现代量子力学笔记

臧亦驰

目录

1 基础内容

1.1 基础概念

1.1.1 态与本征态

一个物理系统处在某一个态下，在狄拉克记号中用一个右矢 $|\alpha\rangle$ 表示。不同的右矢 (态) 的线性组合也是一个右矢 (态)。

一个可观测量在这个体系下，可以用一个算符表示，比如 A。算符从左侧作用于一个右矢上，得到的结果也是一个右矢，记为

$$A|\alpha\rangle = |\beta\rangle$$

通常来说，一个算符作用在一个右矢上不会得到这个右矢本身。但对于某些特定的右矢 $|a_i\rangle$，我们称之为 A 的本征右矢，可以得到

$$A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

常数 a_i 称为本征值，而 $|a_i\rangle$ 对应的态则称为本征态。

由某个可观测量算符的本征态作为基可以生成一个线性空间，其中的任一右矢可以写为

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i|a_i\rangle$$

且有

$$\sum_i |c_i|^2 = 1$$

线性分解的唯一性可以通过本征态的正交性得出。通常我们认为，一个右矢乘一个常数得到的结果对应于同一个态，换句话说，我们只关注右矢的“方向”。

1.1.2 左矢与内积

存在一个与右矢空间对偶的左矢空间，每一个右矢都在其中有一个对应的左矢，记为

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \langle\alpha|$$

同样，右矢的线性组合在左矢空间中也可以对应地写出

$$c_\alpha|\alpha\rangle + c_\eta|\beta\rangle \leftrightarrow c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta|$$

一个左矢左乘一个右矢称为左右矢的内积，得到的结果是一个复数，记为

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^*$$

内积的另一个重要性质是

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geqslant 0$$

这一点类似于正定矩阵的定义。

通过内积，还可以定义两个右矢 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 正交，写为

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

最后，我们定义 $|\alpha\rangle$ 的模为 $\sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}$。

1.1.3 算符

前文已经提到可观测量作为算符出现，这里我们指更一般的算符，不妨记为 X。除了前文提到的作用于右矢上，一个算符也可以从右边作用于左矢上，并且得到的结果也是一个左矢，我们有以下对偶关系

$$\langle\alpha| X^\dagger \leftrightarrow X |\alpha\rangle$$

式中 $X^\dagger$ 表示 X 的厄米共轭。如果一个算符的厄米共轭 $H^\dagger = H$，我们就称这个算符是厄米的；如果算符的厄米共轭 $H^\dagger = -H$，就称它为反厄米的。如果一个算符和它厄米共轭的乘积 $U^\dagger U = UU^\dagger = 1$，就称其为幺正的。

关于算符和左右矢的乘法有这样一个重要规律

$$\langle\beta|X|\alpha\rangle = \langle\alpha|X^\dagger|\beta\rangle^*$$

左矢右乘一个右矢也是有意义的运算，其结果也是一个算符，记为 $|\alpha\rangle\langle\beta|$。

1.1.4 矩阵表示

将一个右矢在某组本征态的基下展开，可以得到

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$$

由于本征态是一组正交归一的基，我们有

$$c_i = \langle a_i|\alpha\rangle$$

因而可以写出

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\alpha\rangle$$

于是我们定义如下算符为投影算符

$$\Lambda_i = |a_i\rangle\langle a_i|$$

可以得到

$$\sum_i \Lambda_i = 1$$

投影算符作用于一个右矢可以得到它在给定方向上的分量。

现在我们可以试着将投影算符作用于另一个算符上，得到

$$\begin{aligned} X &= \sum_i \sum_j \Lambda_i X \Lambda_j \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle\langle a_i|X|a_j\rangle\langle a_j| \end{aligned}$$

这启示我们可以用矩阵

$$X_{ij} = \langle a_i|X|a_j\rangle$$

来表示算符 X，这称为算符在这组基下的矩阵表示。用类似方法可以分别用行向量和列向量表示左矢和右矢。这样一来，左右矢和算符的乘法都可以表示为矩阵乘法。算符的厄米共轭在矩阵表示下表现为共轭转置。

1.1.5 测量

一个任意的态 $|\alpha\rangle$ 可以在算符 A 的本征态下展开，也即可以表示为本征态的线性叠加

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$$

当对 A 对应的可观测量进行测量时，系统会从这个任意的态转变为某个本征态

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{测量}} |a_i\rangle$$

而系统转到某个特定本征态的概率就是对应系数的模方

$$P_i = |\langle a_i|\alpha\rangle|^2$$

由此可以得出一个可观测量的期望值为

$$\langle A\rangle = \langle \alpha|A|\alpha\rangle$$

同时，更一般地来说，$\langle\beta|\alpha\rangle$ 被认为是 $|\beta\rangle$ 态转化为 $|\alpha\rangle$ 态的概率幅。

1.1.6 对易关系

定义对易子与反对易子如下

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

如果两个算符 A，B 的对易子为 0，我们就称它们是对易的。

可以证明，对于一组对易算符，如果 A 的本征值是非简并的，那么将 B 在 A 本征态下展开的矩阵 $\langle a_i|B|a_j\rangle$ 也是对角阵。换句话说，$|a_i\rangle$ 也是 B 的本征态

$$\begin{aligned} B|a_i\rangle &= \sum_k |a_k\rangle \langle a_k|B|a_k\rangle \langle a_k|a_i\rangle \\ &= (\langle a_i|B|a_i\rangle)|a_i\rangle = b_j|a_i\rangle \end{aligned}$$

这称为共同本征态，记作 $|a_i, b_j\rangle$，有时也通过共同指标记为 $|K_k\rangle$。对于非对易算符，则不存在这样的共同本征态。

非对易算符之间存在如下不确定关系

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geqslant \frac{1}{4}|\langle[A, B]\rangle|^2$$

1.1.7 基变换

通过幺正算符

$$U = \sum_k |b_k\rangle\langle a_k|$$

可以实现以下变换

$$|b_i\rangle = U|a_i\rangle$$

由此出发，可以将一个态在另一组基下展开

$$\langle b_j|\alpha\rangle = \sum_i \langle a_j|U^\dagger|a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle$$

同样，也可以将算符的矩阵表示从一组基变换到另一组基

$$\langle b_k|X|b_l\rangle = \sum_i \sum_j \langle a_k|U^\dagger|a_i\rangle \langle a_i|X|a_j\rangle \langle a_j|U|a_l\rangle$$

这实际上就是矩阵代数中的相似变换。注意到矩阵的迹 $\mathrm{Tr}(X)$ 在这一变换中保持不变。

现构造 A 的如下幺正变换 UAU^{-1}，我们称这个新算符和 A 互为等价幺正可观测量 (unitary equivalent observables)。其满足

$$(UAU^{-1})\,|b_i\rangle = a_i\,|b_i\rangle$$

换句话说，它拥有和 B 相同的本征态和对应 A 的本征值。因此我们知道，B 和 UAU^{-1} 可以同时被对角化。

1.1.8 连续谱

诸如动量、坐标等可观测量具有连续的本征值谱。为了解决这类问题，我们将原本的定义进行拓展。对于连续变量 ξ 和它的本征态，我们可以写出

$$\begin{aligned}
\xi\,|\xi_1\rangle &= \xi_1\,|\xi_1\rangle \\
\langle\xi_1|\xi_2\rangle &= \delta(\xi_2-\xi_1) \\
\int \mathrm{d}\xi_1\,\langle\xi_1|\xi_1\rangle &= 1 \\
|\alpha\rangle &= \int \mathrm{d}\xi_1\,|\xi_1\rangle\langle\xi_1|\alpha\rangle
\end{aligned}$$

如此等等。在将来的讨论中，如无特殊说明则不带下标的字母 ξ 表示算符，带下标的字母 ξ_1 表示 $\xi=\xi_1$ 的本征值或本征态。

对于连续变量的测量，无法像离散变量一样得到准确的值，只能将其限制在某一范围内。例如对于位置坐标 x

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x_2\,|x_2\rangle\langle x_2|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{测量}} \int_{x_1-\Delta/2}^{x_1+\Delta/2} \mathrm{d}x_2\,|x_2\rangle\langle x_2|\alpha\rangle$$

而相应的概率则为

$$|\langle x_1|\alpha\rangle|^2 \mathrm{d}x_1, \quad \mathrm{d}x_1 = \Delta$$

定义无穷小平移算符 $\mathscr{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)$，满足

$$\mathscr{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)\,|\boldsymbol{x}_1\rangle = |\boldsymbol{x}_1+\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\rangle$$

这一算符具有一系列性质，如幺正性。形如

$$\mathscr{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1) = 1 - i\boldsymbol{K}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1$$

的平移算符可以满足它的所有性质。其中 $\boldsymbol{K}$ 的分量是厄米算符。事实上，有

$$\boldsymbol{K} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}$$

关于无穷小平移算符的一些性质如下

$$
\begin{aligned}
[\boldsymbol{x}, \mathscr{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] &= \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \\
[\boldsymbol{p}, \mathscr{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] &= 0
\end{aligned}
$$

另外，对易子和经典泊松括号之间存在直接的关联

$$[\quad,\quad]_{\text{经典}} \to \frac{[\quad,\quad]}{i\hbar}$$

1.1.9 波函数

内积 $\langle x_1|\alpha\rangle$ 通常被称作波函数

$$\langle x_1|\alpha\rangle = \psi_\alpha(x_1)$$

利用波函数，内积可以写为

$$\langle \beta|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\xi_1 \psi_\beta^*(\xi_1)\psi_\alpha(\xi_1)$$

同理，可以写出动量空间的波函数

$$\langle p_1|\alpha\rangle = \phi_\alpha(p_1)$$

通过将 $\mathscr{T}(\Delta x_1)$ 在波函数形式下写出

$$
\begin{aligned}
\left(1 - \frac{ip\Delta x_1}{\hbar}\right)|\alpha\rangle &= \int \mathrm{d}x_1 \mathscr{T}(\Delta x_1)\,|x_1\rangle\,\langle x_1|\alpha\rangle \\
&= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1 + \Delta x_1\rangle\,\langle x_1|\alpha\rangle \\
&= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1\rangle\,\langle x_1 - \Delta x_1|\alpha\rangle \\
&= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1\rangle\left(\langle x_1|\alpha\rangle - \Delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\alpha\rangle\right)
\end{aligned}
$$

对比之下可以发现，动量算符在坐标表象下写为

$$\langle x_1|p|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\alpha\rangle$$

在波函数的形式下就可以写出

$$\langle \beta|p|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}x_1 \psi_\beta^*(x_1)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\right)\psi_\alpha(x_1)$$

为了在动量表象和坐标表象之间变换，我们需要求解 $\langle x_1|p_1\rangle$，这是坐标和动量本征值的函数。不难写出

$$\langle x_1|p|p_1\rangle = p_1\,\langle x_1|p_1\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|p_1\rangle$$

求解这个微分方程并利用归一化性质，可以得到

$$\langle x_1|p_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ip_1x_1}{\hbar}\right)$$

1.2 动力学

1.2.1 时间演化算符

考虑一个算符 $\mathscr{U}(t,t_0)$，将其作用在一个 t_0 时的态上来得到 t 时刻这个物理系统演化后的态

$$|\alpha,t_0;t\rangle = \mathscr{U}(t,t_0)\,|\alpha,t_0;t_0\rangle$$

类似平移算符，时间演化算符也必须满足包括幺正性在内的一些条件。于是类似地，对于无穷小时间演化，我们可以写出这样的满足要求的演化算符

$$\mathscr{U}(t_0+\mathrm{d}t,t_0) = 1 - i\Omega\mathrm{d}t$$

其中 Ω 是一个厄米算符。在和经典力学以及平移算符的类比之后，我们可以知道事实上

$$\Omega = \frac{H}{\hbar}$$

其中 H 是哈密顿算符。

1.2.2 薛定谔方程

通过把无穷小时间演化算符作用于另一个时间演化算符，我们可以得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathscr{U}(t,t_0) = H\mathscr{U}(t,t_0)$$

这是时间演化算符的薛定谔方程。

通过将这个方程的左右两边作用于 $|\alpha,t_0\rangle$ 并注意到这个态不是 t 的函数，可以得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\alpha,t_0;t\rangle = H\,|\alpha,t_0;t\rangle$$

对于时间演化算符薛定谔方程的解，有如下情形

- H 不含时。此时解为
$$\mathscr{U}(t,t_0) = \exp\left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar}\right]$$
- H 是 t 的函数，但不同时刻对应的 H 对易。此时解为
$$\mathscr{U}(t,t_0) = \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau H(\tau)\right]$$
- H 是 t 的函数，且 $H(t_i)$ 和 $H(t_j)$ 不对易。此时解称为戴森序列
$$\mathscr{U}(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^{n}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\prod_{i=2}^{n}\left[\int_{t_0}^{t_{i-1}}\mathrm{d}t_i\right]\prod_{j=1}^{n}H(t_j)$$

1.2.3 时间演化

不含时 H 对应的 $\mathscr{U}(t,0)$ 在 H 的本征态 (也被称为能量本征态) 的基下展开可以得到

$$\exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right)=\sum_j |a_j\rangle \exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)\langle a_j|$$

其中 E_j 表示 $|a_j\rangle$ 对应的能量本征值。将其作用在一个能量本征态上

$$|a_j;t\rangle=\mathscr{U}(t,0)\,|a_j\rangle=|a_j\rangle\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)$$

我们发现，能量本征态的时间演化结果还是一个能量本征态，只是增加了一项相位因子。这对于和 H 对易的可观测量来说同理 (因为它们有共同的本征态)。如果同时有多个可观测量和 H 对易，那么只需要将展开的基换成它们的共同本征态 $|K_j\rangle$ 就行。

现在考虑一个和 H 不对易的可观测量 B 与一个初态是能量本征态 $|a_j\rangle$ 的系统，可以算出 B 的期望值

$$\langle B\rangle=\langle a_j|\exp\left(\frac{iE_jt}{\hbar}\right)B\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)|a_j\rangle=\langle a_j|B|a_j\rangle$$

这是不随时间变化的，因此能量本征态也被称为静止态。而对于一个一般的态，则有

$$\langle B\rangle=\sum_j\sum_k c_j^*c_k\,\langle a_j|B|a_k\rangle\exp\left[\frac{-i(E_k-E_j)t}{\hbar}\right]$$

1.2.4 时间-能量不确定关系

为了研究一个态时间演化前后的相似程度，我们定义关联振幅为

$$C(t)=\langle\alpha|\alpha;t\rangle=\langle\alpha|\mathscr{U}(t,0)|\alpha\rangle$$

$C(t)$ 的模可以用于描述时间演化前后两个态的相似程度。对于一个一般的态，我们有

$$\begin{aligned}C(t)&=\sum_j\sum_k c_j^*c_k\,\langle a_j|\exp\left(\frac{-iE_kt}{\hbar}\right)|a_k\rangle\\&=\sum_j|c_j|^2\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)\end{aligned}$$

考虑有大量能量本征态的系统，其中能量本征值可以被视作半连续谱。此时求和转变为积分

$$C(t)=\int \mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

其中 $\rho(E)$ 是本征态密度，$g(E)$ 是系数。

对于真实物理情景，$|g(E)|^2\rho(E)$ 通常在 $E=E_0$ 附近取到峰值，且具有宽度 ΔE。将上述积分写为

$$C(t)=\exp\left(\frac{-iE_0t}{\hbar}\right)\int\mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\exp\left[\frac{-i(E-E_0)t}{\hbar}\right]$$

我们会发现当 $|E-E_0|\sim\hbar/t$ 对应的能隙远小于 ΔE 时，积分由于振荡就不再对 $C(t)$ 有贡献。对应的特征时间为

$$t\sim\frac{\hbar}{\Delta E}$$

我们通常把这种关系描述为时间-能量不确定关系

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar$$

但是注意到这与不对易可观测量导致的不确定关系有很大的区别。