# 现代量子力学笔记

臧亦驰

# 目录

# 1 量子力学

## 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，我们称之为转变振幅(transition amplitude)。

### 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$\xi$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$\xi$表示算符，带下标的字母$\xi_1$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$\mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)$，满足

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

这一算符具有一系列性质，如幺正性。形如

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

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

$$[\boldsymbol{x}, \mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] = \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1$$
$$[\boldsymbol{p}, \mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] = 0$$

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$\mathcal{T}(\Delta x_1)$在波函数形式下写出

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

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$\mathcal{U}(t,t_0)$，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

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

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

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

其中$\Omega$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

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

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

### 1.2.3 时间演化

不含时$H$对应的$\mathcal{U}(t,0)$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

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

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(correlation amplitude)为

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

$C(t)$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$\Delta E$。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$\Delta E$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。

**关于薛定谔图像和海森堡图像区别的一点讨论**

一个幺正变换可以被认为是作用在态上

$$|\alpha\rangle \to U|\alpha\rangle$$

也可以被认为是作用在算符上

$$X \to U^\dagger X U$$

这两种作用方式对于内积$\langle\beta|\alpha\rangle$和$\langle\beta|X|\alpha\rangle$是等价的。它们分别称为薛定谔图像和海森堡图像。

考虑这样一种情况，$A^{(S)}$不随时间变化，此时在海森堡图像中

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}A^{(H)}}{\mathrm{d}t} =&\frac{\partial\mathcal{U}^\dagger}{\partial t}A^{(S)}\mathcal{U}+\mathcal{U}^\dagger A^{(S)}\frac{\partial\mathcal{U}}{\partial t}\\ =&\frac{1}{i\hbar}[A^{(H)},H]\end{aligned}$$

这被称为海森堡运动方程。其中用到了$H$与$\mathcal{U}$对易的性质

$$\mathcal{U}^\dagger H\mathcal{U}=H$$

从这个方程和经典力学的对比我们也可以再一次看出对易子和泊松括号之间的关系。

虽然一般的态在海森堡图像中不变而在薛定谔图像中变化，但基矢在薛定谔图像中必须保持不变，相反在海森堡图像中，基矢则会随时间变化

$$|a_j,t\rangle_H=\mathcal{U}^\dagger|a_j\rangle$$

由于这里出现的是$\mathcal{U}^\dagger$，所以事实上海森堡图像中的基矢满足反号的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|a_j,t\rangle_H=-H|a_j,t\rangle_H$$

最后，我们指出一个有用的引理：Baker-Hausdorff 引理。它表明对于一个厄米算符$G$和一个实参量$\lambda$，有

$$\begin{aligned}\exp(iG\lambda)A\exp(-iG\lambda) =&A+i\lambda[G,A]+\frac{i^2\lambda^2}{2!}[G,[G,A]]\\ &+\cdots+\frac{i^n\lambda^n}{n!}[G,[G,\cdots[G,A]]\cdots]+\cdots\end{aligned}$$

### 1.2.5 谐振子

谐振子是量子力学中的一个基本模型。它的哈密顿算符给出如下

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2}$$

为了研究，我们定义两个非厄米算符，分别是产生算符和湮灭算符

$$\begin{aligned}a^\dagger&=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x-\frac{ip}{m\omega}\right)\\ a&=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x+\frac{ip}{m\omega}\right)\end{aligned}$$

它们的对易子是单位算符1。接下来我们定义数字算符(number operator)

$$N = a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

其本征值和本征态为

$$N|n\rangle = n|n\rangle$$

可以证明$n$必须是一个非负整数。同时有

$$H|n\rangle = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle$$

我们还可以得到

$$\begin{aligned} Na^\dagger|n\rangle &= (n+1)a^\dagger|n\rangle \\ Na|n\rangle &= (n-1)a|n\rangle \end{aligned}$$

这表明$a^\dagger|n\rangle$和$a|n\rangle$也是$N$的本征态，并且它们本征值的量子数分别增加和减少了1，这也就是产生算符和湮灭算符的名字所暗示的。事实上

$$\begin{aligned} a^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \end{aligned}$$

从以上内容出发可以得到能量本征值，能量本征函数，本征态的不确定性关系等结果，在此不加推导地给出

$$\begin{aligned} &E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega \\ &\langle x_1|n\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}x_0^{n+1/2}}\left(x_1 - x_0^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_1}\right)^n \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1}{x_0}\right)^2\right], \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ &\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle = (n+\frac{1}{2})^2\hbar^2 \end{aligned}$$

最后，通过海森堡的运动方程我们可以写出

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} &= -i\omega a \\ \frac{\mathrm{d}a^\dagger}{\mathrm{d}t} &= i\omega a^\dagger \end{aligned}$$

从中可以解出谐振子的时间演化。

### 1.2.6 薛定谔波动方程

我们研究含时波函数满足的方程。作为最简单的情况，有哈密顿算符

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{x})$$

其中$V(\boldsymbol{x})$是一个厄米算符，并且它是局域的。这意味着在$\boldsymbol{x}$表象下它写为

$$\langle\boldsymbol{x}_2|V(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}_1\rangle = V(\boldsymbol{x}_1)\delta^3(\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2)$$

将来还可能研究$V$作为时间的函数，非局域的$V$以及$V$作为动量算符的函数等情况。对于目前的情况，我们可以把薛定谔方程写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\langle\boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle+V(\boldsymbol{x}_1)\langle\boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle$$

这就是含时的薛定谔波动方程。

根据前文推导的本征态随时间的演化就相当于乘一个相位算符，因而可以写出能量本征态所满足的方程。首先我们将其写为

$$\langle\boldsymbol{x}_1|a_j,t\rangle=\langle\boldsymbol{x}_1|a_j\rangle\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)$$

带入薛定谔方程后即可得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\langle\boldsymbol{x}_1|a_j\rangle+V(\boldsymbol{x}_1)\langle\boldsymbol{x}_1|a_j\rangle=E_j\langle\boldsymbol{x}_1|a_j\rangle$$

这被称为不含时的薛定谔波动方程。

#### 对波函数的解读

依据概率诠释，我们定义概率密度

$$\rho(\boldsymbol{x}_1,t)=|\psi(\boldsymbol{x}_1,t)|^2=|\langle\boldsymbol{x}_1|\psi,t\rangle|^2$$

和概率流

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}_1,t)=&\frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\\=&\frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi)\end{aligned}$$

从不含时薛定谔方程中我们可以推出连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0$$

在得到这一结果的过程中用到了$V$的厄米性(即势能为实数)。在这之中$\boldsymbol{j}$通常被认为和动量相关。

如果我们将波函数写成如下形式

$$\psi(\boldsymbol{x}_1,t)=\sqrt{\rho(\boldsymbol{x}_1,t)}\exp\left[\frac{iS(\boldsymbol{x}_1,t)}{\hbar}\right]$$

那么我们可以写出概率流的表达式

$$\boldsymbol{j}=\frac{\rho\nabla S}{m}$$

举例来说，对于平面波解，相位的梯度

$$\nabla S=\boldsymbol{p}_1$$

通过和经典力学类比，我们知道了$S$实际上就是作用量函数。

### 1.2.7 薛定谔方程的几个基本解

本节讨论几个给定模型的薛定谔方程的解。本节中将省略用于代表本征值的下标。

**自由粒子** 三维自由粒子能量本征波函数所满足的薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi_E(\boldsymbol{x}) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_E(\boldsymbol{x})$$

通过基本的分离变量法可以解出

$$\psi_E(\boldsymbol{x}) = Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}, \quad \boldsymbol{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

为了求出常数$C$我们采用箱归一化，设粒子在三个方向上均具有边长为$L$的周期边界条件，此时有$k_jL = 2\pi n_j$，于是可以解出$C = 1/L^{3/2}$。此时能量本征值为

$$E = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

将$L$取至$\infty$的过程我们在统计力学中做过，不再给出。

**谐振子** 对于一个谐振子的能量本征波函数满足如下薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_E(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi_E(x) = E\psi_E(x)$$

通过变量代换$y = x\sqrt{m\omega/\hbar}$和$\epsilon = 2E/\hbar\omega$，我们使得方程无量纲化

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2}\psi(y) + (\epsilon - y^2)\psi(y) = 0$$

通过对无穷远处情况的分析启发我们做变量代换

$$\psi(y) = h(y)e^{-y^2/2}$$

则得到方程

$$\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}y^2} - 2y\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}y} + (\epsilon - 1)h = 0$$

传统方法是用级数法求解并使得级数截断于多项式，实际上也可以通过厄米特多项式的性质推导得出。这里只给出结果

$$\psi_n(x) = c_nH_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)e^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

其中$n = \epsilon - 1$，厄米特多项式则由生成函数给出

$$g(x,t) = e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=1}^{\infty}H_n(x)\frac{t^n}{n!}$$

**线性势** 一个线性势的能量本征波函数满足的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_E(x)}{\mathrm{d}x^2} + k|x|\psi_E(x) = E\psi_E(x)$$

同样通过变量代换$y = x(mk/\hbar^2)^{1/3}$和$\epsilon = E(m/\hbar^2k^2)^{1/3}$将方程无量纲化，同时只考虑$x > 0$的区域，得到

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}y^2} - 2(y - \epsilon)\psi_E = 0$$

如果再做变换$z=2^{1/3}(y-\epsilon)$，则得到的方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}z^2}-z\psi_E=0$$

称为艾里方程，它的解是艾里函数$\mathrm{Ai}(z)$。由于只取了$x>0$的区域，在延拓回去的时候需要使得函数值或导函数值为0，于是通过$\mathrm{Ai}(z)$和$\mathrm{Ai}'(z)$的零点可以确定本征能量。

线性势对于夸克-反夸克束缚系统，称为夸克偶素(quarkonium)的研究有很大帮助。

**WKB近似法** 一维的能量本征波函数满足的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar}(E-V(x))\psi_E=0$$

设

$$k(x)=\begin{cases}\left[\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\right]^{1/2}, & E>V(x)\\ -i\left[\dfrac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)\right]^{1/2}, & E<V(x)\end{cases}$$

这么一来方程化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}x^2}+k^2(x)\psi_E=0$$

如果$k$为一常数，则方程的解就是指数函数$\psi_E\propto\exp(\pm ikx)$。这启发我们设解的形式为

$$\psi_E(x)=\exp[iW(x)/\hbar]$$

于是得到方程

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}^2W}{\mathrm{d}x^2}-\left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}x}\right)^2+\hbar^2k^2(x)=0$$

假设$V$是一个较为平坦的势，可以做适当的近似。经过迭代可以解出，一阶近似下

$$W(x)\approx\pm\hbar\int^x\mathrm{d}\xi k(\xi)+\frac{i}{2}\hbar\ln k(x)$$

于是

$$\psi_E(x)\approx\frac{1}{k^{1/2}(x)}\exp\left[\pm i\int^x\mathrm{d}\xi k(\xi)\right]$$

最后一步就是在$E=V(x)$的转折点处选择正确的正负号。

### 1.2.8 传播子

对于不含时哈密顿量的时间演化问题，我们可以看做是一个积分算符作用于初态上

$$\psi(\boldsymbol{x}_2,t)=\int\mathrm{d}^3x_1K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)\psi(\boldsymbol{x}_1,t_0)$$

其中的积分核被称为波动力学中的传播子

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=\sum_a\langle\boldsymbol{x}_2|a\rangle\langle a|\boldsymbol{x}_1\rangle\exp\left[\frac{-iE_a(t-t_0)}{\hbar}\right]$$

它也可以换一种形式写为

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=\langle\boldsymbol{x}_2|\exp\left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar}\right]|\boldsymbol{x}_1\rangle$$

为了求解一个一般的波函数，我们需要把$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)$作用于初始波函数，然后对全空间$\boldsymbol{x}_1$积分，以此把来自不同位置的贡献累加起来。从此可以看出，传播子就是含时波动方程的格林函数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V(\boldsymbol{x}_2)-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=-i\hbar\delta^3(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1)\delta(t-t_0)$$

其中边界条件是

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=0,\quad t<t_0$$

举例来说，可以借助动量算符计算一维自由粒子的传播子为

$$K(x_2,t;x_1,t_0)=\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_0)}}\exp\left[\frac{im(x_2-x_1)^2}{2\hbar(t-t_0)}\right]$$

### 1.2.9 费曼路径积分

在海森堡图景下，传播子可以写为

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=\langle\boldsymbol{x}_2,t|\boldsymbol{x}_1,t_0\rangle$$

这是粒子从$(\boldsymbol{x}_1,t_0)$到$(\boldsymbol{x}_2,t)$的振幅，也被称为跃迁振幅。

由于跃迁振幅具有结合性，我们可以得到(对于一维情况)

$$\langle x_n,t_n|x_1,t_1\rangle=\int\mathrm{d}x_{n-1}\cdots\int\mathrm{d}x_1\,\langle x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1}\rangle\cdots\langle x_2,t_2|x_1,t_1\rangle$$

费曼路径积分的想法认为，跃迁振幅可以表示为

$$\langle x_n,t_n|x_1,t_1\rangle\sim\sum_{\text{所有可能路径}}\exp\left[i\int_{t_1}^{t_n}\frac{\mathrm{d}tL_{\text{经典}}(x,\dot{x})}{\hbar}\right]$$

准确来说，写出

$$\langle x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1}\rangle=\frac{1}{w(\Delta t)}\exp\left[i\int_{t_{n-1}}^{t_n}\frac{\mathrm{d}tL_{\text{经典}}(x,\dot{x})}{\hbar}\right]$$

其中我们引入了一个权重，并假设它只与$\Delta t$有关。因此可以通过自由粒子的情况求出

$$\frac{1}{w(\Delta t)}=\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}}$$

由此，最后可以得到

$$\langle x_n,t_n|x_1,t_1\rangle=\int_{x_1}^{x_n}\mathcal{D}[x(t)]\exp\left[i\int_{t_1}^{t_n}\frac{\mathrm{d}tL_{\text{经典}}(x,\dot{x})}{\hbar}\right]$$

这被称为费曼路径积分。其中记积分算符

$$\int_{x_1}^{x_n}\mathcal{D}[x(t)]=\lim_{N\to\infty}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}\right)^{(n-1)/2}\int\mathrm{d}x_{n-1}\cdots\int\mathrm{d}x_2$$

注意到在经典($\hbar\to 0$)极限下，所有不满足作用量变分为0的路径都会由于相位差的巨大振荡而被抵消，因此只有满足经典最小作用量原理的路径才会给出最大的贡献。

## 1.3 混合系综

### 1.3.1 混合系综与密度算符

在处理一个物理系综时，我们可能会遇到其中的粒子处于不同量子态的情况。例如一个系综中可能有30%的粒子处于自旋向$z+$方向的态，而剩下70%的粒子处于自旋向$x-$的态。

对于这样的一个系综，我们在上面测量可观测量$A$，得到的平均测量值为

$$[A]=\sum_i w_i \langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle$$

其中权重项$w_i$表示系综中对应的态的占比(出现概率)。为了描述这样的一个系综，我们定义密度算符

$$\rho=\sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$$

这描述一个系综的性质，不依赖于具体可观测量$A$。我们可以很容易把观测平均值重新写为

$$\begin{aligned}[A]=&\sum_i\sum_j \langle b_j|\rho|b_i\rangle\langle b_i|A|b_j\rangle\\ =&\mathrm{Tr}(\rho A)\end{aligned}$$

由于迹不依赖于基的选择，我们可以选择任意方便的基进行计算。注意到密度算符是厄米的且(迹)归一的。另外，一个混合系综可以以不同的方式分解为纯系综。

一个纯系综的密度算符可以简单地写为

$$\rho=|\alpha^{(n)}\rangle\langle\alpha^{(n)}|$$

显然这是等幂的，即

$$\rho^2=\rho$$

于是对于纯系综，有

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

可以证明，这是一个极大值；对于混合系综，$\mathrm{Tr}(\rho^2)$的值是一个小于1的正数。

### 1.3.2 系综时间演化

假设系综不受扰动，那么$w_i$将不随时间变化。于是密度算符的时间演化实际上就是态的时间演化。从薛定谔方程出发，我们可以得到

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=-[\rho,H]$$

注意到，虽然这个方程形式上很像一个负号相反的海森堡运动方程，但这实际上来自于态的时间演化。

另外，这个方程可以看作经典力学中的刘维尔定理

$$\frac{\partial\rho_{\text{经典}}}{\partial t}=-[\rho_{\text{经典}},H]_{\text{经典}}$$

的量子对应。

## 1.4 角动量理论

### 1.4.1 转动与角动量

回忆之前对于无穷小算符的讨论，我们可以知道无穷小算符可以用一个厄米算符$G$写成

$$U_\epsilon = 1 - iG\epsilon$$

我们知道，角动量是转动的生成元，因此我们得出绕某个轴的无穷小转动算符为

$$\mathcal{R}_k(\mathrm{d}\phi) = 1 - i\frac{J_k}{\hbar}\mathrm{d}\phi$$

注意到角动量算符并没有被定义为$\boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p}$，这是因为更一般的角动量(如自旋角动量)也适用同样的角动量算符，但它和$x$，$p$无关。

通过连续作用无穷小转动算符，同样也可以得到有限转动的形式

$$\mathcal{R}_k(\phi) = \exp\left(\frac{-iJ_k\phi}{\hbar}\right)$$

现在我们假设对于每个表示三维转动的正交矩阵$R$，都有一个对应的转动算符$\mathcal{R}(R)$，并且假设它们满足相同的群性质，则根据无穷小转动中$R$的对易关系，可以推导出角动量算符的对易关系

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k$$

现在我们来看一个1/2自旋的有趣结论。容易验证，自旋算符

$$\begin{aligned}
S_x &= \frac{\hbar}{2}(|z_+\rangle\langle z_-| + |z_-\rangle\langle z_+|)\\
S_y &= \frac{i\hbar}{2}(-|z_+\rangle\langle z_-| + |z_-\rangle\langle z_+|)\\
S_z &= \frac{\hbar}{2}(|z_+\rangle\langle z_+| - |z_-\rangle\langle z_-|)
\end{aligned}$$

满足角动量对易关系。由此可以生成一个$z$方向的转动算符

$$\mathcal{D}_z(\phi) = \exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right)$$

将它作用于一个一般的态上

$$|\alpha\rangle = |z_+\rangle\langle z_+|\alpha\rangle + |z_-\rangle\langle z_-|\alpha\rangle$$

可以得到

$$\exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right)|\alpha\rangle = e^{-i\phi/2}|z_+\rangle\langle z_+|\alpha\rangle + e^{i\phi/2}|z_-\rangle\langle z_-|\alpha\rangle$$

这里的$\phi/2$会带来一个有趣的结果，即转动一周$2\pi$后得到的态和原来的态之间相差一个负号，只有转动$4\pi$才会恢复原来的态。

### 1.4.2 $SO(3)$与$SO(2)$

在三维实空间的旋转可以由一个$3 \times 3$的行列式为1的正交矩阵描述，这些矩阵构成一个$SO(3)$群，即三维特殊正交群。注意到这里是$SO(3)$而非$O(3)$，这是因为我们只包括了旋转操作而没有考虑反演等操作。

另一方面，对于自旋算符，可以将其在$\{|z_\pm\rangle\}$这组基下表示为$2\times2$矩阵。举例来说，三个方向的自旋算符可以对应于三个泡利矩阵

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_2=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad \sigma_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

通过它们组合而成的一般转动算符同样也可以表示为一个$2\times2$行列式为1的幺正矩阵。其一般形式为

$$U(a,b)=\begin{pmatrix}a&b\\-b^*&a^*\end{pmatrix}$$

这些矩阵构成一个$SU(2)$群。

注意到虽然$SO(3)$和$SO(2)$的群元都被用于表示转动，但这两个群并不同构，由于之前提到的1/2自旋粒子的神奇性质，$2\pi$和$4\pi$的转动在$SO(3)$群中对应同一个元素，而在$SU(2)$群中他们对应的元素相差一个负号。准确地说，这两个群是局域同构的。