量子力学

基础教程

Fundamentals of Quantum Mechanics

王向斌　沈艺鑫　于云龙　秦季茜　徐海
著

清華大學出版社
北　京

内 容 简 介

本书可作为大学物理专业和其他有关专业的本科生量子力学基础课教材使用。全书包含物质波、两态系统、两粒子态与量子纠缠、更多的本征值与本征态问题、原子中的电子、固体中的电子、密度矩阵及量子计算简介等 8 章内容。本书力求以最快的节奏和最有效的方式聚焦主要内容，特别注重量子力学基本原理、基本计算规则及应用，并配以高质量的例题和习题，利用“笔记”方式对重点难点内容进一步拓展讨论。这将特别有助于初学者实现高效率、有深度的学习。

本书不仅可作为大学本科教材使用，也可作为研究生和科研人员的参考书使用。

图书在版编目（CIP）数据

量子力学基础教程 / 王向斌等著.—北京：清华大学出版社，2023.10
ISBN 978-7-302-64666-2

Ⅰ. ①量… Ⅱ. ①王… Ⅲ. ①量子力学-教材 Ⅳ. ①O413.1

中国国家版本馆 CIP 数据核字（2023）第 182374 号

责任编辑： 戚 亚
封面设计： 北京汉风唐韵文化发展有限公司
责任校对： 赵丽敏
责任印制： 杨 艳

出版发行： 清华大学出版社
网 址： http://www.tup.com.cn, http://www.wqbook.com
地 址： 北京清华大学学研大厦 A 座 **邮 编：** 100084
社 总 机： 010-83470000 **邮 购：** 010-62786544
投稿与读者服务： 010-62776969，c-service@tup.tsinghua.edu.cn
质量反馈： 010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn
印 装 者： 天津鑫丰华印务有限公司
经 销： 全国新华书店
开 本： 170mm×240mm **印 张：** 14.5 **字 数：** 282 千字
版 次： 2023 年 10 月第 1 版 **印 次：** 2023 年 10 月第 1 次印刷
定 价： 59.00 元

产品编号：103106-01

序　　言

非常高兴给我多年的好友王向斌教授和他的年轻同事合写的这本教材写序。

我和向斌的科研合作已有数十载。虽然曾各自去了不同的国家留学、工作，但是我们的交流合作从未间断过。向斌是一位非常优秀的量子物理学家，在量子信息领域做出多项重要的理论贡献。他是实用化量子保密通信中著名的诱骗态方法的主要提出者之一。近二十年来，王向斌等提出的诱骗态方法已在实践上获得广泛的应用，例如“墨子号”卫星的星地量子保密通信、“京沪干线”量子保密通信骨干网等。近年来，王向斌及其同事提出了实用化量子保密通信的高效 4 强度优化协议和发送/不发送协议，成功应用于本领域多个里程碑性的重要实验中。

我非常支持像向斌这样优秀的一线物理学家去写量子基础教材。一线科学家常常对本学科的关键科学基础问题具有深入独到的理解，讨论问题时会抓住最核心的科学内容，直击要害。而这些也正是这本教材的鲜明特征。

本教材对许多问题的讨论简洁且有深度，几乎每一章都有精彩独到的讲述内容。我希望以此为教材学习量子力学的同学们都能有丰硕的收获。向斌的学术报告显示了他是一位富有激情的演说者。他有多年的本科生量子基础课教学经验，如果学生去他的教学现场学习，效果肯定更佳。

潘建伟

2023 年初秋于合肥

前　　言

“万事开头难”，这句话特别适用于量子物理的初学者。因为你需要突然面对那些违反直觉的、革命性的法则。因此对于初学者，量子力学的学习方法与其他课程的学习方法很不一样。许多初学者在学习方法上的第一个误区就在开始阶段，错误地试图用习惯了的经典图像去“理解”量子内容。要知道，量子力学的基本出发点本就是反直觉的，它原本就无法在经典图像下构建。重要的是那些量子公设和原理的内容本身，以及它们所给出的计算规则。对计算规则的掌握尤其重要，它是界定学习效果的基本标准。从某种意义上说，科学就是计算规则。

本书的主要目的是为初学者提供一部精炼而有深度的量子力学教材，力求以最快的节奏和最有效的方式直奔量子核心内容。这些“核心内容”主要取自作者过去为物理专业和非物理专业持续多年的基础课教学中的量子内容，并有所引申和拓展。总结多年的教学实践经验，对初学者最有效的教学，就是朝着“会算”这个目标，直奔量子力学主要核心内容——基本原理和计算规则。

关于学习方法，需要反复强调的，就是动笔算。无论是研习教材内容还是做题，都要动笔。但是这里有一个至关重要的问题——学习所使用的材料。学习和计算的选材，应紧扣量子力学基本原理及其关键计算规则的应用。重点就是那些数学上并不复杂，但是需要非平庸地用到量子原理及其关键计算规则的问题。读者应把大量的时间放在这些以量子为核心的计算训练上，这需要使用高质量的学习材料，而本书的目的就是提供这样一份精炼的材料，帮助初学者实现高效率、有深度的学习。“深度”并非体现在复杂数学上，而在于精准、非平庸地应用量子规则，大多数时候就体现在只有一两步、两三步的计算上。本书给出的“例题”和“问题”都按此标准设计或选择，用来巩固或深化理解特定原理或计算规则及其应用。本书所有“例题”和“问题”都放在正文中，对“问题”的解答一般应利用它所在位置附近正文介绍的原理或计算规则。

我们将在微信公众号“我的量子”中发布本书的“问题”答案及其他答疑和教学材料。在本书的学习及教学过程中遇到问题的师生，也可使用该公众号与作者直接交流。

本书的合作作者是我助教团队部分成员，他们曾于不同学期担任我的助教。不久前统计了一下，在我多年的涉及量子内容的基础课程教学中，除了本书的合作者之外，还有数十人先后担任过我的助教，我在此向他们致谢，感谢他们为相

关教学工作做出的贡献。正是对过去多年积累的实际教学内容的不断锤炼，才形成了本书主要内容。在本书写作过程中，作者与清华大学段路明教授、徐勇教授、胡嘉仲副教授，中国科学技术大学郁司夏教授、赵博教授，王树超博士、胡剑珅博士和研究生冷健、杨帆、曹周恺等进行了广泛的讨论，获益匪浅，在此一并表示感谢。

王向斌

2023 年 4 月于北京

目　　录

第 1 章 物质波

1.1 量子物理的基本出发点

量子物理学在基本观念上有别于经典物理学，如牛顿力学。量子物理学的许多基本观念不符合直觉或习惯，但是符合实验结果。牛顿力学要处理的一类基本问题是粒子的运动轨迹问题，如果已知受力情况和初始状态（位置 $x(0)$ 和速度 $v(0)$），则可以准确算出任一时刻 t 的位置 $x(t)$ 和速度 $v(t)$。

量子力学的基本出发点也是状态，但这里的状态不是上述经典粒子的位置和速度，而是波函数：所有的实物粒子都是物质波，或称“德布罗意波”。波的具体函数形式——波函数，表示了实物粒子的量子状态，而状态代表了实物粒子的全部信息。这里，“代表了实物粒子的全部信息”是指，对实物粒子的任何可观测结果的信息都可以基于它的状态而算得。

笔记

你可能要问，就用牛顿力学中的位置和速度表示粒子的状态，既清晰又简单，为何要舍简就繁，去用什么量子状态或波函数？这是因为对于量子系统，经典物理已经不再适用，会给出违背实验事实的结果。量子力学能给出正确结果，但是其基本出发点是物质波，你没有办法用牛顿力学中的位置和速度表示其状态。

量子力学观点认为，物质是波，称之为德布罗意波或物质波。动量为确定值 p 的实物粒子是平面波，其波长由下列德布罗意关系式给出：

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.1}$$

式中 $h = 6.626\ 07 \times 10^{-34}\text{J·s}$ 为普朗克常量。这样的物质波，会导致许多出乎意料的奇异结果，例如能级分立。

我们先看光子的情况。如图 1.1 所示，考虑光在两个理想的距离为 b 的平行镜面间来回反射，如果能量不损耗，那光一定不能透过镜面。这就要求，光的振幅在两个镜面位置处为 0 而形成驻波。设图 1.1 中左镜位置为 $x=0$，右镜位置为 $x=b$，可令光的波函数为正弦函数：

$$\psi(x) \sim \sin kx \tag{1.2}$$

在 $x=0$ 和 $x=b$ 处此函数值必须是 0，这由边界条件要求。这样，k 不能取任意值，k 值必须满足条件：

$$k = \frac{n\pi}{b} \tag{1.3}$$

n 是正整数。将 k 与频率 ν 和光速 c 的关系 $k=\dfrac{2\pi\nu}{c}$ 代入式 (1.3) 将导致频率 ν 只能取分立值。这样，两个镜面间光子的能量也只能取分立的值，因为光子的能量需满足

$$E = h\nu \tag{1.4}$$

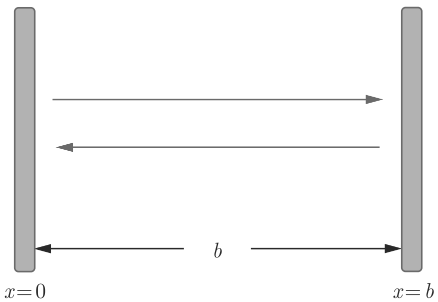

图 1.1　光在距离为 b 的两理想平行镜面间反射示意图

如果是两个坚壁之间放一个质量为 m_{e} 的电子呢？电子也是波（物质波），假设其德布罗意波长为 λ_{e}。既然是坚壁，电子不能透过坚壁，因此在坚壁处波函数为 0。用边界条件 $\sin kb=0$，我们会发现坚壁之间的电子德布罗意波波长也只能取分立值。考虑德布罗意波波长与动量关系 $\lambda_{\mathrm{e}}=\dfrac{h}{p}$，这就意味着电子动量大小也只能取分立值，由于势能为 0，因此坚壁间的电子的能量 (动能)，即

$$E_{\mathrm{d}} = \frac{p^2}{2m_{\mathrm{e}}} \tag{1.5}$$

只能取分立值。既然电子在这种情况下能级是分立的，当然也有理由相信电子在其他情况下，例如原子中的电子能级也可以分立。

笔记

究竟是什么导致了电子能级分立？你可以认为：最主要是因为电子是波这个基本属性，使得它能跟光一样使用边界条件。电子是波这点并不表示电子的能级一定分立，那得看受限条件。在不同条件下，能级可以分立或连续，还可以呈能带分布：带内能级连续，带与带之间可以有间隙，这是固体中的电子的基本特征。

粒子物质波的概念可能带来一些诸如能级分裂的奇异现象，但我们对物质波的了解不能仅限于一个概念。真实世界的物质波并非简单的平面波，而且波函数会随时间变化，波函数与可观测结果相联系。我们需要有一套计算规则可以在给定物理条件下定量计算出物理的结果。其中的基本问题包括：

1. 状态或波函数如何与实验观测结果相联系？

2. 状态或波函数如何随时间演化？

当然，还包括与上述问题相结合的综合应用。本书将围绕这些目标逐步展开介绍。本节以后，我们有时会用“系统”表示感兴趣的客体对象，它可以是一个粒子（如本章和第 2 章等）或多个粒子（如第 3 章等）。量子系统甚至可以是粒子数并非确定值的系统。

问题 1.1 估算射出的子弹和在室温下进行布朗运动的花粉的物质波波长。

问题 1.2 如果我们观测到了实物粒子的物质波效应（比如说干涉现象），就表示观测到了量子现象。宏观物质大多不显现量子效应，原因在于波长过小，很难观测到其干涉效应。回顾光学上的杨氏双缝干涉实验，如果波长过小，会导致干涉条纹间距过小，受限于空间分辨本领，技术上很难看到任何干涉现象，看到的仅仅是模糊一片的结果。如果技术上能观察到 $\lambda > 1\mathrm{nm}$ 的波的干涉，则对于前述的花粉或者子弹，需要将温度冷却到多少度（K）以下方可观测到其量子属性（物质波干涉现象）?

问题 1.3 能一概而论地说质量小的粒子存在量子属性而质量大的粒子不存在量子属性吗?

问题 1.4 假设有一质量为 m 的粒子处于距离为 b 的两个坚壁之间，试写出该粒子的分立能级表达式并分析基态和第一激发态之间的能隙大小与粒子质量和坚壁间距大小的关系。

1.2 波函数

微观粒子系统的状态可以用波函数 $\psi(x)$ 表示，它代表了该系统的全部信息；或者说，只要有了波函数 $\psi(x)$，则系统的所有可观测结果的信息都可以基于波函

数 $\psi(x)$ 而计算得到，例如在空间某个位置发现粒子的概率密度、某个物理量的期望值等。

玻恩统计诠释：波函数 $\psi(x)$ 的模平方 $|\psi(x)|^2=\psi^*(x)\psi(x)$ 表示在空间 x 点处发现粒子的概率密度，即在空间区域 $x\sim x+\mathrm{d}x$ 内发现粒子的概率为 $|\psi(x)|^2\mathrm{d}x$。波函数的概率诠释要求波函数 $\psi(x)$ 满足归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=1 \tag{1.6}$$

除非特别声明，本书后续内容中的波函数或状态均要求满足归一化条件。

笔记

上述归一化条件自动要求任何物理状态的波函数在无穷远处一定为零。

笔记

真实世界中微观粒子波函数可以有各种具体形式，它并不简单地是某个单一波长的平面波。在数学上它是多个不同波长平面波的线性叠加而形成的波包。波函数是波包的波函数。

笔记

按玻恩统计诠释，波函数 $\psi(x)$ 是粒子在空间的“概率密度幅”(probability density amplitude)。

例题 1.1 已知波函数 $\psi(x)=\begin{cases}|\mathcal{N}|\sin\omega x, & 0\leqslant x\leqslant\dfrac{\pi}{\omega}\\ 0, & x<0,\ x>\dfrac{\pi}{\omega}\end{cases}$。(1) 请对该波函数进行归一化。(2) 根据波函数的玻恩统计诠释计算该粒子出现在范围 $\left[0,\ \dfrac{3\pi}{4\omega}\right]$ 内的概率。

解 (1) 由波函数的归一化条件可知:

$$\int_0^{\frac{\pi}{\omega}}(|\mathcal{N}|\sin\omega x)^2\mathrm{d}x=\frac{|\mathcal{N}|^2}{\omega}\frac{\pi}{2}=1 \tag{1.7}$$

得 $|\mathcal{N}|=\sqrt{\dfrac{2\omega}{\pi}}$。

(2) 该粒子出现在范围 $\left[0,\dfrac{3\pi}{4\omega}\right]$ 内的概率为

$$\int_0^{\frac{3\pi}{4\omega}} (|\mathcal{N}|\sin\omega x)^2 \mathrm{d}x = \frac{2}{\pi}\left(\frac{3\pi}{8}+\frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4}+\frac{1}{2\pi} \tag{1.8}$$

例题 1.2　波函数 $\psi(x)=\mathcal{N}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}$ 中，k_0 和 u_0 为已知参数，若 $\mathcal{N}$ 为正实数，$\mathcal{N}$ 应等于多少方能满足归一化条件？

解　由波函数归一化公式可得:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{N}^2 \mathrm{e}^{-2u_0x^2} \mathrm{d}x = \mathcal{N}^2\sqrt{\frac{\pi}{2u_0}} = 1 \tag{1.9}$$

因此 $\mathcal{N}=\left(\dfrac{2u_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}$。

玻恩统计诠释表明，对于位置的测量结果是一个概率分布。当然，对量子系统的测量并不仅限于位置，对其他物理量测量也有类似特点：我们不能简单地假定测量结果可以预先确定。一般地，量子系统的物理量的测量结果有一个概率分布。给定了系统状态，我们可以计算测得某个结果的概率，以及测量结果期望值。

期望值不是单次观测结果，是系综平均：想象 N 个微观粒子（N 很大）。每个粒子的波函数都相同（都是 ψ），对每个粒子都观测物理量 a，记 λ_j 为对粒子 j 的观测结果，全部观测结果为 $\{\lambda_j, 1\leqslant j\leqslant N\}$，期望值 $\langle a\rangle = \lim\limits_{N\to\infty}\sum\limits_{j=1}^{N}\dfrac{\lambda_j}{N}$。

根据算符公设，每个物理量 a 对应着一个算符 $\hat{A}$，若已知系统波函数，其期望值为

$$\langle a\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{1.10}$$

这里我们基于位置波函数进行计算，位置算符 $\hat{x}=x$，位置期望值为

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)x\psi(x)\mathrm{d}x \tag{1.11}$$

动量算符 $\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$，动量期望值为

$$\langle p\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right)\mathrm{d}x \tag{1.12}$$

能量算符（哈密顿量）$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$，能量期望值为

$$\langle E\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{1.13}$$

我们将在稍后章节介绍更为完整的算符公设内容。

笔记

上述算符限定作用在位置波函数上，其具体形式是对位置波函数的代数操作，其实是算符的位置表象。如果我们不用位置波函数而用别的工具例如动量波函数、态矢量等表示系统状态，则上述具体形式的代数操作不能使用。

笔记

时间是参量，没有算符。

例题 1.3 已知波函数 $\psi(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2\omega}{\pi}}\sin\omega x, & 0\leqslant x\leqslant\dfrac{\pi}{\omega}\\ 0, & x<0,\, x>\dfrac{\pi}{\omega}\end{cases}$，求其动量期望值。

解

$$\langle p\rangle=\int_0^{\frac{\pi}{\omega}}\sqrt{\frac{2\omega}{\pi}}\sin\omega x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\left(\sqrt{\frac{2\omega}{\pi}}\sin\omega x\right)}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \tag{1.14}$$

$$=\int_0^{\frac{\pi}{\omega}}-\mathrm{i}\hbar\omega\frac{2\omega}{\pi}\sin(\omega x)\cos(\omega x)\mathrm{d}x=0$$

对于物理量 $a=f(x,p)$，其对应的算符 $\hat{A}$ 仅仅是将 $f(x,p)$ 算符化为 $\hat{A}=f\left(x,-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$，即将其中的动量 p 替换为算符 $-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$。[①]至此，只要有波函数，我们就可以计算任何物理量 $f(x,p)$ 的期望值。例如动能、能量和角动量任何分量。能量是势能 $V(x)$ 和动能 $\dfrac{p^2}{2m}$ 求和。动能 $\dfrac{p^2}{2m}$ 对应的算符为 $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$，能量对应的算符即哈密顿量为

$$H=V(x)-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{1.15}$$

例题 1.4 质量为 m 的粒子处于例题 1.2 中的波函数，其动量期望值是多少？动能期望值是多少？

① 在某些情况下，这种算符化会遇到困难。例如经典物理学中的标量 $x^2p=xpx=px^2$，按上述方法写出的量子力学算符并不唯一。以任何方法给出的物理量的算符是否正确，最终需要实验检验。

解 (1) 粒子的动量期望值为

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}\right)\right)\mathrm{d}x \\ &= -\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}\hbar\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\left(\mathrm{i}k_0-2u_0x\right)\mathrm{e}^{-2u_0x^2}\mathrm{d}x \\ &= -\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}\hbar\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\mathrm{i}k_0\mathrm{e}^{-2u_0x^2}\mathrm{d}x+\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}\hbar\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}2u_0x\mathrm{e}^{-2u_0x^2}\mathrm{d}x \\ &= \hbar k_0\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2u_0}}+0=\hbar k_0\end{aligned} \tag{1.16}$$

(2) 粒子的动能期望值为

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}\right)\mathrm{d}x \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}2u_0\frac{\hbar^2}{2m}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\mathrm{e}^{-2u_0x^2}\mathrm{d}x-\int_{-\infty}^{\infty}\left(\mathrm{i}k_0-2u_0x\right)^2\frac{\hbar^2}{2m}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\mathrm{e}^{-2u_0x^2}\mathrm{d}x \\ &= 2u_0\frac{\hbar^2}{2m}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2u_0}}+\frac{\hbar^2}{2m}k_0^2-4u_0^2\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{4u_0}\sqrt{\frac{2u_0}{\pi}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2u_0}} \\ &= u_0\frac{\hbar^2}{2m}+\frac{\left(\hbar k_0\right)^2}{2m}\end{aligned} \tag{1.17}$$

例题 1.5 既然波函数的模平方是概率密度，那放弃波函数而采用波函数的模平方，即概率密度函数 $P(x)$ 表示系统的状态行不行？为什么？

解 仅使用概率密度函数 $P(x)$ 不能表示系统的状态。如例题 1.4 所示，在计算波函数的动量与动能期望值时，我们需要进行对波函数求微分再与其复共轭相乘并在全空间内积分的操作。若仅给出波函数的模平方而不给出波函数本身，这些计算无法完成，因此不能给出系统的动量期望值等信息，用 $P(x)$ 表示系统的状态也就无从谈起。

例题 1.6 已知有波函数 $\psi(x)=\begin{cases}\mathcal{N}x, & 0\leqslant x\leqslant b\\ \mathcal{N}(2b-x), & b<x\leqslant 2b\end{cases}$。(1) 对该波函数进行归一化，求 $|\mathcal{N}|$。(2) 对该波函数的位置进行测量，求解其在 $\left(\dfrac{b}{2},\dfrac{3b}{2}\right)$ 范围内的概率。(3) 求解位置（坐标）和动量期望值。

解 (1) 由波函数归一化条件可知:

$$\int_0^b |\mathcal{N}|^2 x^2 \mathrm{d}x + \int_b^{2b} |\mathcal{N}|^2 (2b-x)^2 \mathrm{d}x = 1 \tag{1.18}$$

$$\frac{2}{3} b^3 |\mathcal{N}|^2 = 1 \Rightarrow |\mathcal{N}| = \sqrt{\frac{3}{2b^3}} \tag{1.19}$$

(2) 对该波函数的位置进行测量，出现在 $\left(\frac{b}{2}, \frac{3b}{2}\right)$ 范围内的概率为

$$\int_{\frac{b}{2}}^b |\mathcal{N}|^2 x^2 \mathrm{d}x + \int_b^{\frac{3}{2}b} |\mathcal{N}|^2 (2b-x)^2 \mathrm{d}x = \frac{7}{12} b^3 |\mathcal{N}|^2 = \frac{7}{8} \tag{1.20}$$

(3) 位置期望值为

$$\langle x \rangle = \int_0^b x |\mathcal{N}|^2 x^2 \mathrm{d}x + \int_b^{2b} x |\mathcal{N}|^2 (2b-x)^2 \mathrm{d}x = b \tag{1.21}$$

动量期望值为

$$\langle p \rangle = \int_0^b \mathcal{N}^* x \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} (\mathcal{N} x) \mathrm{d}x + \int_b^{2b} \mathcal{N}^* (2b-x) \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{N} (2b-x) \mathrm{d}x = 0 \tag{1.22}$$

例题 1.7 已知波函数 $\psi(x) = \mathcal{N} \mathrm{e}^{-\lambda(x-x_0)^2}$，其中 $\mathcal{N}$，x_0 和 λ 均为正实数。(1) 对该波函数进行归一化，使用 x_0 和 λ 来表示 $\mathcal{N}$。(2) 求该波函数位置和动量的期望值。(3) 求 $\langle x^2 \rangle$，$\langle p^2 \rangle$。

解 (1)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{N}^2 \mathrm{e}^{-2\lambda(x-x_0)^2} \mathrm{d}x = \mathcal{N}^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} \Rightarrow \mathcal{N} = \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{1.23}$$

(2) 位置期望值:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{N}^2 x \mathrm{e}^{-2\lambda(x-x_0)^2} \mathrm{d}x = 0 + x_0 \times \mathcal{N}^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = x_0 \tag{1.24}$$

动量期望值:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{N} \mathrm{e}^{-\lambda(x-x_0)^2} \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{N} \mathrm{e}^{-\lambda(x-x_0)^2}\right) \mathrm{d}p = 0 \tag{1.25}$$

(3) x^2 期望值:

$$\langle x^2\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\mathcal{N}^2x^2\mathrm{e}^{-2\lambda(x-x_0)^2}\mathrm{d}x=\frac{\mathcal{N}^2\left(1+4{x_0}^2\lambda\right)}{2(2\lambda)^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\pi}={x_0}^2+\frac{1}{4\lambda} \tag{1.26}$$

p^2 期望值:

$$\langle p^2\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\mathcal{N}\mathrm{e}^{-\lambda(x-x_0)^2}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\mathcal{N}\mathrm{e}^{-\lambda(x-x_0)^2}\right)=\hbar^2\lambda \tag{1.27}$$

笔记

本节中所使用的一维空间波函数 $\psi(x)$ 可以直接推广到三维情况：三维空间波函数 $\psi(x,y,z)$；玻恩统计诠释中的概率 $|\psi|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 为体积 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 中发现粒子的概率; 物理量 a 期待值为 $\langle a\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x,y,z)\hat{A}\psi(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$；动量分量算符 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，$\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}$，$\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}$；哈密顿量 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)$。

一般地，系统的波函数会随时间变化。如果我们需要计算系统在某个 t 时刻的信息，就需要系统在 t 时刻的波函数。如果我们掌握了系统波函数随时间演化的规律，那么只要知道系统在某一时刻的波函数就等于掌握了系统在任意时间的波函数，从而能够计算系统在任一时刻 t 的信息。薛定谔方程决定了波函数随时间演化的规律，这正是 1.3 节的学习内容。

1.3 薛定谔方程

用 $\psi(x,t)$ 表示粒子在 t 时刻的波函数，那么 $\psi(x,t)$ 应遵循什么样的时间演化规律呢？那就是薛定谔方程:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi \tag{1.28}$$

此处 i 为虚数单位，$\mathrm{i}^2=-1$；约化普朗克常量 $\hbar=\frac{h}{2\pi}\approx1.054\cdot10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，其中 h 为原始普朗克常量。式 (1.28) 是一维薛定谔方程，$\psi=\psi(x,t)$，V 是一维势能函数。薛定谔方程是量子力学的基本方程，它决定了粒子波函数（状态）如何随时

间变化，其地位相当于经典力学中的牛顿动力学方程。给定粒子的初始状态（初始波函数）$\psi(x,0)$，则薛定谔方程决定了粒子在任意 t 时的状态 $\psi(x,t)$。而在经典力学中，给定粒子的初始状态即初始位置 $x(0)$ 和初始速度 $v(0)$，牛顿动力学方程决定了粒子任意 t 时刻状态 $x(t)$、$v(t)$。

笔记

薛定谔方程是一个基本公设，不能推导。

1.3.1 定态问题与“三步法”

不含时哈密顿量: 定态问题。若 $V=V(x)$ 中不含时间 t，则可以把 $\psi(x,t)$ 写为 $\psi(x,t)=\varphi(x)f(t)$。代入薛定谔方程，得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\cdot\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\varphi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x)\right]\varphi(x) \tag{1.29}$$

等号左侧只是 t 的函数，等号右侧只是 x 的函数，因此它只能是一个常数，记这个常数为 E。对于式 (1.29) 左边，我们要求：

$$\frac{\mathrm{d}f(t)}{f(t)}=-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\mathrm{d}t \tag{1.30}$$

解得

$$f(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{Et}{\hbar}} \tag{1.31}$$

对于式 (1.29) 右边，我们要求：

$$\hat{H}\varphi(x)=E\varphi(x) \tag{1.32}$$

这个方程叫做“定态薛定谔方程”，其中 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$。这样，在势函数 V 不随时间变化的情况下，求解一般的薛定谔方程 (1.28) 就退化成求解定态薛定谔方程 (1.32) 的问题。满足上述定态方程的波函数 $\varphi(x)$ 称为“定态波函数”或“本征波函数”，对应的 E 为能量本征值。

若函数 $\varphi(x)$ 满足式 (1.32)，则有薛定谔方程的特解

$$\psi(x,t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{Et}{\hbar}}\varphi(x) \tag{1.33}$$

满足方程 (1.33) 的解的函数通常不止一个，我们记第 n 个为 $\varphi_n(x)$，与 $\varphi_n(x)$ 对应的 E 记为 E_n。E_n 称为算符 $\hat{H}$ 的“本征值”，$\varphi_n(x)$ 是与 E_n 对应的本征波

函数或本征态。$\{E_n\}$ 是算符 $\hat{H}$ 的本征值集合，有时称“本征值谱”，$\hat{H}$ 所有的本征函数构成的集合 $\{\varphi_n(x)\}$ 是 $\hat{H}$ 的本征函数系。

如何求解定态薛定谔方程是解决很多问题的关键。若已求出 $\{E_n\}$ 和 $\{\varphi_n(x)\}$，由于 $\psi(x,t)=\varphi(x)f(t)$，可得含时薛定谔方程 (1.28) 的第 n 个解为

$$\psi_n(x,t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}}\varphi_n(x) \tag{1.34}$$

则可得含时薛定谔方程 (1.28) 的一般解：

$$\psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x,t)=\sum_n c_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}}\varphi_n(x) \tag{1.35}$$

式 (1.35) 在 $t=0$ 时，右边为：$\sum\limits_i c_i\varphi_i$。此即说明，若 $t=0$ 时刻系统的波函数为 $\sum\limits_i c_i\varphi_i$，则 t 时刻波函数演化为 $\sum\limits_i c_i\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_i t}{\hbar}}\varphi_i$，其中 $\{E_i\}$ 为系统能量本征值。据此，我们总结出“三步法”计算哈密顿量不含时情况下的波函数随时间演化：

1. 写出哈密顿量 $\hat{H}$ 并解定态方程，获得哈密顿量的本征波函数 $\{\varphi_n(x)\}$ 与本征值 $\{E_n\}$；

2. 以上述本征波函数为基础态波函数，将给定的初始态波函数展开为 $\psi(x,0)=\sum\limits_n c_n\varphi_n(x)$；

3. 最后得任意时刻的态 $\psi(x,t)=\sum\limits_n c_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n t}{\hbar}}\varphi_n(x)$。

下面通过例题来展示对“三步法”的运用。

1.3.2 无限深势阱

如图 1.2 所示，一维势函数 $V(x)$ 具有如下形式：

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x\leqslant 0, x\geqslant b\\ 0, & 0<x<b\end{cases} \tag{1.36}$$

本例子将展示三步法中的第一步，求解哈密顿量的本征值和对应的本征态。第二步和第三步请参考后续例题。

阱内粒子对应的定态薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right)\varphi(x)=E\varphi(x) \tag{1.37}$$

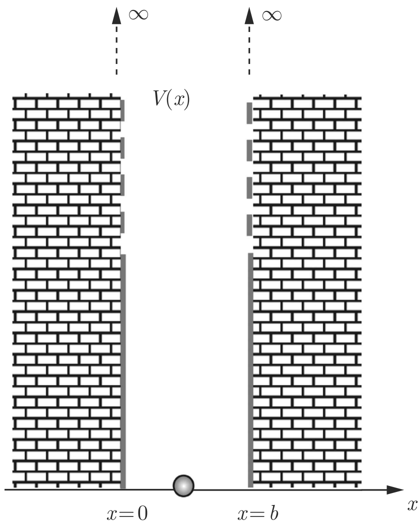

图 1.2 一维无限深势阱

对于阱外 ($x \leqslant 0, x \geqslant b$)，由于 $V(x)=\infty$，从物理上考虑，粒子不能穿透势阱。按照波函数的统计诠释，要求粒子在阱外的波函数为 $\varphi(x)=0$。

阱内 ($0<x<b$) 的定态薛定谔方程可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\varphi=0 \tag{1.38}$$

其中 $k^2=2mE/\hbar^2$。此方程的通解为

$$\varphi(x)=C\sin(kx)+C'\cos(kx) \tag{1.39}$$

由于波函数的连续性，在边界 $x=0$ 和 $x=b$ 处的取值应与阱外连续。

由 $x=0$ 处 $\varphi(x)=0$ 得 $C'=0$，从而：

$$\varphi(x)=C\sin(kx) \tag{1.40}$$

由 $x=b$ 处 $\varphi(x)=0$ 得 $C\sin(kx)=0$。显然 $C\neq 0$，故而有 $kb=n\pi$ ($n=0,\pm1,\pm2,\cdots$)。若 $n=0$ 则波函数在全空间处处为 0，显然不合理（思考：为什么？），而同一 n 的正值和负值对应同一个本征函数，因此只取 $n>0$ 的情况即可。故有：

$$k=\frac{n\pi}{b},\quad n=1,2,3,\cdots \tag{1.41}$$

将 $k^2=2mE/\hbar^2$ 代入，得

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2},\quad n=1,2,3,\cdots \tag{1.42}$$

对应的阱内本征波函数为

$$\varphi_n(x) = C\sin\frac{n\pi x}{b},\quad n=1,2,3,\cdots \tag{1.43}$$

将本征函数归一化，应用 $\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_n(x)|^2\mathrm{d}x=1$ 可得，$C=\sqrt{\frac{2}{b}}$。即归一化定态波函数为

$$\varphi_n(x)=\begin{cases}0, & x\leqslant 0, x\geqslant b\\ \sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n\pi x}{b}, & n=1,2,3,\cdots,\quad 0<x<b\end{cases} \tag{1.44}$$

以上能量本征值 $\{E_n\}$ 是无限深势阱中的粒子可能观测到的能量值。显然，它们是一些分立的能级。这与经典物理不同。定态波函数及其能级满足薛定谔方程，但是这并不意味着只有定态波函数才能满足薛定谔方程，也不意味着系统只能处于定态上。定态波函数的线性叠加也能满足薛定谔方程。任何下列形式的线性叠加的波函数表示的态都是物理上可能的态：

$$\boxed{\begin{aligned}&\psi(x)=\sum_n c_n\varphi_n(x)\\ &\sum_n |c_n|^2=1\end{aligned}} \tag{1.45}$$

其中 $\varphi_n(x)$ 为可观测物理量所对应的算符的本征函数。上述结论并不仅限于无限深势阱中的粒子，对任何系统都适用。对于一般的情况，就是 1.5 节将要介绍的线性叠加原理。

例题 1.8　箱中粒子初始时刻 $(t=0)$ 的波函数为 $\psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{b}}\sin\frac{2\pi}{b}x\left(1+2\cos\frac{2\pi}{b}x\right)$，求 t 时刻粒子状态。

解　要回答这一问题，我们应紧扣求解薛定谔方程的“三步法”。首先我们应给出哈密顿量 $\hat{H}$ 并求解定态薛定谔方程，获得哈密顿量的本征波函数 $\{\varphi_n\}$ 与本征值 $\{E_n\}$，即式 (1.44) 与式 (1.42)。

其次，我们应以哈密顿量的本征波函数 $\{\varphi_n\}$ 为基础态波函数，将初始波函数 $\psi(x,0)$ 展开为本征波函数的线性叠加形式：

$$\begin{aligned}\psi(x,0)=&\frac{1}{\sqrt{b}}\sin\frac{2\pi}{b}x\left(1+2\cos\frac{2\pi}{b}x\right)\\ =&\frac{1}{\sqrt{b}}\left(\sin\frac{2\pi}{b}x+\sin\frac{4\pi}{b}x\right)\end{aligned} \tag{1.46}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2(x)+\varphi_4(x))$$

本征波函数 $\varphi_2(x)$ 与 $\varphi_4(x)$ 对应的系数为：$C_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$，$C_4=\frac{1}{\sqrt{2}}$。其他本征波函数对应的系数 $C_n=0\ (n\neq 2,4)$。

最后，我们将各本征波函数对应的本征值与系数 C_n 代入式 (1.35) 中，得到经过时间 t 后的波函数 $\psi(x,t)$:

$$\begin{aligned}\psi(x,t)=&\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_2t}{\hbar}}\varphi_2(x)+\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_4t}{\hbar}}\varphi_4(x)\right)\\=&\frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_2t}{\hbar}}(\varphi_2(x)+\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}}\varphi_4(x))\end{aligned}\tag{1.47}$$

例题 1.9 对例题 1.8 中的粒子，分别计算 0 时刻和 t 时刻在区域 $\left[0,\frac{b}{3}\right]$ 发现粒子的概率。

解 根据玻恩统计诠释，0 时刻粒子出现在 $x\sim x+\mathrm{d}x$ 的概率为

$$|\psi(x,0)|^2\mathrm{d}x=\frac{1}{b}\left(\sin\frac{2\pi}{b}x+\sin\frac{4\pi}{b}x\right)^2\mathrm{d}x$$

因此，0 时刻粒子出现在区域 $\left[0,\frac{b}{3}\right]$ 的概率为

$$P(0)=\int_0^{\frac{b}{3}}\frac{1}{b}\left(\sin\frac{2\pi}{b}x+\sin\frac{4\pi}{b}x\right)^2\mathrm{d}x$$

其中

$$\frac{1}{b}\int_0^{\frac{b}{3}}\sin^2\frac{2\pi}{b}x\mathrm{d}x=\frac{1}{6}+\frac{\sqrt{3}}{16\pi}$$

$$\frac{1}{b}\int_0^{\frac{b}{3}}\sin^2\frac{4\pi}{b}x\mathrm{d}x=\frac{1}{6}-\frac{\sqrt{3}}{32\pi}$$

$$\frac{1}{b}\int_0^{\frac{b}{3}}\sin\frac{2\pi}{b}x\sin\frac{4\pi}{b}x\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{3}}{8\pi}$$

因此

$$P(0)=\frac{1}{3}+\frac{9\sqrt{3}}{32\pi}$$

t 时刻粒子出现在 $x \sim x+\mathrm{d}x$ 的概率为

$$
\begin{aligned}
&|\psi(x,t)|^2\mathrm{d}x\\
=&\frac{1}{b}\left|\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_2 t}{\hbar}}\sin\frac{2\pi}{b}x+\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_4 t}{\hbar}}\sin\frac{4\pi}{b}x\right|^2\mathrm{d}x\\
=&\frac{1}{b}\left(\sin^2\frac{2\pi}{b}x+\sin\frac{2\pi}{b}x\sin\frac{4\pi}{b}x\cdot\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}}+\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}}\right)+\sin^2\frac{2\pi}{b}x\right)\mathrm{d}x\\
=&\frac{1}{b}\left(\sin^2\frac{2\pi}{b}x+2\sin\frac{2\pi}{b}x\sin\frac{4\pi}{b}x\cos\left(-\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}\right)+\sin^2\frac{2\pi}{b}x\right)\mathrm{d}x
\end{aligned}
$$

t 时刻粒子出现在区域 $\left[0,\dfrac{b}{3}\right]$ 的概率为

$$
\begin{aligned}
&P(t)\\
=&\int_0^{\frac{b}{3}}\frac{1}{b}\left(\sin^2\frac{2\pi}{b}x+\sin\frac{2\pi}{b}x\sin\frac{4\pi}{b}x\cdot\left(\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}}+\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_4-E_2)t}{\hbar}}\right)+\sin^2\frac{2\pi}{b}x\right)\mathrm{d}x\\
=&\frac{1}{6}+\frac{\sqrt{3}}{16\pi}+\frac{1}{6}-\frac{\sqrt{3}}{32\pi}+2\cdot\frac{\sqrt{3}}{8\pi}\cos\frac{(E_4-E_2)t}{\hbar}
\end{aligned}
$$

问题 1.5 一个质量为 m 的粒子被置于一维无限深势阱 $(0 \leqslant x \leqslant b)$ 中，$t=0$ 时刻的初态波函数为

$$
\psi(x,0)=\mathcal{N}\left(1+\cos\frac{\pi x}{b}\right)\sin\frac{\pi x}{b}
$$

（1）计算归一化系数的模 $|\mathcal{N}|$。

（2）在未来的某一时刻 t_0 的波函数是什么？

（3）在任意 t 时刻，在 $x=\dfrac{b}{2}$ 处发现粒子的概率密度是多少？

由这些算例可见，薛定谔方程给出了量子状态的演化规律。这个规律本身并不能决定粒子的状态，但是一旦知道了粒子的初始状态，那任何 t 时刻的状态都可由薛定谔方程算得。对于不含时哈密顿量即定态问题，薛定谔方程给出的量子状态的演化规律就是我们说的“三步法”。你可能要问：

1. 粒子的初始状态是怎么来的？

这由题设条件给定。

2. 知道了系统在某个时刻的状态（波函数）又有何用？

1.2 节介绍了，知道了系统某个时刻的波函数，就能够计算该系统在该时刻的全部信息，除了在位置空间发现粒子的概率分布外，还有其他信息，例如某物理量期望值等。

笔记

如何看待波函数 $\psi(x,t)$ 中的 t?

时间 t 只是参量，$\psi(x,t)$ 的实际含义是 $\psi_t(x)$。即可以用 $\psi(x,t)$ 表达任何时刻的波函数信息，但是在具体计算时 (例如计算某物理量期望值数值时)，必须先指明 t 值 (例如 $t=0.53$)，才能获得明确结果，例如期望值。而在设定 $t=0.53$ 后，波函数 ψ 只是位置 x 的函数了。在 t 有具体值 $t=t_1$ 的情况下，$\psi(x,t)$ 中只有一个函数变量 x，或者说，它就是 $\psi_{t_1}(x)$，而我们通常用 $\psi(x)$ 或 ψ 表示。比如说，已知粒子波函数 $\psi(x,t)$，若是问它的动量期望值数值具体是多少，得指明时间 t 的取值才能回答，否则属于问题本身表述不清楚而无法回答。即应问：在 $t=t_1$ 时，其动量期望值的数值是多少。然而，变量 x 的作用显然不一样。粒子在全空间的波函数表示粒子的状态，在特殊点 $x=x_1$ 时的波函数取值并不表示状态。也不能问“粒子在位置 $x=x_1$ 时的动量期望值”，这是一个概念错误问题。只能问，若粒子处于波函数为 $\psi(x)$ 的状态时，其动量期望值。而实际计算时，$\int \psi(x)^* x\psi(x)\mathrm{d}x$ 是全空间积分，用到了 $\psi(x)$ 在全空间所有位置 $(-\infty<x<\infty)$ 的波函数取值。

1.4 算符与测量公设

1.4.1 算符公设

算符公设：任何物理量 a 都对应于一个线性厄米算符 $\hat{A}$。如果物理系统的波函数为 $\psi(x)$，则该系统物理量 a 的期望值为

$$\langle a\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{1.48}$$

例题 1.10 有没有哪个物理量 a 对应的算符 $\hat{A}$ 具有如下性质：$\hat{A}\mathrm{i}=-\mathrm{i}\hat{A}$（i 是虚数单位）?

解 没有。根据算符公设，任何物理量 a 对应的算符 $\hat{A}$ 必须是线性的，而线性算符与复数是对易的，即对任何复数 c，有 $\hat{A}c=c\hat{A}$。

笔记

线性算符 $\hat{A}$ 是指对于任何常数 c_1、c_2 和函数 $\varphi_1(x)$、$\varphi_2(x)$，有 $\hat{A}(c_1\varphi_1(x)+c_2\varphi_2(x))=c_1\hat{A}\varphi_1(x)+c_2\hat{A}\varphi_2(x)$。

笔记

对算符 $\hat{A}$，定义其伴随算符 $\hat{A}^\dagger$，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat{A}\varphi(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\left(\hat{A}^\dagger\psi(x)\right)^*\varphi(x)\mathrm{d}x \tag{1.49}$$

其中，$\psi(x)$，$\varphi(x)$ 是两个任意的量子态。$\hat{A}^\dagger$ 也可以看作是对 $\hat{A}$ 进行转置复共轭操作得到的算符。如果算符 $\hat{A}$ 是自伴的，即满足

$$\hat{A}=\hat{A}^\dagger \tag{1.50}$$

那么算符 $\hat{A}$ 就是厄米算符。厄米算符满足如下关系：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat{A}\varphi(x)\mathrm{d}x=\left(\int_{-\infty}^{\infty}\varphi^*(x)\hat{A}\psi(x)\mathrm{d}x\right)^* \tag{1.51}$$

类似于式 (1.32)，对于算符 $\hat{A}$，若有

$$\hat{A}\varphi_n(x)=a_n\varphi_n(x) \tag{1.52}$$

且 a_n 是常数，那么 a_n 称为算符 $\hat{A}$ 的本征值，$\varphi_n(x)$ 称为算符 $\hat{A}$ 的本征态。当体系处于算符 $\hat{A}$ 的本征态 $\varphi_n(x)$ 时，物理量 a 有确定的值，即本征值 a_n。

笔记

厄米算符的所有本征值皆为实数，这满足了物理量观测值必为实数这一基本事实要求。

问题 1.6 根据厄米性定义，证明厄米算符的本征值都是实数。

问题 1.7 根据厄米性定义，证明对应于厄米算符的不同本征值的本征态正交。

1.4.2 测量公设

从期望值的数学定义上看，对系统观测物理量 a，如果有 p_i 的概率获得结果 a_i，则期望值为

$$\langle a\rangle=\sum_i p_i a_i \tag{1.53}$$

我们自然要问一个具有普遍意义的问题：观测系统的物理量 a，究竟能获得哪些可能的结果（即可能值 a_i）？获得值 a_i 的概率 p_i 是多少？它们与 a 所对应的算符有关，其中 p_i 值还与测量之前系统的状态有关。

测量公设：物理量 a 对应的算符 $\hat{A}$ 的不同本征值 $\{a_i\}$ 是测量该物理量可能得到的全部结果，单次测量结果必定为这些本征值中的一个。若测得 a_i，则被测系统的状态在测量之后一定是对应于本征值 a_i 的本征态 φ_i。

若在测量之前被测系统的状态为 ψ，测量物理量 a 获得 a_i 的概率可经下述途径计算：

测量结果概率的计算规则:

1. 将 ψ 写成线性叠加形式

$$\boxed{\psi = \sum_i \alpha_i \varphi_i} \tag{1.54}$$

其中每个 φ_i 都是算符 $\hat{A}$ 的本征态，对应着不同本征值 a_i。

2. 测得 a_i 的概率为

$$\boxed{P(i|\psi) = |\alpha_i|^2} \tag{1.55}$$

3. 若测得物理量 a 的值为 a_i，系统的状态在测量之后一定是 φ_i。

依据上述公设，显然被测系统的状态在测量之后一般会发生改变 (我们将测量导致的状态变化称为“坍缩”，collapse)。至于每次测量将得到什么测量结果，一般不能预测，但是可以计算其概率。

笔记

测量将导致被测系统状态从测量前的 ψ 至测量后的某个 φ_i 的变化，即测量会改变被测系统的状态（除非被测系统在测量前的状态 ψ 就是某一个 φ_i）。哥本哈根学派将测量引起的系统状态变化称为“坍缩”，尽管未能给出“坍缩”的具体机制，但这并不影响量子力学的实际应用。量子力学存在不同诠释，详见附录 A。

问题 1.8　两个单次测量实验，系统在测量前的状态以及测量装置都完全一样，所得的测量结果是否一定相同？

问题 1.9　两个单次测量实验，系统在测量前的状态不一样，但测量装置完全一样，所得的测量结果是否一定不同？

测量与演化过程不同。状态的演化过程遵从薛定谔方程，它是确定性过程，即给定初始态和哈密顿量，则系统在任意时刻 t 的状态是确定性的，只需按薛定谔方程计算。

笔记

此处量子态 ψ、φ_i 既可以是波函数也可以是本书稍后介绍的态矢量或狄拉克符号。同时，我们将在本书的 2.2 节对此计算规则进行更多的讨论。

式 (1.55) 中的 α_i 可用式 (1.56) 计算：

$$\alpha_i = (\varphi_i, \psi) \tag{1.56}$$

若状态用波函数表示，则

$$(\varphi_i, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{1.57}$$

若状态用态矢量表示，则

$$(\varphi_i, \psi) = \langle \varphi_i | \psi \rangle \tag{1.58}$$

笔记

不同的计算方法不会改变计算结果 $P(\varphi_i|\psi)$。

若 $(\psi', \psi) = 0$，则称态 ψ 和 ψ' 是正交的。若 $(\psi, \psi) = 1$，则称态 ψ 是归一的。

可以证明，任何厄米算符 $\hat{A}$ 的不同本征值 a_i、a_j 对应的本征态 φ_i、φ_j 是正交的。由于本书已要求所有物理态都是归一化的，因此式 (1.54) 右侧的各个不同的态 $\{\varphi_i\}$ 是正交归一的。

问题 1.10　证明任何厄米算符 $\hat{A}$ 的不同本征值 a_i、a_j 对应的本征态 φ_i、φ_j 是正交的。

例题 1.11　证明：若式 (1.54) 中的 ψ 和φ_i 都是波函数，则 $\alpha_i = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$。

解　对于

$$\psi = \sum_i \alpha_i \varphi_i \tag{1.59}$$

两侧同时乘以 φ_i^* 并对 x 积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \sum_j \alpha_j \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\varphi_j(x)\mathrm{d}x \tag{1.60}$$

因为 $\{\varphi_i\}$ 为算符 $\hat{A}$ 的不同本征值的本征态，所以它们正交归一，即有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\varphi_j(x)\mathrm{d}x = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \tag{1.61}$$

因此 $\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_i^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$ 等于 α_i，得证。

笔记

我们已经说过波函数表示系统的状态。本书稍后将会介绍，除了波函数外，也可以用态矢量表示系统的状态。此处我们用到的 ψ 和 φ_i，它们既可以是波函数，也可以是态矢量。

例题 1.12 从前述内容我们了解到，获得哪一个观测结果一般无法预先确定，它有一个概率分布。这是不是意味着，被测量系统不能处于明确的状态？

解 被测系统可以有明确的状态，比如说明确的波函数 $\psi(x)$。在明确状态的前提下，获得哪个观测结果一般无法预先确定，它有一个概率分布。

例题 1.13 已知物理量 a 的算符 $\hat{A}$ 及其本征值和本征态，是不是获得测量结果 i（即获得值 a_i）的概率就可以计算了？

解 不可以。计算这个概率还需要明确系统在测量之前的状态 ψ，然后用式 (1.55) 计算。若不给出测量之前系统的状态 ψ，则无法写出式 (1.54) 的右边，亦无法知道 $\{\alpha_i\}$ 的值。所谓“获得测量结果 i 的概率”，总是指“粒子处于状态 ψ 的条件下获得测量结果 i 的概率”，我们把它写为 $P(i|\psi)$。

例题 1.14 回顾 1.3 节中的无限深势阱及能量本征态公式 (1.44)。如果阱中粒子的状态是 $\psi=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)$，测量阱中粒子的能量，下列哪些值是可能看到的（概率大于零）？测量后粒子的状态是什么？

1. E_1；　2. E_2；　3. $\dfrac{E_1+E_2}{2}$；　4. E_3。

解 选项 1 和选项 2，根据式 (1.55)，测得 E_1 或 E_2 的概率均为 1/2。选项 3 的数值不是被测物理量算符（能量算符，即哈密顿量）的本征值，不可能观测到。选项 4 的值是被测物理量算符的本征值，但是按题设条件给出的粒子在测量前的状态，测得 E_3 的概率为零。若测得 E_1，粒子在测量后的状态为 φ_1；若测得 E_2，粒子在测量后的状态为 φ_2。

例题 1.15 如果测量前的状态就是 φ_1，即 $\psi=\varphi_1$，那获得各种测量结果的概率是多少？

解 由于此时 $\psi=\varphi_1$，这已经是式 (1.54) 的形式，此时 $\alpha_1=1$；其余的 $\alpha_i=0$（即 $i\neq1$ 时的所有 α_i）。获得第 1 个结果（即 a_1）的概率为 1，其他为 0。显然，如果测量前系统的状态是 $\psi=\varphi_i$，则获得测量结果 i 的概率为 1，其他为 0。

例题 1.16 如果测能量，处于什么状态的粒子具有确定的测量结果？

解 哈密顿量本征态。如果在测量之前粒子处于状态 $\psi=\varphi_i$ 上，则测得 E_i 的概率为

$$P(E_i|\psi=\varphi_i)=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_i^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x=1 \tag{1.62}$$

笔记

因此，我们可以把哈密顿量本征态叫做“能量具有确定值的态”或者“对能量有确定测量结果的态”。类似地，物理量 a 对应的算符为 $\hat{A}$ 的任何本征态也被称为“物理量 a 有确定值的态”或者“对物理量 a 有确定测量结果的态”。

例题 1.17 波函数 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi$ 和波函数 ψ 是否表示物理上等价的状态（即是否表示同一个物理状态）？（θ 是与 x 无关的实数。）

解 是。因为它们没有任何可观测意义上的差异。假如按式 (1.54)，对 ψ 能写出 $\psi=\sum\limits_i\alpha_i\varphi_i$，则对 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi$ 一定能写出 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi=\sum\limits_i\alpha_i'\varphi_i$，其中 $\alpha_i'=\mathrm{e}^{i\theta}\alpha_i$。对于态 ψ 测得结果 i 的概率为 $P(i|\psi)=|\alpha_i|^2$，对于态 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi$ 测得结果 i 的概率为 $P(i|\mathrm{e}^{i\theta}\psi)=|\mathrm{e}^{i\theta}\alpha_i|^2$。显然，对任何测量结果 i，我们都有：$P(i|\psi)=P(i|\mathrm{e}^{i\theta}\psi)$。这就证明了上述两个态 ψ 和 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi$ 的任何单次测量结果概率都相等，当然不存在可观测意义上的差异。（“任何单次测量结果概率都相等”当然也就意味着测量任何物理量的期望值也一定相等。）

笔记

我们问两个波函数是否表示同一个物理状态，并非问它们在数学上是否相等。好比说，我们问鲁迅和周树人是否是同一个人，这不是在问汉字“鲁迅”和汉字“周树人”是否一样，它们当然不一样，但它们仍代表同一个人。

两个态在物理上等价，是指它们没有可观测的差异，即任何测量都无法区分这两个态。它们表示同一个物理状态。

两个态只要存在可观测的差异，则是物理上不同的态。即，当发现任何具体的可观测差异，那这两个态肯定是两个不同的物理状态。

例题 1.18 对上题的解答，就说“因为 $\psi(x)$ 和 $\mathrm{e}^{i\theta}\psi(x)$ 模平方相等，因此它们对 x 的概率分布相等，因此它们表示同一个物理状态”，行不行？

解 不行。对 x 的概率分布只是系统的一种可观测信息，不是所有可观测信息。例如我们可以找到这样的例子：两个波函数模平方相等但动量期望值不等。

例题 1.19 写出例题 1.18 中“例如”中的具体波函数。

解 波函数 $\psi(x)=\mathcal{N}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}$。显然，无论 k_0 取何值，模平方不变。但是例题 1.4 已经证明，对不同的 k_0，动量期望值（$\hbar k_0$）不相同。这清楚地显示，取不同 k_0，波函数 $\psi(x)=\mathcal{N}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x-u_0x^2}$ 表示不同的物理态，尽管波函数模平方都相同。