \quad (9.5)$$

$$L_{\pm}L_{\mp} = L_x^2 + L_y^2 \pm i[L_y, L_x] = L_x^2 + L_y^2 \pm \hbar L_z = L^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z. \quad (9.6)$$

现在，我们来考察升降算符作用在量子态上的情况，我们发现：

$$L_z L_{\pm} |lm\rangle = (L_{\pm} L_z + [L_z, L_{\pm}]) |lm\rangle = ((L_{\pm} m\hbar) \pm (\hbar L_{\pm})) |lm\rangle = (m \pm 1)\hbar L_{\pm} |lm\rangle, \quad (9.7)$$

这意味着 $L_{\pm}|lm\rangle$ 也是 L_z 的本征态, 且对应的本征值为 $(m\pm 1)\hbar$. 此外, 由于 $[L^2, L_{\pm}] = 0$, 可以得知 $L_{\pm}|lm\rangle$ 对应的 L^2 本征值与 $|lm\rangle$ 的相同. 这就是说

$$L_{\pm}|lm\rangle = c_{lm}^{(\pm)}|l, m\pm 1\rangle, \quad (9.8)$$

即升降算符将使得角动量分量 L_z 增加或减少 \hbar , 而不会改变角动量平方值 L^2 .

直到目前, 我们尚未明确 λ 与 l 的关系. 这一关系可以借助角动量作为一个矢量所满足的限制条件来确定:

$$L_z^2 \leq L^2, \text{ i.e., } m^2 \leq \lambda. \quad (9.9)$$

这就是说, 对于给定的 l (对应一个确定的 λ), m 的取值有确定的上下限 $\pm m_{\max}$. 我们不妨置 $l = m_{\max}$, 那么, 对于 $m = l$ 的量子态 $|ll\rangle$, 升算符作用后的状态应不存在, 这就是说

$$L_+|ll\rangle = 0. \quad (9.10)$$

左乘以 L_- , 我们发现

$$L_-L_+|ll\rangle = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z)|ll\rangle = [\lambda - l(l+1)]\hbar^2|ll\rangle = 0, \quad (9.11)$$

这意味着

$$\lambda = l(l+1), \quad (9.12)$$

即 $|lm\rangle$ 态的 L^2 的本征值是 $l(l+1)\hbar^2$.

现在, 我们成功地用代数方法获得了角动量表象的态空间以及对应的力学量本征值:

$$L^2|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2|lm\rangle, \quad l = 0, 1, \dots, L_z|lm\rangle = m\hbar|lm\rangle, \quad m = -l, -l+1, \dots, l. \quad (9.13)$$

最后, 我们再来推导升降算符的矩阵元. 注意到 L_+L_- 作用于 $|lm\rangle$ 时, 得到的应当是 $|lm\rangle$ 的相应倍数:

$$L_+L_-|lm\rangle = c_{l,m-1}^{(+)}c_{lm}^{(-)}|lm\rangle, \quad (9.14)$$

又注意到 $L_+^\dagger = L_-$, 因此

$$c_{lm}^{(-)} = \langle l, m-1|L_-|lm\rangle = \langle l, m|L_+|lm\rangle = c_{l,m+1}^{(+)}, \quad (9.15)$$

所以我们得到 L_+L_- 的矩阵元为

$$\langle lm|L_+L_-|lm\rangle = c_{lm}^{(-)2} = c_{l,m-1}^{(+2)}. \quad (9.16)$$

我们再利用 $L_+L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z$, 有

$$\langle lm|L_+L_-|lm\rangle = [l(l+1) - m(m-1)]\hbar^2. \quad (9.17)$$

对比以上两式, 我们就得到升降算符的矩阵元

$$\begin{aligned} c_{lm}^{(-)} &= \langle l, m-1|L_-|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\hbar = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\hbar, \\ c_{lm}^{(+)} &= \langle l, m+1|L_+|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar, \end{aligned} \quad (9.18)$$

这里矩阵元的正负号可利用 $L_+|ll\rangle = 0$ 与 $L_-|l-l\rangle = 0$ 助记.

至于 L_x, L_y 的矩阵元, 可利用

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \quad (9.19)$$

求解:

$$\begin{aligned} \langle l, m+1|L_x|lm\rangle &= \frac{1}{2}c_{lm}^{(+)}, \\ \langle l, m-1|L_x|lm\rangle &= \frac{1}{2}c_{lm}^{(-)}, \\ \langle l, m+1|L_y|lm\rangle &= \frac{1}{2i}c_{lm}^{(+)}, \\ \langle l, m-1|L_y|lm\rangle &= -\frac{1}{2i}c_{lm}^{(-)}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

例题

题目 (2019 年考研·四) 对于 $|lm\rangle$ 态, 求:

(1) $\langle L_x \rangle, \langle L_y \rangle$;

(2) $\langle \Delta L_x^2 \rangle, \langle \Delta L_y^2 \rangle$.

解答 (1) 我们知道

$$\langle lm|L_+|lm\rangle = c_{lm}^{(+)}\langle lm|l, m+1\rangle = 0, \quad \langle lm|L_-|lm\rangle = c_{lm}^{(-)}\langle lm|l, m-1\rangle = 0, \quad (9.21)$$

而 L_x, L_y 为 L_+, L_- 的线性组合, 因此其对角矩阵元均为零:

$$\langle L_x \rangle = \langle lm|L_x|lm\rangle = 0, \quad \langle L_y \rangle = \langle lm|L_y|lm\rangle = 0. \quad (9.22)$$

(2) 以 ΔL_x^2 为例. 由于 $\langle \Delta L_x^2 \rangle = \langle L_x^2 \rangle - \langle L_x \rangle^2 = \langle L_x^2 \rangle$, 仅需计算 L_x^2 的对角矩阵元. 我们写出 L_x^2 关于升降算符的表达式:

$$L_x^2 = \frac{1}{4}(L_+ + L_-)^2 = \frac{1}{4}(L_+^2 + L_-^2 + L_+L_- + L_-L_+). \quad (9.23)$$

显然, 仅有 $L_+L_- + L_-L_+$ 项的对角矩阵元非零:

$$\begin{aligned} \langle lm|L_+L_-|lm\rangle &= c_{lm}^{(-)2} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\hbar^2, \\ \langle lm|L_-L_+|lm\rangle &= c_{lm}^{(+)2} = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar^2. \end{aligned} \quad (9.24)$$

因此

$$\langle \Delta L_x^2 \rangle = \frac{1}{4}(c_{lm}^{(-)2} + c_{lm}^{(+)2}) = \frac{1}{2}[l(l+1) - m^2]\hbar^2. \quad (9.25)$$

同理可得

$$\langle \Delta L_y^2 \rangle = \langle \Delta L_x^2 \rangle = \frac{1}{2}[l(l+1) - m^2]\hbar^2. \quad (9.26)$$

□



10 微扰论

在任何学科中，能够精确、完全解析处理的问题少之又少，在量子力学中也是如此。微扰作为一种重要的近似方法，被广泛应用在量子力学各类问题的研究中，这类问题都有一个特点：由主体部分和“微扰”（perturbation）部分组成，其主体部分拥有精确解，而微扰部分相比主体部分微弱得多。微扰方法的关键思想就是：将微扰部分对系统带来的影响用“修正”（correction）表示，用一个渐近级数来逼近真实的解。

10.1 非简并定态微扰

我们假定系统的 Hamiltonian 为

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (10.1)$$

其中 H_0 为未扰 Hamiltonian, $\lambda H'$ 为微扰 Hamiltonian, λ 作为一个小的参数。未扰体系有精确解 $|m^{(0)}\rangle$, 满足

$$H_0 |m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle. \quad (10.2)$$

在微扰论中，我们将对态 $|m\rangle$ 和能量 E_m 的修正表为关于 λ 的级数：

$$\begin{aligned} |m\rangle &= |m^{(0)}\rangle + |m^{(1)}\rangle \lambda + |m^{(2)}\rangle \lambda^2 + \dots, \\ E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \lambda + E_m^{(2)} \lambda^2 + \dots. \end{aligned} \quad (10.3)$$

将这一级数代入 Schrödinger 方程，可得满足的关系：

$$(H_0 + \lambda H') (|m^{(0)}\rangle + |m^{(1)}\rangle \lambda + \dots) = (E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \lambda + \dots) (|m^{(0)}\rangle + |m^{(1)}\rangle \lambda + \dots). \quad (10.4)$$

这一式等号两侧可以分别整理为 λ 的级数，每一阶的系数都相同，就分别得到一个方程。

零阶 λ 的零阶方程就对应未扰系统的 Schrödinger 方程

$$H_0 |m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle. \quad (10.5)$$

一阶 λ 的一阶方程为

$$H' |m^{(0)}\rangle + H_0 |m^{(1)}\rangle = E_m^{(1)} |m^{(0)}\rangle + E_m^{(0)} |m^{(1)}\rangle. \quad (10.6)$$

移项后, 可得

$$(H' - E_m^{(1)})|m^{(0)}\rangle + (H_0 - E_m^{(0)})|m^{(1)}\rangle = 0. \quad (10.7)$$

如果我们插入一组能量本征态 $|n^{(0)}\rangle$ (具有本征值 $E_n^{(0)}$) 的完备性关系

$$\mathbb{1} = \sum_n |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|, \quad (10.8)$$

依 $n = m$ 和 $n \neq m$ 分开, 并利用 $|n^{(0)}\rangle$ 是正交归一的能量本征态, 上式就成为

$$\begin{aligned} & \left[\langle m^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle + (E_m^{(0)} - E_m^{(0)})\langle m^{(0)}|m^{(1)}\rangle - E_m^{(1)} \right] |m^{(0)}\rangle \\ & + \sum_{n \neq m} \left[\langle n^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\langle n^{(0)}|m^{(1)}\rangle \right] |n^{(0)}\rangle = 0. \end{aligned} \quad (10.9)$$

我们先看 $n = m$ 的情形, 给出

$$\underbrace{\langle m^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle}_{H'_{mm}} + (E_m^{(0)} - E_m^{(0)})\langle m^{(0)}|m^{(1)}\rangle - E_m^{(1)} = 0. \quad (10.10)$$

这里需要分清哪些是待定量, 哪些是已知量: H'_{mm} 和 $E_m^{(0)}$ 是独立的已知量, 而 $E_m^{(1)}$ 和 $\langle m^{(0)}|m^{(1)}\rangle$ (即 $|m^{(1)}\rangle$ 投影在 $|m^{(0)}\rangle$ 的分量) 是待定量. 这个式子保留了 $(E_m^{(0)} - E_m^{(0)}) = 0$, 就是因为 $\langle m^{(0)}|m^{(1)}\rangle$ 也是待定量, 只是由于其系数为 0, 无法从本式中确定其取值. 二阶能量修正 $E_m^{(1)}$ 为

$$E_m^{(1)} = H'_{mm}. \quad (10.11)$$

再看 $n \neq m$ 的情形, 给出

$$\underbrace{\langle n^{(0)}|H'|m^{(0)}\rangle}_{H'_{nm}} + (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\langle n^{(0)}|m^{(1)}\rangle = 0. \quad (10.12)$$

通过该式可以求出态的一阶修正

$$\langle n^{(0)}|m^{(1)}\rangle = \frac{H'_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (n \neq m). \quad (10.13)$$

可见, 为使这里的一阶修正不发散, 须假定体系没有简并能级. 我们可以这样理解: 加入了微扰项 $\lambda H'$ 后, $|m^{(0)}\rangle$ 不再是新 Hamiltonian $H_0 + \lambda H'$ 的本征态, 而是混入了其他未扰能级 $|n^{(0)}\rangle$ 的成分, 这些成分将使能级发生偏移.

最后我们还需确定 $\langle m^{(0)} | m^{(1)} \rangle$, 可以借助一阶近似下的态 $|m^{(0)}\rangle + \lambda |m^{(1)}\rangle$ 的归一化条件

$$(\langle m^{(0)} | + \lambda \langle m^{(1)} |) (|m^{(0)}\rangle + \lambda |m^{(1)}\rangle) = 1 + o(\lambda). \quad (10.14)$$

显然, 这要求

$$\langle m^{(0)} | m^{(1)} \rangle = 0. \quad (10.15)$$

现在我们就得到态的一阶修正:

$$\langle n^{(0)} | m^{(1)} \rangle = \begin{cases} \frac{H'_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} & n \neq m, \\ 0, & n = m. \end{cases} \quad (10.16)$$

二阶 λ 的二阶方程为

$$H_0 |m^{(2)}\rangle + H' |m^{(1)}\rangle = E_m^{(0)} |m^{(2)}\rangle + E_m^{(1)} |m^{(1)}\rangle + E_m^{(2)} |m^{(0)}\rangle, \quad (10.17)$$

移项后变为

$$(H_0 - E_m^{(0)}) |m^{(2)}\rangle + (H' - E_m^{(1)}) |m^{(1)}\rangle - E_m^{(2)} |m^{(0)}\rangle = 0. \quad (10.18)$$

我们依然采用一阶的做法, 上式左乘 $\langle m^{(0)} |$ 即得

$$\langle m^{(0)} | H' | m^{(1)} \rangle - E_m^{(1)} \underbrace{\langle m^{(0)} | m^{(1)} \rangle}_{=0} - E_m^{(2)} = 0, \quad (10.19)$$

再借助态的一阶修正「式(10.16)」, 可得能量二阶修正:

$$E_m^{(2)} = \langle m^{(0)} | H' | m^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq m} \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq m} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (10.20)$$

这里利用了 H' 是 Hermite 算符, 满足 $H'_{mn} = H'^*_{nm}$.

态的二阶修正通过左乘 $\langle n^{(0)} |$ ($n \neq m$) 得到, 可得其表式为

$$\langle n^{(0)} | m^{(2)} \rangle = \frac{\langle n^{(0)} | H' - E_m^{(1)} | m^{(1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (10.21)$$

通过展开 H' 与 $|m^{(1)}\rangle$, 可以得到更具体的表达式, 此处不再赘述.

高阶微扰的一般表式

从一阶和二阶修正的表达式中，我们已经可以看出一些规律。现在我们来推导一下高阶微扰修正所应满足的方程。

我们写出 λ 的 k 阶方程

$$H_0 |m^{(k)}\rangle + H' |m^{(k-1)}\rangle = \sum_{i=0}^k E_m^{(i)} |m^{(k-i)}\rangle. \quad (10.22)$$

左乘 $\langle m^{(0)}|$ ，利用高阶态修正均不含 $|m^{(0)}\rangle$ ，即得能量修正

$$E_m^{(k)} = \langle m^{(0)} | H' | m^{(k-1)} \rangle. \quad (10.23)$$

左乘 $\langle n^{(0)}|$ ($n \neq m$)，可得态修正

$$\langle n^{(0)} | m^{(k)} \rangle = \frac{\langle n^{(0)} | H' | m^{(k-1)} \rangle - \sum_{i=1}^k E_m^{(i)} \langle n^{(0)} | m^{(k-i)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (10.24)$$

10.2 简并情形定态微扰

我们在上一节所获得的微扰公式，其仅在无简并情形下适用。对于存在简并态的情形，微扰修正公式中的分母 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ 将出现等于零的情况，这就是说，原有基组的微扰结果发散。对于这种情况，需另行选择另一组合适的基组。

我们假定一组能级简并态基组为 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ ($n = 1, 2, \dots, s_0$ ，其中 s_0 为简并度)，其拥有相同的能级 $E^{(0)}$ 。这些简并态可以线性组合为新的基组，系数为 $c_{mn}^{(0)}$ ：

$$|m^{(0)}\rangle = \sum_n c_{mn}^{(0)} |n^{(0)}\rangle. \quad (10.25)$$

在一阶微扰下， $|m^{(0)}\rangle$ 须满足 λ 的一阶方程「式(10.6)」。我们左乘原基组的态 $\langle n^{(0)}|$ ，因仅计及一阶能级修正，我们略去 $|m^{(1)}\rangle$ ，得到：

$$\langle n^{(0)} | H' - E_m^{(1)} | m^{(0)} \rangle = 0, \quad (10.26)$$

这等价于

$$H' |m^{(0)}\rangle = E_m^{(1)} |m^{(0)}\rangle. \quad (10.27)$$

该式实际上是一个关于 H' 的本征方程, 其中 $E_m^{(1)}$ 作为本征值, 本征矢则是 $|m^{(0)}\rangle$. 因此, $|m^{(0)}\rangle$ 应当选取为 H' 的各本征态 (即选取 H' 为对角的表象), 对应的本征值即为一阶能级修正 $E_m^{(1)}$.

倘若无法直接看出 H' 的本征态, 那就要通过具体计算来求解. 方程(10.27)有非平凡解 $|m^{(0)}\rangle$ 的要求是

$$\det(H' - E_m^{(1)}) = 0, \quad (10.28)$$

这个方程称为久期方程 (secular equation)^[15]. 在 $|n^{(0)}\rangle$ 表象下求解久期方程, 即得叠加系数 $c_{mn}^{(0)}$, 线性组合得到的 $|m^{(0)}\rangle$ 就是一阶能级修正为 $E_m^{(0)}$ 的未扰态.

一般来说, H' 的引入将导致不同的一阶能级修正 $E_m^{(1)}$ (即久期方程(10.28)没有重根), 从而解除各态的简并. 若一阶能级修正仍不足以解除简并, 则需在式(10.6)中计及一阶态修正 $|m^{(1)}\rangle$.

例题 1

题目 (2020 年考研·七) 一个质量为 m 的粒子被限制在半径为 a 的圆周上. 求:

- (1) 体系的能量本征态波函数;
- (2) 设 θ 为圆周上的角度, 对于微扰 $H' = \lambda \sin 2\theta$, 求微扰对基态波函数的一级修正、对基态能级的二级修正;
- (3) 在 (2) 的情形下, 求微扰对第一激发态能级的一级修正与相应的零级波函数.

解答

(1) 首先, 我们写出这个体系的 *Hamiltonian*, 假定圆环的轴线与 z 轴重合, 有两种写法:

$$H = \frac{1}{2}J\omega^2 \quad \text{or} \quad H = \frac{L_z^2}{2J}, \quad (10.29)$$

这里 $J = ma^2$ 是转动惯量, L_z 和 ω 分别是角动量和角速度. 选取角动量表示 *Hamiltonian* 的好处在于其表式是我们熟知的 $L_z = i\hbar\partial_\theta$. 如果是用角速度表示, 那就需要通过角动量的关系进行转换, 或者通过量纲分析配凑.

未扰体系的定态 *Schrödinger* 方程, 在 θ 表象下为

$$\frac{1}{2J}L_z^2\psi(\theta) = -\frac{\hbar^2}{2J}\partial_{\theta\theta}^2\psi(\theta) = E\psi(\theta). \quad (10.30)$$

^[15] 这个名字来源于天体物理. 在使用经典力学微扰求解行星运动受周期性扰动从而产生一个“长期”的偏离效应时, 也出现了这个方程.

这个方程类似于圆环上的弦振动方程，有周期性边界条件，通解是

$$\psi(\theta) = A \cos n\theta + B \sin n\theta. \quad (10.31)$$

需要注意的是， $n=0$ 的情况需要特别讨论。我们写出归一化解为

$$\begin{aligned} \psi_0(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \\ \psi_{nc}(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\theta, n = 1, 2, \dots; \\ \psi_{ns}(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin n\theta, n = 1, 2, \dots. \end{aligned} \quad (10.32)$$

根据解的性质很容易得到对应的能量

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2J} = \frac{n^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (10.33)$$

(2) 基态是非简并的，适用非简并微扰论。

在求解中，需要用到矩阵元 $\langle k|H'|0\rangle$ ，其中 $k = 0, 1c, 1s, 2c, 2s, \dots$ 为态的指标。显然，根据三角函数的正交性， $\langle k|H'|0\rangle$ 仅有 $k = 2s$ 这一项不为零：

$$\langle 0|H'|0\rangle = 0, \quad \langle k \neq 0|H'|0\rangle = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \delta_{k,2s}. \quad (10.34)$$

零级能量为 $E_0^{(0)} = 0$ 。一级能量修正为

$$E_0^{(1)} = \langle 0|H'|0\rangle = 0. \quad (10.35)$$

二级能量修正为

$$E_0^{(2)} = \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k|H'|0\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{|\langle 2s|H'|0\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} = -\frac{J\lambda^2}{4\hbar^2}. \quad (10.36)$$

一级波函数修正为

$$\langle k^{(0)}|0^{(1)}\rangle = \frac{\langle k|H'|0\rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\frac{J\lambda}{2\sqrt{2}\hbar^2}. \quad (10.37)$$

(3) 第一激发态是 $k = 1c, 1s$ ，是一对简并态，因此需要重新组合两个态作为零级波函数。久期方程表为

$$\begin{vmatrix} H'_{1c1c} - E^{(1)} & H'_{1c1s} \\ H'_{1s1c} & H'_{1s1s} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (10.38)$$

求解 H' 的各矩阵元时，依然可以利用三角函数的正交性：在 H'_{1c1c} 和 H'_{1s1s} 中，波函数内积 $\cos^2 \theta$ 、 $\sin^2 \theta$ 均与 H' 对应的 $\sin 2\theta$ 正交，因此两个矩阵元均为零。而

$$H'_{1c1s} = H'_{1s1c}^* = \langle 1c|H'|1s\rangle = \frac{\lambda}{2}. \quad (10.39)$$

因此久期方程为

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & \lambda/2 \\ \lambda/2 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (10.40)$$

解为 $E_a^{(1)} = \lambda/2, E_b^{(1)} = -\lambda/2$, 对应的零级态分别为

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}|1c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1s\rangle, \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}|1c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1s\rangle. \quad (10.41)$$

□

例题 2

题目 (2021 年考研·七) 一个质量为 m 的粒子处于二维势场:

$$V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) + \lambda xy, \quad (10.42)$$

其中 λ 是小的实参量. 将 $H' = \lambda xy$ 视为微扰, 求:

(1) 基态、第一激发态、第二激发态的零级近似能量;

(2) 基态、第一激发态、第二激发态的一级近似能量.

提示: 一维谐振子 Fock 表象的升降算符与坐标、动量算符间的变换关系:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \quad p = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a - a^\dagger). \quad (10.43)$$

解答 我们在 Fock 表象下求解这个问题. 设 x 方向的玻色升降算符为 a, a^\dagger , y 方向的玻色升降算符为 b, b^\dagger . 体系的未扰 Hamiltonian 表为

$$H_0 = \hbar\omega(a^\dagger a + b^\dagger b + 1), \quad (10.44)$$

微扰 Hamiltonian 为

$$H' = \frac{\hbar\lambda}{2m\omega}(a + a^\dagger)(b + b^\dagger) = \lambda'(a + a^\dagger)(b + b^\dagger). \quad (10.45)$$

(1) 未扰体系的能量本征态可以表为

$$|m_x n_y\rangle = |m\rangle_x \otimes |n\rangle_y, \quad m, n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.46)$$

对应的能量是

$$E_{mn}^{(0)} = \hbar\omega(m + n + 1). \quad (10.47)$$

于是很容易就得到:

- 基态: $|00\rangle$, 对应能量 $E^{(0)} = \hbar\omega$;
- 第一激发态: $|10\rangle, |01\rangle$, 对应能量 $E^{(0)} = 2\hbar\omega$;
- 第二激发态: $|20\rangle, |11\rangle, |02\rangle$, 对应能量 $E^{(0)} = 3\hbar\omega$.

(2) 体系的基态不简并, 因此一阶能量修正为

$$E_{00}^{(1)} = \langle 00 | H' | 00 \rangle = \lambda' \langle 0 | a + a^\dagger | 0 \rangle \langle 0 | b + b^\dagger | 0 \rangle = 0. \quad (10.48)$$

这里需要用到升降算符对 Fock 态的作用:

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (10.49)$$

在求解 H' 的矩阵元时, 注意我们选择的基底对于 H' 是可分离变量的, 将 x 与 y 方向的算符分开计算可以大大简化繁琐的运算.

第一激发态与第二激发态均简并, 因此须求解久期方程. 对于第一激发态, 选取基底 $|10\rangle, |01\rangle$, 久期方程表为

$$\begin{vmatrix} H'_{10,10} - E^{(1)} & H'_{10,01} \\ H'_{01,10} & H'_{01,01} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (10.50)$$

算符 $a + a^\dagger$ 的特点是将 $|n\rangle$ 变为 $|n-1\rangle$ 与 $|n+1\rangle$ 的线性组合, 因此 H' 的对角元必定为零. 两个非对角元是

$$H'_{01,10} = H'_{10,01}^* = \lambda' \langle 0 | a + a^\dagger | 1 \rangle \langle 1 | b + b^\dagger | 0 \rangle = \lambda' \langle 0 | a | 1 \rangle \langle 1 | b^\dagger | 0 \rangle = \lambda'. \quad (10.51)$$

于是得久期方程的解为

$$E_a^{(1)} = \lambda', \quad E_b^{(1)} = -\lambda', \quad (10.52)$$

分别对应

$$|\psi_a^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |01\rangle, \quad |\psi_b^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |10\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |01\rangle. \quad (10.53)$$

对于第二激发态, 选取基底 $|20\rangle, |11\rangle, |02\rangle$. 我们先来研究 H' 的矩阵元, 考虑到 $(a + a^\dagger)$ 算符的特性, 应当只有 $(20, 11)$ 和 $(11, 02)$ 之间 H' 的矩阵元不为零, 我们求取

$$\begin{aligned} H'_{20,11} &= H'_{11,20}^* = \lambda' \langle 2 | a^\dagger | 1 \rangle \langle 0 | b | 1 \rangle = \sqrt{2}\lambda'; \\ H'_{11,02} &= H'_{02,11}^* = \lambda' \langle 1 | a^\dagger | 0 \rangle \langle 1 | b | 2 \rangle = \sqrt{2}\lambda'. \end{aligned} \quad (10.54)$$

于是久期方程成为

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & \sqrt{2}\lambda' \\ \sqrt{2}\lambda' & -E^{(1)} & \sqrt{2}\lambda' \\ & \sqrt{2}\lambda' & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (10.55)$$

根据三阶行列式的求和规则（对角线法），久期方程等价于

$$-E^{(1)^3} + 4E^{(1)}\lambda'^2 = 0, \quad (10.56)$$

方程的解为

$$E_c^{(1)} = 0, E_d^{(1)} = 2\lambda', E_e^{(1)} = -2\lambda'. \quad (10.57)$$

对应的本征矢为

$$c \rightarrow \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}, d \rightarrow \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix}, e \rightarrow \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix}. \quad (10.58)$$

对应零阶态此处从略不表。 □

10.3 含时微扰

现在我们来研究微扰项含时的情形。在 Hamiltonian 含时的情况下，能量并不守恒，因此也没有能级修正一说，我们只是对量子态作近似计算。

我们采用与10.1节类似的做法。我们假定微扰 Hamiltonian 为 $H_0 + \lambda H'(t)$ ，原 Hamiltonian H_0 的本征态为 $|\psi^{(0)}\rangle$ 。微扰的解 $|\psi(t)\rangle$ 满足的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda H'(t)) |\psi(t)\rangle. \quad (10.59)$$

在含时微扰中，一般选择未扰情况下自由演化的态

$$|m^{(0)}(t)\rangle = |m^{(0)}\rangle e^{-i\omega_m t} \quad (10.60)$$

作为基底（为方便起见我们设 $\omega_m := E_m/\hbar$ ），考虑投影系数

$$a_m(t) := \langle m^{(0)}(t) | \psi(t) \rangle \quad (10.61)$$

随时间的变化。这样，我们可以将式(10.59)写成关于 $a_m(t)$ 的方程：

$$i\hbar\partial_t \sum_m (a_m(t) |m^{(0)}(t)\rangle) = \sum_m a_m(t) (H_0 + \lambda H'(t)) |m^{(0)}(t)\rangle. \quad (10.62)$$

利用 $i\hbar\partial_t|m^{(0)}(t)\rangle = H_0|m^{(0)}(t)\rangle$, 化简为

$$i\hbar\sum_m\dot{a}_m(t)|m^{(0)}(t)\rangle = \lambda\sum_m a_m(t)H'(t)|m^{(0)}(t)\rangle. \quad (10.63)$$

再左乘 $\langle n^{(0)}(t)|$, 得到

$$i\hbar\dot{a}_n(t) = \lambda\sum_m a_m(t)\langle n^{(0)}(t)|H'(t)|m^{(0)}(t)\rangle. \quad (10.64)$$

我们置 $\omega_{nm} := \omega_n - \omega_m$, 以及

$$\langle n^{(0)}(t)|H'(t)|m^{(0)}(t)\rangle = \langle n^{(0)}|H'(t)|m^{(0)}\rangle e^{i\omega_{nm}t} = H'_{nm}(t)e^{i\omega_{nm}t} = \tilde{H}'_{nm}(t), \quad (10.65)$$

于是方程化为

$$i\hbar\dot{\mathbf{a}}_n(t) = \lambda\sum_m \tilde{H}'_{nm}(t)a_m(t), \quad (10.66)$$

写成矩阵形式则为:

$$i\hbar\dot{\mathbf{a}}(t) = \lambda\tilde{\mathbf{H}}'(t)\mathbf{a}(t). \quad (10.67)$$

我们将 $\mathbf{a}(t)$ 表为 λ 的级数:

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}^{(0)}(t) + \mathbf{a}^{(1)}(t)\lambda + \mathbf{a}^{(2)}(t)\lambda^2 + \dots \quad (10.68)$$

代入上式, 即得关于 λ 的各阶方程.

λ 的零阶方程为

$$i\hbar\dot{\mathbf{a}}^{(0)}(t) = 0. \quad (10.69)$$

这说明零阶近似下 $\mathbf{a}^{(0)}(t)$ 为常数.

λ 的一阶方程为

$$i\hbar\dot{\mathbf{a}}^{(1)}(t) = \tilde{\mathbf{H}}'(t)\mathbf{a}^{(0)}(t). \quad (10.70)$$

在已知初条件 $\mathbf{a}^{(1)}(t = -\infty) = 0$ 的情况下, 这一方程的解为

$$\mathbf{a}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^t \tilde{\mathbf{H}}'(\tau)\mathbf{a}^{(0)}(\tau) d\tau. \quad (10.71)$$

我们可以把这一表达式写成分量形式:

$$a_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m\int_{-\infty}^t \tilde{H}'_{nm}(\tau)a_m^{(0)}(\tau) d\tau = -\frac{i}{\hbar}\sum_m\int_{-\infty}^t H'_{nm}(\tau)a_m^{(0)}(\tau)e^{i\omega_{nm}\tau} d\tau, \quad (10.72)$$

上式中, 左边是 Heisenberg 绘景的惯常写法 (将时间演化的相位吸收进 Hamiltonian 算符中), 右边则是 Schrödinger 绘景的. 可见一阶微扰「式(10.72)」描述了一个 τ 时刻因 H' 的存在从 m 态到 n 态的“跃迁”(transition), 其贡献由不同 τ 时刻和不同的初态 m 累加而来. 跃迁的概率与 H' 的强度直接相关, 假如 $H'(t)$ 变为两倍, 即 $2H'(t)$, 那么跃迁概率幅 $a^{(1)}(t)$ 将变为原来的两倍, 表征跃迁概率的 $|a^{(1)}(t)|$ 将变为原来的四倍.

λ 的二阶方程为

$$i\hbar \dot{\mathbf{a}}^{(2)}(t) = \tilde{\mathbf{H}}'(t)\mathbf{a}^{(1)}(t). \quad (10.73)$$

显然, 方程的解为

$$\mathbf{a}^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \tilde{\mathbf{H}}'(\tau)\mathbf{a}^{(1)}(\tau) d\tau. \quad (10.74)$$

将一阶微扰的结果「式(10.71)」代入上式, 有

$$\mathbf{a}^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \tilde{\mathbf{H}}'(t_2)\tilde{\mathbf{H}}'(t_1)\mathbf{a}^{(0)}(t_1). \quad (10.75)$$

这表明二阶微扰对应一个二次跃迁的过程, 分别发生于 t_1, t_2 时刻 (且 $t_1 < t_2 < t$). 由于二阶微扰涉及两次跃迁, 因此其跃迁概率幅与 H' 的强度的平方成正比. 我们也可以具体写出式(10.75)的分量形式: 在 Heisenberg 绘景中, 写作

$$a_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{m_2, m_1} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \tilde{H}'_{nm_2}(t_2)\tilde{H}'_{m_2m_1}(t_1)a_{m_1}^{(0)}(t_1); \quad (10.76)$$

在 Schrödinger 绘景中, 写作

$$a_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{m_2, m_1} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 H'_{nm_2}(t_2)e^{i\omega_{nm_2}t_2}H'_{m_2m_1}(t_1)e^{i\omega_{m_2m_1}t_1}a_{m_1}^{(0)}(t_1). \quad (10.77)$$

高阶含时微扰的一般表式

高阶含时微扰可以由 λ 的对应阶次方程推导出来, 对于第 k 阶, 是

$$i\hbar \dot{\mathbf{a}}^{(k)}(t) = \tilde{\mathbf{H}}'(t)\mathbf{a}^{(k-1)}(t), \quad (10.78)$$

对应的解是

$$\mathbf{a}^{(k)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \tilde{\mathbf{H}}'(\tau)\mathbf{a}^{(k-1)}(\tau) d\tau. \quad (10.79)$$

反复迭代，即可得到第 k 阶微扰的表式

$$\mathbf{a}^{(k)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^k \int_{-\infty}^t dt_k \int_{-\infty}^{t_k} dt_{k-1} \int_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_{k-2} \cdots \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \tilde{\mathbf{H}}'(t_k) \tilde{\mathbf{H}}'(t_{k-1}) \cdots \tilde{\mathbf{H}}'(t_1) \mathbf{a}(t_1), \quad (10.80)$$

这反映出， k 阶微扰描述了一系列于 $t_1, t_2, \cdots, t_{k-1}, t_k$ 时刻顺序发生的跃迁.

