

Quantum Mechanics

Wang Yapeng

2025 年 9 月 19 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

preface	i
1 Fundamental Concepts	3
1.1 Bra , Ket & Operators	3
1.1.1 Inner Product & Outer Product	3
1.1.2 Hermitian Operators	4
1.1.3 Eigenvalues & Eigenstates	4
1.1.4 measurement	4
1.1.5 commutation of operators & uncertainty principle	4
1.2 Position & Momentum Operators	5
1.2.1 Representation in Position Space	5
1.2.2 Representation in Momentum Space	5
1.2.3 the translation operator	5
2 Quantum Dynamics	7
2.1 Time Evolution	7
2.2 Schrodinger Picture and Heisenberg Picture	7
2.3 partile in one-dimensional potential	7
2.3.1 free particle	8
2.3.2 infinite-deep potential well	8
2.3.3 finite potential well	9
2.3.4 potential barrier & tunneling effect	9
2.3.5 delta potential well & barrier	9
2.4 Simple Harmonic Oscillator	10
2.4.1 the solution in position presentation	10
2.4.2 solution in quantum number presentation	11
2.5 central field	12

2.5.1 Coulomb Field of Hydrogen Atom	13
A Mathematical Equations	17
A.1 Hermitian ploynomial	17
A.2 Sphere Harmonic Function	17
Glossary	19

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 \hat{A} 。算符的作用是将一个右矢映射到另一个右矢, 即 $\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle$ 。

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

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \phi | \psi \rangle \quad (1.1)$$

如果 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ ，则称 \hat{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 \hat{A} ，如果存在非零矢量 $|\psi\rangle$ 和标量 a ，使得

$$\hat{A} |\psi\rangle = a |\psi\rangle \quad (1.2)$$

则称 $|\psi\rangle$ 为 \hat{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 \hat{A} 时，系统的状态 $|\psi\rangle$ 会坍缩到 \hat{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

$$P(a) = |\langle a | \psi \rangle|^2 \quad (1.3)$$

测量后系统的状态变为 $|a\rangle$ 。

1.1.5 commutation of operators & uncertainty principle

两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 的对易子定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.4)$$

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

如果 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ ，则称 \hat{A} 和 \hat{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 \hat{A} 和 \hat{B} ，它们的测量结果的不确定

性满足以下关系：

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\overline{[\hat{A}, \hat{B}]}| \quad (1.5)$$

其中 ΔA 和 ΔB 分别表示测量结果的标准差， $\bar{\cdot}$ 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：

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle \quad (1.6)$$

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle \quad (1.7)$$

其中 $|x\rangle$ 和 $|p\rangle$ 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：

$$\langle x' | x \rangle = \delta(x' - x) \quad (1.8)$$

$$\langle p' | p \rangle = \delta(p' - p) \quad (1.9)$$

其内积为

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

进而可以得到位置和动量算符的对易关系：

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (1.11)$$

1.2.1 Representation in Position Space

1.2.2 Representation in Momentum Space

1.2.3 the translation operator

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

$$\mathcal{T}(a) |x\rangle = |x + a\rangle \quad (1.12)$$

Chapter 2

Quantum Dynamics

2.1 Time Evolution

量子态的时间演化由薛定谔方程描述：

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

其中 \hat{H} 是系统的哈密顿算符：

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

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 particle 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 $|E_i\rangle$,

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

因此有

$$\langle x | \hat{U}(t) | E_i \rangle = \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) \langle x | E_i \rangle. \quad (2.4)$$

可以在坐标表象进行定态求解。

$\forall |x\rangle$, 有

$$\langle x | \hat{H} | E_i \rangle = E_i \langle x | E_i \rangle \quad (2.5)$$

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

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} \quad (2.7)$$

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

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

2.3.2 infinite-deep potential well

对于一维的有限深方势阱 $V(x)$:

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

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

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

其边界条件为:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad (2.11)$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a) \quad (2.12)$$

$$\psi'_1(0) = \psi'_2(0) \quad (2.13)$$

$$\psi'_2(a) = \psi'_3(a) \quad (2.14)$$

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

$$V(x) = -V_0\delta(x), \quad (2.15)$$

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:

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

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

在 $x = 0$ 处进行势函数积分:

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

积分得:

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

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

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

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:

$$E = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}. \quad (2.21)$$

δ 势垒 与之相似, δ 势垒仅有散射态, 其解为:

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

2.4 Simple Harmonic Oscillator

对于一维简谐势场

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

2.4.1 the solution in position presentation

在坐标表象中, 定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi. \quad (2.24)$$

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

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

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

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2\psi. \quad (2.26)$$

其解 $\psi \sim e^{\pm\xi^2/2}$.

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

将 $H(x)$ 带入可以得到:

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

这个方法得到的解称为厄米多项式 (详见附录A.1), 其存在收敛解的条件为

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots. \quad (2.28)$$

带入原方程可得波函数的本征值为:

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

2.4.2 solution in quantum number presentation

简谐势场的薛定谔方程还可以写成以下形式：

$$\frac{1}{2m} (\hat{p}^2 + m^2 \omega^2 \hat{x}^2) \psi = E \psi \quad (2.30)$$

参考平方差公式，可以定义算符：

$$a_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m \omega}} (\mp i \hat{p} + m \omega \hat{x}). \quad (2.31)$$

但是 \hat{x} 与 \hat{p} 并不对易， a_{\pm} 同样不对易，不能简单套用平方差公式，需要进行检验：

$$\begin{aligned} a_- a_+ &= \frac{1}{2\hbar m \omega} \left[\hat{p}^2 + (m \omega \hat{x})^2 - i m \omega [\hat{x}, \hat{p}] \right] \\ &= \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

同理，有：

$$a_+ a_- = \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} - \frac{1}{2}. \quad (2.33)$$

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right). \quad (2.34)$$

可以得到这一对算符的对易关系：

$$[a_-, a_+] = 1. \quad (2.35)$$

容易证明，对于哈密顿量 \hat{H} 的本征态 ψ ， $a_+ \psi$ 也是 \hat{H} 的本征态：

Proof

对于 \hat{H} 和 a_+ ：

$$\begin{aligned} [\hat{H}, a_+] &= \hbar \omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) a_+ - a_+ \hbar \omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar \omega (a_+ a_- a_+ - a_+ a_+ a_-) \\ &= \hbar \omega a_+ [a_-, a_+] \\ &= \hbar \omega a_+. \end{aligned} \quad (2.36)$$

同理

$$[\hat{H}, a_-] = \hbar \omega a_-. \quad (2.37)$$

那么对于 \hat{H} 的本征态 ψ :

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.38)$$

有

$$\hat{H}a_+\psi = (E + \hbar\omega)a_+\psi. \quad (2.39)$$

$$\hat{H}a_-\psi = (E - \hbar\omega)a_-\psi. \quad (2.40)$$

但是谐振子的能量不可能为无限低, 因此存在一个能量的下界使得:

$$a_-\psi_0 = 0. \quad (2.41)$$

将方程展开为:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (i\hat{p} + m\omega\hat{x})\psi_0 &= 0 \\ (-\hbar\frac{\partial}{\partial x} + m\omega x)\psi_0(x) &= 0. \end{aligned} \quad (2.42)$$

可以解得:

$$\psi_0(x) = A \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \quad (2.43)$$

归一化为:

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right). \quad (2.44)$$

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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + (V(r) - E)\psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.45)$$

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:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} \quad (2.46)$$

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

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = \frac{u''(r)}{r}Y(\theta, \phi) + \frac{u(r)}{r^3} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] Y(\theta, \phi). \quad (2.47)$$

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

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \Lambda Y(\theta, \phi) \quad (2.48)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) - \frac{A\hbar^2}{2m} \frac{u(r)}{r^2} + (V(r) - E)u(r) = 0 \quad (2.49)$$

其中轴向部分的解为球谐函数(详见附录):

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.50)$$

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.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - ax) \psi(x) \quad (2.51)$$

2. 对于中心势场

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r \geq a. \end{cases} \quad (2.52)$$

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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) + (V(r) - E)u(r) = 0. \quad (2.53)$$

可以写成:

$$u''(r) - \alpha u(r) = 0, \quad \alpha = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E). \quad (2.54)$$

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

$$u_1(r) = A \sin \left(\sqrt{-\frac{2mV_0}{\hbar^2}} r \right), r < a. \quad (2.55)$$

对于 $r \geq a$, $\alpha = 0$, 其解为

$$u_2(r) = Br + C, r \geq a \quad (2.56)$$

边界条件为:

$$u_1(a) = u_2(a) \quad \rightarrow \quad A \sin \left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} a \right) = Ba + C \quad (2.57)$$

$$u_1'(a) = u_2'(a) \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} A \cos \left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} a \right) = B \quad (2.58)$$

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \frac{u_2(r)}{r} = 0 \quad \rightarrow \quad B = 0. \quad (2.59)$$

解得

$$A \sin \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \right] = C, \quad \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} a = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi. \quad (2.60)$$

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

术语表

右矢 在量子力学中，右矢 (ket) 是希尔伯特空间中的一个元素，通常表示为 $|\psi\rangle$ ，它描述了量子系统的状态。右矢可以与左矢 (bra) 结合形成内积，用于计算量子态之间的关系和测量结果。 . 3, 4

左矢 在量子力学中，左矢 (bra) 是希尔伯特空间中的一个元素，通常表示为 $\langle\psi|$ ，它是一个线性函数，可以作用于右矢 (ket) 以产生一个复数。左矢与右矢一起构成了内积的基础，用于描述量子态之间的关系和测量结果。 . 3, 4

希尔伯特空间 希尔伯特空间 (Hilbert Space) 是量子力学中用于描述量子态的数学结构。它是一个完备的内积空间，允许定义向量的长度和角度，从而可以进行正交化和归一化等操作。希尔伯特空间中的每个向量对应一个量子态，而线性算符则作用于这些向量以描述物理量的测量和系统的演化。 . 3

海森堡绘景 Heisenberg's Picture. 7

球谐函数 .. 13

算符 在量子力学中，算符 (operator) 是作用在希尔伯特空间中的线性映射，用于描述物理量的测量和量子态的演化。常见的算符包括位置算符、动量算符和哈密顿算符等。算符通常表示为大写字母，如 A 、 B 等，并且可以通过对易关系来描述它们之间的相互作用。 . 3

薛定谔绘景 Schrodinger's Picture. 7

量子力学 量子力学 (Quantum Mechanics) 是研究微观粒子行为和性质的物理学分支，是现代物理学体系的重要基石。 . 3

