量子力学初步

李本佳

2022 年 11 月 1 日

目录

波函数

量子力学中，粒子的位置无法被严格确定，描述粒子使用的是粒子在空间的几率幅（波函数）

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2 \tag{1}$$

注意波函数是复数。

薛定谔方程

量子力学中，波函数就是粒子所处的状态，薛定谔方程可以告诉我们波函数随时间的演化，也就是粒子随时间的演化：

$$i\hbar\frac{d}{dt}\psi = H\psi \tag{2}$$

其中 H 是粒子的哈密顿量（能量）算符。对于含时的哈密顿量，$H = H(t)$，必须用求解上述方程，而对于不含时的哈密顿量，可以形式地求解：

$$d\psi = -\frac{iHdt}{\hbar}\psi \tag{3}$$

然后直接得到

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)\psi(0) \tag{4}$$

薛定谔方程

公式 4 中将算符放在了指数函数里面，这要如何理解呢？我们从线性代数的角度上思考一下（这里先混淆一下算符和矩阵的概念）。首先，哈密顿算符是厄米的（力学量算符的要求），$H = H^\dagger$，这样 H 就一定能被酉对角化，且本征值都是实数，也就是说，对于矩阵（算符）H，可以找到一组与时间无关的完备正交基，使得

$$H\psi_n = E_n\psi_n \tag{5}$$

正交完备的意思是，定义内积（在位置空间上）

$$(\psi_m, \psi_n) = \int_0^\infty \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx \tag{6}$$

那么

$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}, \text{和} \ \forall \ \Psi \ , \Psi = \sum_i c_i\psi_i \tag{7}$$

薛定谔方程

我们就可以把初始的波函数 $\psi(0)$ 在 ψ_n 这组基下展开：

$$\psi(0) = \sum_i c_i(0)\psi_i \tag{8}$$

$\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)$ 作用于 ψ_i 就相当于把里面的 H 替换为 E_i（线性代数中的矩阵函数），进而得到随时间演化的波函数

$$\psi(t) = \sum_i c_i(0)\exp\left(-\frac{iE_it}{\hbar}\right)\psi_i \tag{9}$$

定态薛定谔方程

求解一般演化的问题就完全变成了求解哈密顿量的本征方程的问题。

$$H\psi_n = E_n\psi_n \tag{10}$$

这就是定态薛定谔方程。

求解这个方程一般需要选择位置空间的波函数，将哈密顿量写成位置空间的算符的形式，然后使用数理方程技巧，就可以求得本征波函数 $\psi_n(x)$ 和本征能量 E_n。例如，对于一维粒子，假设势能分布为 $V(x)$，则需要求解的定态薛定谔方程形式为

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x))\psi = E\psi \tag{11}$$

求解时一般会发现，E，ψ 只能取离散值，记为 E_n，ψ_n。只要知道初态波函数，就可以在这组基下展开，然后写出随时间演化的波函数。

矩阵表示

上面的波函数基矢、内积、展开等概念已经让矩阵表示呼之欲出。选取哈密顿量的本征波函数作为基矢，定义波函数 ψ 的矩阵表示为

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{12}$$

这等价于

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n + \ldots \tag{13}$$

矩阵表示

两个波函数的内积也就自然变成了左边的波函数的向量的**共轭转置**乘右边的向量

$$(\psi_a, \psi_b) = \psi_a^\dagger \psi_b = c_{1a}^* c_{1b} + c_{2a}^* c_{2b} + \dots \tag{14}$$

力学量算符也可以类似的展开，只不过它们是矩阵。定义力学量算符 A 的第 i 行第 j 列的元素为

$$A_{ij} = \int \psi_i^* A \psi_j dx \tag{15}$$

这样，任意选取一组基，力学量算符总是可以在这组基下展开。

矩阵表示

力学量算符的矩阵表示有以下性质：

- 力学量算符的矩阵一定是厄米的，即 $A = A^\dagger$。
- 厄米性保证了力学量算符一定有一系列实本征值。
- 对任意力学量算符 A，如果将矩阵表示的基选取为 A 的本征态，那么 A 在这组基下的矩阵表示一定是对角阵，且对角元就是其相应的本征值。

以及测量假设：

- 如果对一个量子系统测量力学量 A，那么得到的结果一定是 A 的一个本征值，且测量后量子系统也会坍缩到该本征值对应的本征态。

矩阵表示

例如，对于哈密顿量 H，将基选为它的本征态波函数（完备正交基），它的矩阵中第 i 行第 j 列的元素为

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j dx = E_j \int \psi_i^* \psi_j dx = E_j \delta_{ij} \tag{16}$$

这意味着只有对角元上为非零元素，且 $H_{ii} = E_i$

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & & & & \\ & E_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & E_n & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \tag{17}$$

矩阵表示

有了矩阵表示，我们回看薛定谔方程，它只是一个列向量的运动方程

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & & & & \\ & E_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & E_n & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{18}$$

求解这个方程可简单多了。

小结：量子力学处理问题的一般方法

一般来说，使用量子力学处理问题有以下步骤：

- 找到哈密顿量 H 在位置空间下的算符形式，用数理方程的方法求解定态薛定谔方程，得到离散的本征能量 E_n 和本征波函数 ψ_n。
- 用求力学量算符矩阵元素的方法把力学量算符化成矩阵形式，把波函数也写成列向量形式。
- 求解矩阵形式的薛定谔方程，或用矩阵形式处理其他问题。

总之，量子力学与线性代数联系非常紧密，希望大家多多体会。

例子：DC-Stark 效应

考虑真空中的单个原子，它的核外电子的能级是分立的，仅考虑两个能级，定态波函数和能量为 ψ_1，E_1 和 ψ_2，E_2，这就是说，在 ψ_1，ψ_2 这组基下，哈密顿量的矩阵形式为

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & \\ & E_2 \end{pmatrix} \tag{19}$$

现在在空间中沿 z 正方向加入静电场，大小为 E，此时原子的哈密顿量应加入电子在静电场中的势能：$H = H_0 + eEz$。注意，此时 E 为一个数，而 z 是一个算符，因此可以把 z 在 ψ_1，ψ_2 基下的矩阵表示求出，这里直接给出结果。

$$z = \begin{pmatrix} 0 & D \\ D & 0 \end{pmatrix} \tag{20}$$

例子：DC-Stark 效应

这样，总哈密顿量在 ψ_1，ψ_2 基的矩阵表示为：

$$H = H_0 + eEz = \begin{pmatrix} E_1 & eED \\ eED & E_2 \end{pmatrix} \tag{21}$$

总哈密顿量不再是对角矩阵了。此时，如果开始时原子处在 ψ_1 态，那么根据薛定谔方程，它有一定概率跃迁到 ψ_2 态上。同时，总哈密顿量的本征态和本征能量也发生了变化，这就是 DC-Stark 效应。

这个例子中，我们没有用到任何复杂的数学，但已经能在一定程度上研究原子的能级和外电场的关系，希望大家通过这个例子体会到量子力学的优美，简洁和强大。

力学量算符的平均值

当对某一量子系统测量力学量算符 A 时，系统一定坍缩到 A 的某个本征态上，测量的结果为对应的本征值。

如果系统处于叠加态，以上文提到过的二能级原子为例，若系统处在 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ 态上（$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$，归一化条件），就有 $|c_1|^2$ 概率测出 E_1，$|c_2|^2$ 的概率测出 E_2，则测得能量的期望值为 $\langle H\rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$。

这也可以用矩阵表示给出，如果我们知道系统的状态 ψ 在某一组基下的列向量表示，也知道要测量的力学量算符 A 的矩阵表示，那么 A 的平均值为

$$\langle A\rangle = \psi^\dagger A\psi \tag{22}$$

把矩阵全部带入，上式右边就是一个 $1\times n$ 的向量乘 $n\times n$ 的矩阵乘 $n\times 1$ 的向量，结果是个数。

力学量算符的平均值

考虑与之前相同的原子，定态波函数分别为 ψ_1，ψ_2，对应能量分别为 E_1，E_2，求态 $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + i\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$ 在自由空间下的能量平均值和 z 算符的平均值。

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & \\ & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \tag{23}$$

$$\langle z \rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & D \\ D & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = 0 \tag{24}$$

其中要注意，对态的矩阵形式做的是共轭转置。

对易关系

考虑两个力学量算符 A，B，既然它们是矩阵，那么自然不一定满足交换律。定义对易运算

$$[A,B]=AB-BA \tag{25}$$

这表示的是 A，B 交换后相差多少。具体分为两种情况：
1. $AB-BA=0$，即 A 与 B 对易，此时有推论：存在一组波函数基 ψ_{ij}，使得 A 和 B 在这组基下被同时对角化，即

$$A\psi_{ij}=a_i\psi_{ij}, B\psi_{ij}=b_j\psi_{ij} \tag{26}$$

也就是说 A 和 B 可以被同时确定。
以氢原子波函数为例，氢原子波函数是哈密顿量算符 H，角动量平方算符 L^2 和 z 方向角动量算符 L_z 的共同本征态，所以有

$$H\psi_{nlm}=E_n\psi_{nlm}, L^2\psi_{nlm}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}, L_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm} \tag{27}$$

测不准原理

2. $AB-BA\neq 0$，此时可以证明 $AB-BA=iC$，$C=C^\dagger$。A 和 B 没有共同本征态，两者不能被同时确定，这就是测不准原理的来源。
对于不对易的算符 A 和 B，它们的不确定度的定义为

$$\Delta A=\sqrt{\langle A^2\rangle-\langle A\rangle^2},\quad \Delta B=\sqrt{\langle B^2\rangle-\langle B\rangle^2} \tag{28}$$

可以证明

$$\Delta A\Delta B\geq\frac{1}{2}\langle C\rangle \tag{29}$$

这是测不准原理的正规表述。
例如，根据位置和动量算符的关系 $[x,p]=i\hbar$，立即得到 $\Delta x\Delta p\geq\frac{\hbar}{2}$。

例子：一维无限深势阱

考虑一个处在一维无限深势阱的自由粒子的最低和第二低的能级，取空间长度为 1，波函数分别为

$$\psi_1(x) = \sqrt{2}\sin(\pi x), \psi_2(x) = \sqrt{2}\sin(2\pi x) \tag{30}$$

考虑态 $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + i\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$，可以求得

$$\langle x\rangle = \frac{1}{2}, \langle x^2\rangle = \frac{1}{3} - \frac{5}{16\pi^2} \tag{31}$$

$$\langle p\rangle = \frac{8\hbar}{3}, \langle p^2\rangle = \frac{5\pi^2\hbar^2}{2} \tag{32}$$

例子：一维无限深势阱

带入不确定度定义，得到

$$\Delta x = 0.2273, \Delta p = 4.1908\hbar \quad (33)$$

显然

$$\Delta x \Delta p = 0.9526\hbar > \frac{1}{2}\hbar \quad (34)$$

这说明一维无限深势阱符合测不准原理。
请大家务必注意，我们学了定态薛定谔方程之后，求得的是体系的严格解，这绝对不能与拿不确定性原理估算相混淆。