Quantum Mechanics

Wang Yapeng

2025 年 9 月 17 日

preface

量子力学诞生于 19 世纪，是物理学的一个重要分支。它主要研究微观粒子的行为和性质，如电子、原子、分子等。量子力学的基本原理包括波粒二象性、不确定性原理、量子叠加态等，这些原理与经典力学有很大的不同。

目录

Chapter 1

Fundamental Concepts

量子力学（Quantum Mechanics） 有以下几个基本假设：

1. 系统的状态由希尔伯特空间（Hilbert Space）中的矢量描述。
2. 可观测量由厄米算符表示，测量结果为该算符的本征值。
3. 态矢量的演化由薛定谔方程描述。

1.1 Bra , Ket & Operators

在量子力学中，系统的状态由希尔伯特空间中的矢量表示，通常称为右矢（ket），记作 $|\psi\rangle$。

右矢的复共轭称为左矢（bra），记作 $\langle\psi|$。

算符（operator）是作用在希尔伯特空间上的线性映射，通常用花体字母表示，如 $\mathcal{A}$。算符的作用是将一个右矢映射到另一个右矢，即 $\mathcal{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle$。

1.1.1 Inner Product & Outer Product

左矢与右矢可以相乘得到一个复数，称为内积，记作 $\langle\phi|\psi\rangle$。内积满足以下性质：

- $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$，且当且仅当 $|\psi\rangle = 0$ 时取等号。
- $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$
- $\langle\phi|(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle)\rangle = \alpha\langle\phi|\psi_1\rangle + \beta\langle\phi|\psi_2\rangle$

右矢与左矢相乘得到一个算符，称为外积，记作 $|\psi\rangle\langle\phi|$。外积的作用是将 $|\phi\rangle$ 映射到 $|\psi\rangle$，即 $(|\psi\rangle\langle\phi|)|\phi\rangle = |\psi\rangle$。

1.1.2 Hermitian Operators

算符 $\mathcal{A}$ 的厄密共轭记作 $\mathcal{A}^\dagger$，定义为满足以下关系的算符：

$$\langle\phi|\mathcal{A}\psi\rangle = \left\langle\mathcal{A}^\dagger\phi\middle|\psi\right\rangle \tag{1.1}$$

如果 $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\dagger$，则称 $\mathcal{A}$ 为厄米算符。厄米算符具有以下性质：

- 本征值为实数。
- 不同本征值对应的本征矢量正交。
- 可以构成完备归一化的本征矢量组。

1.1.3 Eigenvalues & Eigenstates

对于算符 $\mathcal{A}$，如果存在非零矢量 $|\psi\rangle$ 和标量 a，使得

$$\mathcal{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \tag{1.2}$$

则称 $|\psi\rangle$ 为 $\mathcal{A}$ 的本征态，a 为对应的本征值。

在量子力学中，可观测量由厄米算符表示，测量结果为该算符的本征值。

1.1.4 measurement

测量一个可观测量 $\mathcal{A}$ 时，系统的状态 $|\psi\rangle$ 会坍缩到 $\mathcal{A}$ 的某个本征态 $|a\rangle$，测量结果为对应的本征值 a。测量结果 a 出现的概率为

$$P(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2 \tag{1.3}$$

测量后系统的状态变为 $|a\rangle$。

1.1.5 commutation of operators & uncertainty principle

两个算符 $\mathcal{A}$ 和 $\mathcal{B}$ 的对易子定义为

$$[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A} \tag{1.4}$$

如果 $[\mathcal{A},\mathcal{B}]=0$，则称 $\mathcal{A}$ 和 $\mathcal{B}$ 对易。对易的算符可以同时具有确定的测量值。

如果 $[\mathcal{A},\mathcal{B}]\neq 0$，则称 $\mathcal{A}$ 和 $\mathcal{B}$ 不对易。根据不确定性原理，两个不对易的可观测量不能同时具有确定的测量值。具体地，对于两个可观测量 $\mathcal{A}$ 和 $\mathcal{B}$，它们的测量结果的不确定性满足以下关系：

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}|\overline{[\mathcal{A},\mathcal{B}]}| \tag{1.5}$$

其中 ΔA 和 ΔB 分别表示测量结果的标准差，$\overline{\cdot}$ 表示期望值。

1.2 Position & Momentum Operators

在一维空间中，位置算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 定义如下：

$$\hat{x}\left|x\right\rangle = x\left|x\right\rangle \tag{1.6}$$

$$\hat{p}\left|p\right\rangle = p\left|p\right\rangle \tag{1.7}$$

其中 $\left|x\right\rangle$ 和 $\left|p\right\rangle$ 分别为位置和动量的本征态。

位置本征态和动量本征态满足正交归一化条件：

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x'-x) \tag{1.8}$$

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p'-p) \tag{1.9}$$

其内积为

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \tag{1.10}$$

进而可以得到位置和动量算符的对易关系：

$$[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar \tag{1.11}$$

1.2.1 Representation in Position Space

1.2.2 Representation in Momentum Space

1.2.3 the translation operator

平移算符 $\mathscr{T}(a)$ 定义为将位置平移 a 的算符，即

$$\mathscr{T}(a)\left|x\right\rangle = \left|x+a\right\rangle \tag{1.12}$$

Chapter 2

Quantum Dynamics

2.1 Time Evolution

量子态的时间演化由薛定谔方程描述：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \mathcal{H}|\psi(t)\rangle \tag{2.1}$$

其中 $\mathcal{H}$ 是系统的哈密顿算符:

$$\mathcal{H} = -\frac{\mathcal{P}^2}{2m} + V(x) \tag{2.2}$$

2.2 Schrodinger Picture and Heisenberg Picture

对于量子系统的演化，有两种不同的视角，分别称为薛定谔绘景（Schrodinger's Picture）和海森堡绘景（Heisenberg's Picture）。

在薛定谔绘景中，物理量代表的算符是不变的，量子态随时间变化。而在海森堡绘景中，量子态是不变的，物理量代表的算符随时间变化。这两种不同的绘景在物理意义上是等价的。

2.3 partile in one-dimensional potential

任何物理态都可以视为若干个本征态的线性叠加，在这里我们取能量本征态作为基矢。

对于稳定一维势场中的能量本征态 $|E_i\rangle$，

$$\mathcal{U}(t)|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right)|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{iE_it}{\hbar}\right)|E_i\rangle. \tag{2.3}$$

因此有

$$\langle x|\mathcal{U}(t)\,|E_i\rangle = \exp\left(-\frac{iE_it}{\hbar}\right)\langle x|E_i\rangle\,. \tag{2.4}$$

可以在坐标表象进行定态求解。

$\forall\,|x\rangle$, 有

$$\langle x|\,\mathcal{H}\,|E_i\rangle = E_i\,\langle x|E_i\rangle \tag{2.5}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\langle x|E_i\rangle = E_i\,\langle x|E_i\rangle \tag{2.6}$$

自然地, 其边界条件为:

1. 对于 $V(x)\neq\infty$ 的情形，$\frac{\hbar^2}{2m}\langle x|E_i\rangle$ 存在且有限；

2. 对于 $V(x)=\pm\infty$ 的情形，$\frac{\hbar^2}{2m}\langle x|E_i\rangle=\mp\infty$.

2.3.1 free particle

对于自由粒子，其哈密顿量为

$$\mathcal{H}=\frac{\mathcal{P}^2}{2m} \tag{2.7}$$

显然，其动量本征态就是能量本征态，为 $|p\rangle$, 在位置表象下为

$$\psi(x,p)=\langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \tag{2.8}$$

2.3.2 infinite-deep potential well

对于一维的有限深方势阱 $V(x)$:

$$V(x)=\begin{cases} =-V_0, & x\in[0,a];\\ =0, & x<0\ \texttt{or}\ x>a.\end{cases} \tag{2.9}$$

记 $\langle x|E_i\rangle=\psi(x)$ 分为三段,

$$\psi(x)=\begin{cases}\psi_1(x), & x<0;\\ \psi_2(x), & 0\le x\le a;\\ \psi_3(x), & x>a.\end{cases} \tag{2.10}$$

其边界条件为:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \tag{2.11}$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a) \tag{2.12}$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \tag{2.13}$$

$$\psi_2'(a) = \psi_3'(a) \tag{2.14}$$

2.3.3 finite potential well

2.3.4 potential barrier & tunneling effect

2.3.5 delta potential well & barrier

对于 δ 势阱

$$V(x) = -V_0\delta(x), \tag{2.15}$$

波函数分为束缚态 $E \leq 0$ 和散射态 $E > 0$.

散射态 对于从左侧入射的波函数:

$$\psi_1(x) = \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) + R\exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right), x < 0; \tag{2.16}$$

$$\psi_2(x) = T\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right), x > 0. \tag{2.17}$$

在 $x = 0$ 处进行势函数积分:

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) - E\psi(x)\right]\mathrm{d}x = 0. \tag{2.18}$$

积分得:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi'(x)|_{0^+} - \psi'(x)|_{0^-}) - V_0\psi(0) = 0. \tag{2.19}$$

结合边界条件 $\psi(0)|_{0^+} = \psi(0)|_{0^-}$, 可以解得:

$$T = \frac{1}{1+\beta}, R = \frac{-\beta}{1+\beta}, \beta = \frac{mV_0}{ip\hbar}. \tag{2.20}$$

束缚态 双边波函数为指数形式，边界条件同式2.19. 有唯一解：

$$E = -\frac{V_0^2}{2m\hbar^2}. \tag{2.21}$$

δ 势垒 与之相似，δ 势垒仅有散射态，其解为：

$$T = \frac{1}{1-\beta}, R = \frac{\beta}{1-\beta}, \beta = \frac{mV_0}{ip\hbar}. \tag{2.22}$$

2.4 Simple Harmonic Oscillator

对于一维简谐势场

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \tag{2.23}$$

2.4.1 the solution in position

在坐标表象中，定态薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi = E\psi. \tag{2.24}$$

引入无量纲量 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \alpha x$, 将方程简化为:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{2.25}$$

尝试渐进求解，当 $\xi \to \infty$ 时，忽略 λ, 方程为：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} = \xi^2\psi. \tag{2.26}$$

其解 $\psi \sim e^{\pm\xi^2/2}$.

因此，将原方程的解 ψ 写成 $\psi = H(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, 其中 $H(\xi)$ 可通过多项式法进行求解。

将 $H(x)$ 带入可以得到：

$$\frac{\mathrm{d}^2 H}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi} + (\lambda - 1)H = 0. \tag{2.27}$$

这个方法得到的解称为厄米多项式 (详见附录), 其存在收敛解的条件为

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \cdots . \tag{2.28}$$

带入原方程可得波函数的本征值为:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\ n = 0, 1, 2, 3, \cdots . \tag{2.29}$$

2.5 central field

对于中心力场 $V(\vec{x}) = V(r)$, 其定态薛定谔方程可写为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + (V(r) - E)\psi(\vec{r}) = 0 \tag{2.30}$$

其中 Laplace 算符 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 可以按照极坐标展开为:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \tag{2.31}$$

将 $\psi(\vec{r})$ 写成 $\frac{u(r)}{r}Y(\theta,\phi)$, 则有:

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = \frac{u''(r)}{r}Y(\theta,\phi) + \frac{u(r)}{r^3}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi). \tag{2.32}$$

将径向部分 $u(r)$ 与轴向部分 $Y(\theta,\phi)$ 分离开:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi) = AY(\theta,\phi) \tag{2.33}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) - \frac{A\hbar^2}{2m}\frac{u(r)}{r^2} + (V(r) - E)u(r) = 0 \tag{2.34}$$

其中轴向部分的解为球谐函数(详见附录):

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_{l,m}(\theta,\phi) = l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{2.35}$$

径向部分需要根据势能函数进行求解。

2.5.1 Coulomb Field of Hydrogen Atom

Problems

1.
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = (E - ax)\psi(x) \tag{2.36}$$

2. 对于中心势场
$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r \geq a. \end{cases} \tag{2.37}$$

   求 V_0 的最小值，使得能量 $E = 0$ 的无角动量态存在。

Solution to Problems

1. a

2. 无角动量，即 $l=0$, 径向部分为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r)+(V(r)-E)u(r)=0. \tag{2.38}$$

可以写成:

$$u''(r)-\alpha u(r)=0, \quad \alpha=\frac{2m}{\hbar^2}(V-E). \tag{2.39}$$

对于 $r<a$, $\alpha=-\frac{2mV_0}{\hbar^2}<0$, 其解为

$$u_1(r)=A\sin\left(\sqrt{-\frac{2mV_0}{\hbar^2}}r\right), r<a. \tag{2.40}$$

对于 $r\geq a$, $\alpha=0$, 其解为

$$u_2(r)=Br+C, r\geq a \tag{2.41}$$

边界条件为:

$$u_1(a)=u_2(a) \quad \rightarrow \quad A\sin\left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a\right)=Ba+C \tag{2.42}$$

$$u_1'(a)=u_2'(a) \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}A\cos\left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a\right)=B \tag{2.43}$$

$$\lim_{r\to+\infty}\frac{u_2(r)}{r}=0 \quad \rightarrow \quad B=0. \tag{2.44}$$

解得

$$A\sin[(n+\frac{1}{2})\pi]=C, \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}a=(n+\frac{1}{2})\pi. \tag{2.45}$$

对应 V_0 最小为 $\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$.

附录 A

Mathematical Equations

A.1 Hermitian ploynomial

A.2 Sphere Harmonic Function