Quantum Mechanics

Lime

2019 年 9 月 6 日

1 早期量子现象

1.1 光电效应

1.2 Compton 效应

1.3 氢原子光谱

1.4 Franck-Hertz 实验

1.5 Stem-Gerlach 实验

1.6 Wien 辐射定律

1.7 Rayleigh-Jeans 辐射定律

1.8 Planck 辐射定律

2 波粒二象性

2.1 De Broglie 波

De Broglie 假说: 和光子一样, 物质微粒也具有波动性.

2.2 de Broglie 关系

$$E = h\nu = \hbar\omega$$
$$p = \hbar k$$

2.3 Young 双缝实验

2.4 物质波的衍射

2.5 波函数

波函数 $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ 满足的条件:

1. 平方可积, 归一性条件
$$\int |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r = 1$$
2. 任意次可微

2.6 波函数的统计解释

2.7 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}, t) + V(\boldsymbol{r}, t)\psi(\boldsymbol{r}, t)$$

2.8 连续性方程

2.9 叠加原理

由于 Schrödinger 方程对 ψ 是线性的, 叠加原理成立, 再加上概率幅的解释, 就能给出波动型的结果.

2.10 自由粒子

若粒子在空间各点 $V = C$, 则粒子未受力的作用, 我们说它是自由的.

2.11 波包

2.12 自由波包的时间演化

3 力学量的表述

3.1 线性算符

线性算符 A 定义

$$\begin{cases} |\psi'\rangle = A|\psi\rangle \\ A[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle \end{cases}$$

3.2 厄密算符

厄密算符 $A^\dagger$ 定义:

$$|\psi'\rangle = A|\psi\rangle \iff \langle\psi| = \langle\psi|A^\dagger$$

推论:

1. 厄米算符 A 的本征值都是实数.
2. A 向左作用: 当 $\langle\varphi|$ 是 A 的本征矢, 对于任意 $|\psi\rangle$ 均有

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = \lambda_\psi\langle\psi|\varphi\rangle$$

3. 厄米算符两个互异本征值的本征矢互相正交.

$$\boxed{\begin{gathered} \langle\psi|A^\dagger|\varphi\rangle = \langle\varphi|A|\psi\rangle^* \\ \langle A\psi| = \langle\psi|A^\dagger \\ \langle A^\dagger\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|A\psi\rangle \\ (|u\rangle\langle v|)^\dagger = |v\rangle\langle u| \end{gathered}}$$

3.3 位置算符

3.4 动量算符

3.5 动能算符

3.6 角动量算符

3.7 哈密顿算符

3.8 量子力学中的基本对易关系

定义对易子:

$$[A, B] = AB - BA$$

3.9 正则量子化

3.10 Heisenberg 不确定性原理

3.11 能量-时间不确定性原理

3.12 位置算符、动量算符、角动量算符的本征值和本征函数

4 不含时标量势场中粒子的运动

4.1 空间变量与时间变量的分离

4.2 定态

4.3 定态的叠加

4.4 一维方势场

5 量子力学的数学工具

5.1 单粒子波函数空间

L^2 为所有平方可积函数的集合, 称由 L^2 中充分正规函数 (归一化, 可微等) 构成的波函数集合 (空间) 为 $\mathscr{F}$.

5.2 波函数空间的结构

$\mathscr{F}$ 是一个矢量空间.

5.3 标量积

定义内积

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^*(r)\psi(r)\,\mathrm{d}^3 r$$

内积与第二个因子线性, 与第一个因子反线性:

$$\begin{cases} (\varphi,\psi)=(\psi,\varphi)^* \\ (\varphi,\lambda_1\psi_1+\lambda_2\psi_2)=\lambda_1(\varphi,\psi_1)+\lambda_2(\varphi,\psi_2) \\ (\lambda_1\varphi_1+\lambda_2\varphi_2,\psi)=\lambda_1^*(\varphi_1,\psi)+\lambda_2^*(\varphi_2,\psi) \end{cases}$$

5.4 离散正交归一基底

正交归一基定义:
设可列函数集合 $\{u_i(r)\}\in\mathscr{F}$, 当

$$(u_i,u_j)=\delta_{ij}$$

且任意函数 $\psi(r)\in\mathscr{F}$ 可按 $u_i(r)$ 展开

$$\psi(r)=\sum c_i u_i(r),\quad c_i=(u_i,\psi)$$

则 $\{u_i(r)\}$ 是一个正交归一基.

5.5 态空间

5.6 Dirac 符号

5.7 左矢与右矢

5.8 表象的定义

5.9 正交归一关系

5.10 封闭性关系

$$\boxed{\begin{cases} P_{u_i}=\sum\limits_i |u_i\rangle\langle u_i| & =\mathbb{1} \\ P_{w_a}=\int |w_a\rangle\langle w_a|\,\mathrm{d}a & =\mathbb{1} \end{cases}}$$

其含义为将任意 $|\psi\rangle$ 向空间的基投影, 得到其自身.

5.11 左矢的表示

5.12 右矢的表示

5.13 算符的表示

5.14 表象变换

变换基 $|u_i\rangle \to |t_k\rangle$ 的变换矩阵为

$$S_{ik} = \langle u_i|t_k\rangle$$
$$(S^\dagger)_{ki} = (S_{ik})^*$$

5.15 右矢分量的变换

由右矢在旧基中的分量得到新基中的分量:

$$\langle t_k|\psi\rangle = \sum_i S^\dagger_{ki}\langle u_i|\psi\rangle$$

5.16 左矢分量的变换

由右矢在旧基中的分量得到新基中的分量:

$$\langle\psi|t_k\rangle = \sum_i \langle\psi|u_i\rangle S_{ik}$$

5.17 算符矩阵元的变换

$$\langle t_k|A|t_l\rangle = \sum_{i,j}\langle t_k|u_i\rangle\langle u_i|A|u_j\rangle\langle u_j|t_l\rangle$$

或写作

$$A_{kl} = \sum_{i,j} S^\dagger_{ki}A_{ij}S_{jl}$$

5.18 可观测量

可观察量用观察算符描述. 一个厄米算符 A 的互异本征值是正交的, 通过选择, 总可以让每一个相同本征值的子空间的各个本征矢也是正交的.
按定义, 如果本征矢的厄米算符 A 的正交归一系构成一个基, 则厄米算符 A 构成一个观察算符. 构成基可用封闭性关系式描述.

5.19 可观测量完全集

定理 I
如果两个算符 A 和 B 是对易的, 且 $|\psi\rangle$ 是 A 的一个本征矢, 则 $B|\psi\rangle$ 也是 A 的本征矢, 即 A 的本征子空间在 B 的作用下不变.

定理 II
如果两个观察算符 A, B 是对易的, 且 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ 是 A 的不同本征值的两个本征矢, 那么 $\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle = 0$.

定理 III(基本定理)
如果两个观察算符 A, B 是对易的, 则 A, B 的共同本征矢构成态空间的一个正交归一基.

ECOC
若 $A, B, \ldots$ 的共同本征矢构成一个正交归一基, 则 $A, B, \ldots$ 构成一个 ECOC. 此时, 1. $A, B, \ldots$ 是两两对易的. 2. 给出了全体 $A, B, \ldots$ 的本征值的一个数组, 便足以决定唯一的共同本征矢.
两个典型的 ECOC: $\{X, Y, Z\}$, $\{P_x, P_y, P_z\}$, $\{X, P_y, P_z\}$.

5.20 坐标 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 表象与动量 $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ 表象

引入两个特殊的基:

$$\xi_{\boldsymbol{r_0}}(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$$

$$v_{\boldsymbol{p_0}}(\boldsymbol{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}}$$

利用封闭性关系式, 可以计算得到

$$\langle\boldsymbol{r}_0|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r}_0)$$

$$\langle\boldsymbol{p}_0|\psi\rangle = \overline{\psi}(\boldsymbol{p}_0)$$

变换表象 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\} \to \{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ 需要用到下面的数:

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle^* = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}}$$

在 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 表象中,

$$\boxed{\boldsymbol{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla}$$

对两个表象的各个分量:

$$[X, P_x] = i\hbar$$

$$[X, Y] = 0$$

$$[P_x, P_y] = 0$$

右矢 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 是算符 X, Y, Z 的本征右矢, 对于动量同理.

5.21 Schwarz 不等式

对于态空间 $\mathscr{E}$ 中的任意右矢,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \text{实数} \geq 0$$

这可以导出施瓦兹不等式:

$$|\langle\psi_1|\psi_2\rangle|^2 \leq \langle\psi_1|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\psi_2\rangle$$

5.22 幺正算符

幺正算符的定义:

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbb{1}$$

和 U 相联系的幺正变换可以保持 $\mathscr{E}$ 空间中的内积不变. 即

$$\langle\widetilde{\psi}_1|\widetilde{\psi}_2\rangle = \langle\psi_1|U^\dagger U|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle$$

若 A 是厄米算符, 则 e^{iA} 是幺正算符.

两个幺正算符的乘积也是幺正的.

算符 U 为幺正的充分必要条件: U 将 $\mathscr{E}$ 中的正交归一基变为另一正交归一基.

幺正矩阵: 一列元素与另一列的对应元素的共轭复数的乘积之和为 0.

幺正算符的本征值模为 1, 且互异本征值的两个本征矢是正交的.

算符的幺正变换: 定义 A 的变换 $\widetilde{A}$ 是这样一个算符: 它在基 $\{|\widetilde{v}_i\rangle\}$ 的矩阵元与 A 在 $\{|v_i\rangle\}$ 的矩阵元对应. 即

$$\langle\widetilde{v}_i|\widetilde{A}|\widetilde{v}_j\rangle = \langle v_i|A|v_j\rangle$$

则

$$\begin{aligned}
\widetilde{A} &= UAU^\dagger \\
\left(\widetilde{A}\right)^\dagger &= \widetilde{A^\dagger} \\
\left(\widetilde{A}\right)^n &= \widetilde{A^n} \\
\widetilde{F}(A) &= F\left(\widetilde{A}\right)
\end{aligned}$$

5.23 宇称算符

宇称算符的定义:

$$\Pi|\boldsymbol{r}\rangle = |-\boldsymbol{r}\rangle$$

$$\langle\boldsymbol{r}|\Pi|\psi\rangle = \psi(-\boldsymbol{r})$$

宇称算符下描述的体系是关于原点与原体系对应的体系. 宇称算符是一个幺正算符

性质:

$$\Pi = \Pi^{-1} = \Pi^\dagger$$

Π 的本征值只能为 ± 1, 这两个本征值是简并的. 属于 1 的本征矢是偶性本征矢, 属于 -1 的本征矢是奇性本征矢.

利用算符

$$\begin{aligned}
P_+ &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \Pi) \\
P_- &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - \Pi)
\end{aligned}$$

可以将任意 $|\psi\rangle$ 分解为分别属于偶性 $(+)$ 和奇性 $(-)$ 的本征矢.

将任意算符做变换

$$\widetilde{B} = \Pi B \Pi$$

若 $\widetilde{B} = B$, 则 B 为偶算符, B_+ 与 Π 对易, 若 $\widetilde{B} = -B$, 则 B 为奇算符, B_- 与 Π 反对易.
奇偶算符的性质:
一个偶算符在宇称相反的矢量之间的矩阵元为零:$\langle\varphi|B_+|\psi\rangle = 0$.
一个奇算符在宇称相同的矢量之间的矩阵元为零:$\langle\varphi'|B_-|\psi'\rangle = 0$.
特别地, 当 $|\psi\rangle$ 具有确定的宇称, $\langle\psi|B_-|\psi\rangle = 0$.

例子:

1. $\boldsymbol{R}$ 是奇算符.
2. $\boldsymbol{P}$ 是奇算符.
3. Π 是偶算符.

5.24 张量积的定义与性质

5.25 直积空间中的本征值方程

6 量子力学的假设

6.1 体系状态的描述

第一个假定: 在确定的时刻 t_0, 一个物理体系的态由态空间 $\mathscr{E}$ 中一个特定的右矢来确定.

6.2 物理量的描述

第二个假定: 每一个可以测量的物理量 $\mathscr{A}$ 都可以用在 $\mathscr{E}$ 空间中起作用的一个算符 A 来描述, 这个算符是一个观察算符.

6.3 物理量的测量

第三个假定: 每次测量物理量 $\mathscr{A}$, 可能得到的结果只能是对应的观察算符 A 的本征值之一. 第四个假定

1. 非简并的离散谱的情况: 若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中, 则测量物理量 $\mathscr{A}$ 得到的结果为对应观察算符 A 的非简并本征值 a_n 的概率 $\mathscr{P}(a_n)$ 是:

$$\mathscr{P}(a_n) = |\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

2. 离散谱的情况: 若体系处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 中, 则测量物理量 $\mathscr{A}$ 得到的结果为对应观察算符 A 的本征值 a_n 的概率 $\mathscr{P}(a_n)$ 是:

$$\mathscr{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \left|\langle u_n^i|\psi\rangle\right|^2$$

3. 非简并连续谱的情况: 测量已处于已归一化的态 $|\psi\rangle$ 的物理量 $\mathscr{A}$ 时, 得到介于 α 和 $\alpha + \mathrm{d}\alpha$ 之间的结果的概率 $\mathrm{d}\mathscr{P}(\alpha)$ 是

$$\mathrm{d}\mathscr{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha|\psi\rangle|^2 \,\mathrm{d}\alpha$$

重要后果:

互为比例的两个态矢量表示同一个物理状态, 总的相位因子对于物理预言没有影响, 但展开式中各项系数的相对相位则是有影响的

第五个假定: 如果对于处在 $|\psi\rangle$ 态的体系测量物理量 $\mathscr{A}$ 得到的结果是 a_n, 则刚测量之后体系的态是 $|\psi\rangle$ 在属于 a_n 的本征子空间上的归一化投影 $\dfrac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$.

6.4 体系随时间的演化

第六个假定: 态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演变遵从 Schrödinger 方程.

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle$$

6.5 量子化规则

规则的陈述:
首先考虑处在标量势场中的一个无自旋粒子构成的体系, 这时, 我们有下述规则
与粒子位置 $\boldsymbol{r}(x, y, z)$ 相联系的是观察算符 $\boldsymbol{R}(X, Y, Z)$.

与粒子动量 $\boldsymbol{p}(p_x, p_y, p_z)$ 相联系的是观察算符 $\boldsymbol{P}(P_x, P_y, P_z)$.
任意一个物理量 $\mathscr{A}$ 都可以表示为 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ 的函数 $\mathscr{A}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. 要得到观察算符 A, 将 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ 替换为 $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{P}$ 即可:

$$A(t) = \mathscr{A}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$$

6.6 测量过程

6.7 给定态中可观测量的平均值

平均值的定义

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

在实际计算中通常要在一个确定的表象中计算, 例如:

$$\langle x \rangle_\psi = \langle \psi | X | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3 r \psi^*(r) x \psi(r)$$

6.8 方均根偏差

方均根偏差 ΔA 的定义是:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

可以得到不确定度关系式:

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

6.9 可观测量的相容性

考虑两个对易的观察算符 A, B, 存在一个由 A, B 的共同本征右矢构成的基 $|a_n, b_p, i\rangle$, 对于这样一个态, 测量 A 一定得到 a_n 而测量 B 一定得到 b_p, 像 A, B 这样可以同时完全确定的可观察量叫做相容的可观察量.
如果两个可观察量是相容的, 那么测量顺序是无关紧要的. 而两个不相容的可观察量是不能同时测量的, 且第二次测量会使第一次测量所得信息失去.

6.10 叠加原理

由于 Schrödinger 方程的解是线性齐次的, 因此它的解是可以线性叠加的.

6.11 概率守恒

1. 态矢量的模方保持为常数.
2. 局域守恒: 概率密度和概率流

6.12 概率幅与干涉效应

概率幅的概念

1. 量子理论中概率型预言均得自概率幅, 计算时要取它模的平方.
2. 在一个确定的实验中, 如果没有进行中间状态的测量, 那么我们绝不能根据中间测量可能得到的各种结果的概率, 而应根据它们的概率幅来分析问题.
3. 一个物理体系的态可以线性叠加, 这意味着一个概率幅往往表现为若干部分幅之和. 因而对应的概率等于若干项之和的模的平方, 而且那些部分幅是彼此相干的.

要计算一个末态的概率, 必须:

将对应同一末态的诸概率幅相加, 然后将对应于正交末态的诸概率相加.

6.13 密度算符

6.13.1 纯态

当体系的态是完全确定的, 这是我们说体系处于纯态, 此时用态矢量 $|\psi\rangle$ 或在态空间起作用的密度算符描述体系是完全等价的.
引入密度算符, 其定义是:

$$\rho(t) = |\psi\rangle\langle\psi|$$

在基 $|u\rangle$ 中, 密度算符是用一个矩阵描述的, 称为密度矩阵, 它的矩阵元是

$$\rho_{pn}(t) = c_n^*(t)c_p(t)$$

使用概率算符, 概率守恒变为

$$\mathrm{Tr}\rho(t) = 1$$

可观察量的平均值变为

$$\langle A\rangle(t)=\mathrm{Tr}\{A\rho(t)\}=\mathrm{Tr}\{\rho(t)A\}$$

Schrödinger 方程变为

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t)=[H(t),\rho(t)]$$

在纯态下, 描述同一物理状态的两个态矢量 $|\psi(t)\rangle, e^{i\theta}|\psi(t)\rangle$ 对应着同一个密度算符, 可以避免相位因子带来的麻烦, 且上面各式对密度算符是线性的. 最后, 列出密度算符的一些其他性质:

$$\rho^\dagger(t)=\rho(t)$$

$$\rho^2(t)=\rho(t)$$

$$\mathrm{Tr}\rho^2(t)=1$$

后面两式来源于 $\rho(t)$ 是投影算符这一事实, 这两式只在纯态成立.

6.13.2 统计混合态

密度算符的定义考虑这样一个体系, 与它有关的概率可以在满足概率和为一的条件下任意取值, 假设态矢量为 $|\psi\rangle$, 则概率为

$$\mathscr{P}_k(a_n)=\langle\psi_k|P_n|\psi\rangle$$

要得到所求的概率 $\mathscr{P}(a_n)$, 则要以 p_k 为权重去乘 $\mathscr{P}_k(a_n)$, 再对 k 相加

$$\mathscr{P}(a_n)=\sum_k p_k\mathscr{P}_k(a_n)$$

6.14 时间演化算符

6.15 Schrödinger、Heisenberg、相互作用图像

6.16 规范不变性

6.17 Schrödinger 方程的传播子

6.18 不稳定能级

6.19 寿命

6.20 任意形状势阱中粒子的束缚态

6.21 任意形状势阱或势垒中粒子的非束缚态

6.22 一维周期性结构中粒子的量子性质

7 自旋 1/2 与双能级体系

7.1 可观测量 Sz 与自旋态空间

7.2 其它自旋可观测量

7.3 各种自旋状态的实际制备

7.4 自旋测量

7.5 均匀磁场中自旋 1/2 的演化

7.6 耦合对双能级体系定态的影响

7.7 双能级体系在两个非扰动状态之间的振荡

7.8 Pauli 矩阵

7.9 矩阵的对角化

7.10 与双能级体系相联系的虚拟自旋 1/2

7.11 两个自旋 1/2 粒子的体系

7.12 自旋 1/2 密度矩阵

7.13 静磁场与旋转磁场中的自旋 1/2 粒子：磁共振

8 一维谐振子