

Notes of Griffiths Introduction to QM

郑卜凡

2022 年 4 月 9 日

目录

第一章	波函数	2
1.1	薛定谔方程	2
1.2	力学量的期望值和标准差	3
1.3	海森堡不确定性原理	4
第二章	定态 Schrödinger 方程	6
2.1	定态和分离变量法	6
2.2	一维无限深方势阱	8

第一章 波函数

1.1 薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.2)$$

上面给出的公式中第一个是一维形式, 第二个是三维一般形式。对于某些公式推导上, 使用薛定谔方程时, 常常是对方程两边进行共轭操作 (以一维形式为例) 也即:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi^*(x, t) \quad (1.3)$$

注意到上式的导出我们假定势能函数是实变函数, 这是有道理的, 但是书后面的习题¹也给出了一个例子, 那就是在不稳定的系统中, 找到粒子的概率不是守恒的, 也就是说 P 依赖于时间。这时如果引入含有虚部项的势能就可以很好地解释这一点。在量子力学中 Schrödinger 方程的地位和牛顿第二定律一样, 现在只是描述粒子位置的函数变成了波函数。

Born 后面给波函数一个统计上的解释, 这也就说明了在量子力学中的不确定性, 我们无法再像牛顿运动定律一样精确的预言一个例子之后的运动, 我们只能给出它之后在某处的概率是多少

波函数的统计诠释

以一维情形为例, Born 在统计上给出了对于波函数的解释, 他认为当一个微观粒子处于状态 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 时, 表示在 t 时刻在 x 处发现粒子的概率, 更准确的说

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \{t \text{ 时刻在 } [a, b] \text{ 内发现粒子的概率}\} \quad (1.4)$$

一个常用的代换是 $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*((x, t)) \Psi(x, t)$

自然的, 我们会问, 测量时我们会发现粒子处于某点 (C 点), 那么测量之前粒子在哪? 历史上有三种观点

¹详见第三版 Problem1.17

测量前粒子在哪？

1. **现实主义学派**: 粒子还是在 C 点, 这种观点完全否定了量子理论的不确定性, 也是爱因斯坦一直坚信的观点;
2. **正统学派**: 粒子哪也不在, 这种观点认为正是我们的测量迫使粒子在 C 点, 这个观点被广泛接受, 但到底什么是测量还有待讨论;
3. **不可知论学派**: 拒绝回答, 这种观点认为测量前本身就是难以定义的, 去讨论测量前粒子的位置也是没有意义的。

现代量子理论在实验上说明了正统学派的正确性¹, 有一点需要注意, 测量会导致波函数的坍塌 (1.3), 坍塌成了一个类似于狄拉克 delta 函数的图像, 在波函数还没有按照薛定谔方程重新弥散开来的时候继续测量, 我们会发现测量结果不变, 也就是说测量完全改变了波函数, 导致连续的测量得到的结果是一样的。

既然波函数在统计上可以解释为概率密度分布函数, 那么一定要满足归一化条件

波函数归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1.5)$$

而且从薛定谔方程的线性性可以看出, 如果 Ψ 是方程的解, 那么 $A\Psi$ 也一定是方程的解, 这里的 A 就类似于微分方程通解里面的系数, 你需要使用归一化条件去确定它, 求解出来的 A 是不需要考虑相位问题的, 不会在物理上产生任何影响, 你只需要确定它的模长就可以了, 下面一个关于归一化的定理让我们能更简单的对波函数进行归一化。

 A 是一个与时间无关的常数

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0 \quad (1.6)$$

由于这个定理的正确性, 我们找到波函数的一个可能解后, 只需要任意代入一个 t 的值, 然后将波函数乘上一个常数因子 A 对波函数进行全空间积分解出 A 的大小即得到了波函数的真正有物理意义的解, 任何无法进行归一化的解 (比如 $\Psi = 0$) 都要舍去。

1.2 力学量的期望值和标准差

数学上的定义: 平均值和标准差

$$\langle x \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx \quad \sigma_x \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx}$$

其中 $\rho(x)$ 是概率密度函数, 把上面的 x 换成 $f(x)$ 就可以得到某个一般量的平均值和标准差

根据上面的定义我们可以得到一个更加常用的计算标准差的公式: $\sigma(x) = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ 。

¹John Bell 在 1964 年派排除了不可知论

在进一步说明力学量的平均值的时候要先明确平均值的意义, 比如说发现粒子所处位置的平均值, 你不能将其理解成连续测量一个系统很多次之后计算得到的平均值, 因为前面就说过波函数会由于测量而坍缩, 连续多次对一个系统的测量得到的结果是一致的! 这里对平均值的定义是对于系综的, 也就是你需要对大量相同状态下的系统进行测量来求平均值, 或者简单一点, 对一个系统测量很多次, 但每次测量要隔一段时间要等待波函数重新回到测量前未坍缩的样子。

位置和动量的算符

$$\hat{x} = [x] \quad \hat{p} = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

值得一提的是, 上面的动量算符是利用 $\langle p \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}$ 得出来的

这里的 $\langle x \rangle$ 必须要事先写成关于 t 的函数, 另见 Problem 1.16(c)

任意一个力学量的统计量

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi^* \left[Q \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \Psi dx \quad (1.7)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2} \quad (1.8)$$

上面的定理说明了在量子力学中算符显得尤为重要, 你要计算一个力学量 Q 的平均值只要把这个力学量的算子夹在波函数中间再积分即可。确定一个力学量的算子时, 先将这个力学量由经典力学的公式表示成关于位置 x 和动量 p 的函数然后将 x 和 p 全部换成对应的算符即可。

1.3 海森堡不确定性原理

这个原理在历史上曾经被称作测不准原理, 有很大的误导性, 实际上这个原理与测量误差毫无关系, 这是一个量子力学本身决定的原理。它表明了你对系统位置了解的越多, 比如说你把系统限制在某个确定的轨道狭槽内, 那么你对系统动量的了解程度一定越低, 测出来的动量分布肯定越是分散。其中动量与波函数之间的关系最早由德布罗意 (de Broglie) 给出:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Heisenberg Uncertainty Principle

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.9)$$

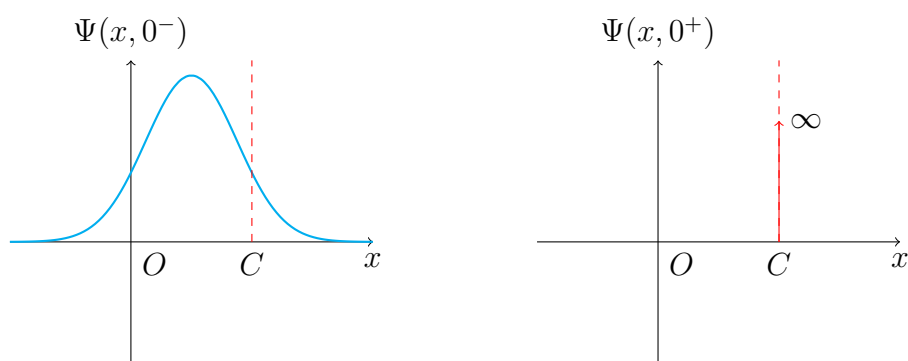


图 1.1: 在 $t = 0$ 时刻测量, 波函数将在 C 处坍塌为狄拉克 δ 函数

第二章 定态 Schrödinger 方程

2.1 定态和分离变量法

列出 Schrödinger 方程后的下一步就是解出系统对应的波函数, 首先我们应该从最最初等的分离变量法来解方程, 毫无疑问我们只能通过它来猜出解空间的一小分子集, 但是这种方法得出来的解却具有非常重要的物理意义, 后面的一系列讨论都默认势能函数不随时间变化 (保守场)。

分离变量法的基本思想就是将 Ψ 拆分为两个函数, 一个只关于 x , 一个只关于 t , 即 $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$, 带入到 Schrödinger 方程 (1.1) 我们可以得到下面的式子。

$$\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

式2.1你可以称之为wigggle-function, 它只和时间相关而且你如果使用 Euler 公式¹, 你会发现它是按照正弦规律进行振动的, 暂且就先把它当成是波函数里面的振荡项。后面的式子 (2.2) 及其重要, 它就是我们谈的定态薛定谔方程, 不含时间, 其中的 E 实际上代表着系统的能量 (哈密顿量²)。

哈密顿算子

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + [V] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$$

使用哈密顿算子可以简化方程的书写为 $\hat{H}\psi = E\psi$ 。下面列出来这些定态解重要的性质。

¹ $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$

²哈密顿量就是动能加势能, 与系统的拉格朗日量对应, 后者是动能减势能

定态解 $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{iEt/\hbar}$

定态薛定谔方程的每个解都对应某个能量为 E 的定态系统:

1. 每个定态解对应系统能量 (Hamiltonian) 不随时间改变;
2. 定态解的时间项对概率密度没有任何贡献, i.e. 用 ψ 替代 Ψ 去计算物理量的平均值不会产生任何差异;
3. 由于定态解能量的选取是任意的^a, 所以存在无穷多个定态解, 一般的解就是这些由分离变量得出来的定态解的线性组合

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.3)$$

其中常数 c^b 需要使用初始波函数去确定。

特别注意, 现在由定态解合成的一般解不一定是定态的, 而且比较遗憾的是一般你不能把它写成一个闭公式, 只能用无穷级数表示。

^a实际上不完全任意

^b可以是复数

由于波函数需要满足归一化条件 (eq.1.5), 所以所有不满足归一化条件的解我们都应舍去, 他们是没有物理意义的, 所以这一步可以帮我们排除很多定态解的可能性

定态解可归一化必要条件

1. 能量 E 的虚部为零, 是一个实数;
2. 能量 E 要大于 $V(x)$ 的最小值, 也就是说的能量不能一直小于势能^a。

^a这个蛮好理解的, 因为动能项始终非负

 c_n 的物理意义

一般解前面对于定态解 $\Psi_n(x, t) = \psi(x)e^{-iE_n t/\hbar}$ 的权重 $|c_n|^2$ 表示测量到系统能量值为 E_n 的概率

自然的, c_n 也要满足归一化条件 (eq.2.4)。注意, 我们上面提到是说在某次测量时发现系统能量为 E_n , 而不是说系统在测量时处于能量为 E_n 的一个定态, 系统的态始终是没有发生改变的。而且我们也注意到系统的能量并不是一成不变的, 不同的测量显现出来的能量也不同, 但是系统的能量的平均值是随时间或者测量改变的 (eq.2.5), 这一个性质就是在微观量子效应下的能量守恒定律。

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \quad (2.4)$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad (2.5)$$

2.2 一维无限深方势阱

这是我的思考