# Chapter 4 Collections - 量子力学基本假设

2025 年 11 月 1 日

## 1 量子力学基本假设

### 1.1 假设1：波函数

**假设 1** (波函数). 一个量子力学体系的状态由一个称为波函数的函数 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, t)$ 完全描述。

**波函数的性质**（良好行为）：

- **单值性**：在任意点，$\Psi$ 只有一个值。
- **连续性**：$\Psi$ 及其一阶导数连续。
- **平方可积**：$\int |\Psi|^2 d\tau$ 必须有限。

**Born概率诠释**：

$$P(V) = \int_V |\Psi|^2 d\tau \tag{1}$$

表示在体积元 $V$ 内发现粒子的概率。

**归一化条件**：

$$\int_{\text{全空间}} |\Psi|^2 d\tau = 1 \tag{2}$$

### 1.2 假设2：算符

**假设 2** (算符). 每一个经典力学中的可观测量都对应量子力学中的一个线性、厄米算符。

**线性算符**：$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2$

**厄米算符**：$\int f^*(\hat{A} g) d\tau = \int (\hat{A} f)^* g d\tau$

关键点： 厄米算符的本征值必为实数，这保证了物理量的测量结果是实数。

常用算符

| 可观测量 | 经典量 | 量子算符 |
|---|---|---|
| 位置 | $x$ | $\hat{x} = x$ |
| 动量 | $p_x$ | $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ |
| 动能 | $T = \frac{p^2}{2m}$ | $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ |
| 势能 | $V(\vec{r})$ | $\hat{V}(\vec{r}) = V(\vec{r})$ |
| 总能量 | $H = T + V$ | $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ |
| 角动量 | $L_z = xp_y - yp_x$ | $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ |

### 1.3 假设3：本征值

**假设 3** (本征值). 对一个物理量进行测量，唯一可能得到的结果是其对应算符的本征值。

本征方程：

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n \tag{3}$$

- $a_n$：本征值（测量结果）
- $\psi_n$：本征函数（测量后体系所处的态）

**厄米算符本征函数性质**：

- 不同本征值对应的本征函数相互正交。
- 本征函数系构成一个完备集。

### 1.4 假设4：期望值

**假设 4** (期望值). 对于处于归一化态 $\Psi$ 的体系，物理量 $A$ 的多次测量平均值（期望值）为：

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau \tag{4}$$

如果 $\Psi$ 是 $\hat{A}$ 的本征函数，$\hat{A}\Psi = a\Psi$，则：

$$\langle A \rangle = a \int \Psi^* \Psi \, d\tau = a \tag{5}$$

此时测量结果是确定的。

例题：一维势箱中的动量期望值

对于一维势箱中的态 $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi x}{a})$：

**动量期望值**：

$$\begin{aligned}
\langle p_x \rangle &= \int_0^a \psi_n^* \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n dx \\
&= -\frac{2i\hbar}{a} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \\
&= 0
\end{aligned}$$

**动量平方期望值**：

$$\begin{aligned}
\langle p_x^2 \rangle &= \int_0^a \psi_n^* \left( -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_n dx \\
&= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2} \int_0^a \psi_n^* \psi_n dx = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}
\end{aligned}$$

### 1.5 假设5：时间演化

**假设 5** (时间演化). 体系的波函数 $\Psi$ 随时间的演化由含时薛定谔方程决定：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{6}$$

对于定态问题（$\hat{H}$ 不含时），解的形式为：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \tag{7}$$

其中 $\psi(\vec{r})$ 满足定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$。

### 1.6 假设6：全同粒子

**假设 6** (全同粒子). 由全同粒子组成的体系，其总波函数在交换任意两个粒子坐标时必须满足对称性要求。

- **费米子**（半整数自旋，如电子）：波函数是**反对称**的。

$$\Psi(\ldots, i, \ldots, j, \ldots) = -\Psi(\ldots, j, \ldots, i, \ldots) \tag{8}$$

- **玻色子**（整数自旋，如光子）：波函数是**对称**的。

关键点： Pauli不相容原理是反对称性假设的直接推论：如果两个电子处于完全相同的状态，则交换它们后波函数不变，但反对称性要求符号相反，唯一可能是波函数为零，即这种状态不存在。

## 2 算符的对易关系

### 2.1 对易子与不确定性

对易子定义：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{9}$$

- 若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$，则 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对应的物理量可以同时有确定值，称它们是**相容的**。
- 若 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$，则它们是**不相容的**，其测量值遵循不确定性原理。

**广义不确定性原理：**

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \tag{10}$$

### 2.2 基本对易关系

**正则对易关系：**

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{11}$$

**角动量对易关系：**

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad (\text{及循环置换}) \tag{12}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \tag{13}$$

推导：
证明 $[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2i\hbar\hat{p}_x$：
利用对易子恒等式 $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$：

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x^2] &= [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{p}_x + \hat{p}_x[\hat{x}, \hat{p}_x] \\ &= (i\hbar)\hat{p}_x + \hat{p}_x(i\hbar) \\ &= 2i\hbar\hat{p}_x\end{aligned}$$

例题：常用对易子计算
**示例1**：计算 $[\hat{x}, \hat{H}]$，其中 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})$

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{H}] &= [\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] + [\hat{x}, V(\hat{x})] \\ &= \frac{1}{2m}[\hat{x}, \hat{p}_x^2] + 0 \\ &= \frac{1}{2m} \cdot 2i\hbar\hat{p}_x = \frac{i\hbar\hat{p}_x}{m}\end{aligned}$$

**示例2**：计算 $[\hat{p}_x, \hat{x}^2]$

$$\begin{aligned}[\hat{p}_x, \hat{x}^2] &= [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{x} + \hat{x}[\hat{p}_x, \hat{x}] \\ &= (-i\hbar)\hat{x} + \hat{x}(-i\hbar) \\ &= -2i\hbar\hat{x}\end{aligned}$$

**规律**：$[\hat{x}, \hat{p}_x^n] = ni\hbar\hat{p}_x^{n-1}$，$[\hat{p}_x, \hat{x}^n] = -ni\hbar\hat{x}^{n-1}$

### 2.3 对易子的重要恒等式

关键点： **雅可比恒等式：**

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \tag{14}$$

**乘积对易式：**

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \tag{15}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \tag{16}$$

## 3 期望值的时间演化

### 3.1 海森堡运动方程

任意算符 $\hat{A}$ 的期望值随时间的变化率：

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \tag{17}$$

关键点： 如果算符 $\hat{A}$ 不显含时间且与哈密顿算符 $\hat{H}$ 对易，则 $\langle A \rangle$ 是守恒量。

### 3.2 埃伦费斯特定理

定理1：位置期望值的演化

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \tag{18}$$

**推导：**

$$\begin{aligned}\frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\right] \right\rangle \\ &= \frac{1}{2mi\hbar}\langle [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \rangle = \frac{1}{2mi\hbar}\langle 2i\hbar\hat{p}_x \rangle \\ &= \frac{\langle p_x \rangle}{m}\end{aligned}$$

定理2：动量期望值的演化

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \tag{19}$$

**推导：**

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{p}_x, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{p}_x, V(x)] \rangle$$

作用于波函数 $\psi$：

$$\begin{aligned}[\hat{p}_x, V]\psi &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(V\psi) - V(-i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial x}) \\ &= -i\hbar\left(\frac{\partial V}{\partial x}\psi + V\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) + i\hbar V\frac{\partial \psi}{\partial x} \\ &= -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}\psi\end{aligned}$$

所以 $[\hat{p}_x, V] = -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}$，代入即得证。

关键点： 埃伦费斯特定理表明，量子力学期望值的演化规律与经典力学方程形式上一致，是对应原理的体现。

## 4 态的叠加原理

### 4.1 展开定理

任何一个任意的、行为良好的函数（态）$\Psi$ 都可以展开为某个厄米算符 $\hat{A}$ 的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 的线性组合：

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{20}$$

展开系数的计算：

$$c_n = \int \psi_n^* \Psi \, d\tau \tag{21}$$

### 4.2 测量的概率

如果体系处于叠加态 $\Psi = \sum_n c_n \psi_n$，测量物理量 $A$：

- 测量结果必然是某个本征值 $a_k$。
- 测得 $a_k$ 的概率为 $|c_k|^2$。
- 测量后，体系的态**坍缩**到对应的本征态 $\psi_k$。

**关键点：** 归一化要求：$\sum_n |c_n|^2 = 1$

**例题：氢原子2p态的叠加**

考虑氢原子处于 $2p$ 态的线性叠加：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{211} + \psi_{210})$$

测量 $L_z$ 时：

- 得到 $+\hbar$ 的概率：$|\frac{1}{\sqrt{2}}|^2 = \frac{1}{2}$
- 得到 0 的概率：$|\frac{1}{\sqrt{2}}|^2 = \frac{1}{2}$

$L_z$ 期望值：

$$\langle L_z \rangle = \frac{1}{2}(+\hbar) + \frac{1}{2}(0) = \frac{\hbar}{2}$$

能量期望值（$E_{2p}$ 简并）：

$$\langle E \rangle = E_{2p}$$

是确定的，因为两态能量相同。

## 5 测量与波函数坍缩

### 5.1 测量过程

**测量前**：体系处于叠加态

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{22}$$

**测量**：得到某个本征值 $a_k$，概率为 $|c_k|^2$

**测量后**：波函数坍缩到

$$\Psi' = \psi_k \tag{23}$$

**关键点：** **量子测量的特点：**

1. 测量改变体系状态（非定域性）
2. 重复测量同一物理量立即得到相同结果
3. 测量不对易的物理量会破坏之前的测量结果

### 5.2 不确定性关系的推导

**推导：**

对于任意两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$：

定义偏差算符：$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$，$\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle$

利用柯西-施瓦茨不等式：

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq \left|\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle\right|^2$$

将 $\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle$ 分解为对称和反对称部分：

$$\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle = \frac{1}{2}\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle + \frac{1}{2}\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle$$

其中反对称部分：

$$\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle = \langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle$$

因此：

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|$$

对于位置和动量：$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$，得：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

## 6 常用公式速查

- 基本对易子：$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$，$[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$
- 不确定关系：$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$
- 角动量对易：$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$（循环）
- 海森堡方程：$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle$
- 埃伦费斯特定理：$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$，$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\langle\nabla V\rangle$
- 态叠加：$\Psi = \sum_n c_n \psi_n$，$\sum_n |c_n|^2 = 1$
- 期望值：$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n$
- 测量概率：$P(a_n) = |c_n|^2 = |\langle\psi_n|\Psi\rangle|^2$
- 对易子恒等式：$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$
- 雅可比恒等式：$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$