

热力学与统计物理

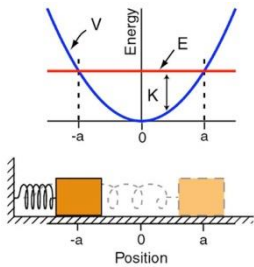
王延颢

2020 年 10 月 31 日

十一、量子力学基本概念

量子力学是研究亚原子粒子相关现象的主要物理学理论。本章通过比较一维的经典谐振子和一维的量子谐振子的求解为例，简单地介绍一些量子力学的基本概念以及不含时薛定谔方程。

11.1. 一维经典谐振子



一维经典谐振子满足以下关系：

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (11.1)$$

其中 F 为作用力， x 为粒子的坐标， V 为作用势， k 为谐振子系数。
牛顿定律：

$$F = ma$$

$$a(x) = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (11.3)$$

由以上三式可得

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (11.4)$$

如果给定初始条件 $x(t=0) = x_0$ 和 $\frac{d}{dt}x(t=0) = 0$ ，可得

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (11.5)$$

也就是一旦初始条件确定，系统随时间的演化是完全确定的。换言之，系统的所有物理性质原则上是可以事先完全精确预测的。

11.2. 德布罗意波和测不准原理

经典图像直观且对大部分宏观体系足够精确，但对于很多微观体系不再适用。任何粒子都具有**波粒二象性**：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (11.6)$$

其中 λ 是粒子的固有波长， p 是粒子的动量， m 是粒子的质量， v 是粒子的速度， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} / \text{s}$ 是普朗克常数。

对于 1 Kg 以 1 m/s 的速度运动的宏观物体，其固有波长为 $\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} / \text{s}}{1 \text{ Kg} \cdot 1 \text{ m/s}} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}$ ，所以其波动性可以忽略不计。而对于能量

$E = 10 \text{ eV}$ 的电子（质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ ），动量 $p = \sqrt{2mE} = 4.2 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{s} / \text{m}$ ，波长为 $\lambda = \frac{h}{p} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，比电子等效半径 $2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$ 大得多！所以电子的波动性不可忽略。

波粒二象性的表现之一为测不准关系

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (11.7)$$

其中 x 为粒子的位置， p 为粒子的动量， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。另一常见的测不准关系为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (11.8)$$

两个共轭的物理量都应该满足测不准关系。因此经典确定性轨道的概念不适用于微观粒子。对粒子位置的描述需要引入几率波的概念，即位置不唯一确定，但其几率分布在恒定势场下是确定的。

11.3. 量子态和波函数

一个微观粒子所处的任意量子态可以用右矢 $|\alpha\rangle$ 表示，其复共轭 $|\alpha\rangle^*$ 记为左矢 $\langle\alpha|$ 。一组正交完备归一的基矢 $\{|a_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ 的内积：

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij} \quad (11.9)$$

满足完备性条件

$$\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = 1 \quad (11.10)$$

利用完备性条件可以展开任一量子态：

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \quad (11.11)$$

其中 $c_i = \langle a_i | \alpha \rangle$ 。基矢可以定义在离散空间，也可以定义在连续空间（如位置 $|\mathbf{x}\rangle$ 和动量 $|\mathbf{p}\rangle$ ）。

波函数是某量子态在给定基矢表象下的内积函数，如一维位置波函数

$$\psi(x) \equiv \psi_\alpha(x) = \langle x | \alpha \rangle \quad (11.12)$$

粒子在位置 x 出现的几率为 $|\psi(x)|^2$ ，且满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1 \quad (11.13)$$

粒子的平均位置

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad (11.14)$$

平均势能

$$\langle V(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) V(x) \psi(x) dx \quad (11.15)$$

所以在位置表象下，**位置算符**就是 x ，**势能算符**就是 $V(x)$ 。

粒子的动量几率波为

$$\varphi(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (11.16)$$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p) p \varphi(p) dp = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (-i\hbar \nabla) \psi(x) dx \quad (11.17)$$

根据上式，可以定义在位置表象下的**动量算符** $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ ，则**动能算符** $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ ，哈

密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ 。普遍意义上，任一力学量 A 的平均值

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx = \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle \quad (11.18)$$

任何可观测量对应的算符都是厄密算符（本征值为实数的算符）。

空间中的自由粒子的量子态为平面波 $|p\rangle$ ，位置表象下的波函数为

$$\langle x | p \rangle = \exp\left(-i \frac{px}{\hbar}\right) \quad (11.19)$$

具有单一动量 $p = \hbar k$ ，对应的粒子能量 $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，其中 k 是波矢。粒子的空间位置完全不确定。

11.4. 薛定谔方程

非相对论近似下，微观粒子在稳恒势场下的运动规律用**含时薛定谔方程**描述：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha(t)\rangle = \hat{H} |\alpha(t)\rangle \quad (11.20)$$

其中哈密顿量

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \quad (11.21)$$

在位置表象下为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (11.22)$$

含时薛定谔方程的通解为

$$|\alpha(t)\rangle = \exp\left(-i\frac{Ht}{\hbar}\right)|\alpha(0)\rangle, \quad (11.23)$$

所以对于恒定势场 V ，通常只需要求解不含时薛定谔方程

$$\hat{H}|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle \quad (11.24)$$

这是一个本征方程，可以求得一组正交完备归一的本征态 $\{|a_i\rangle, i=1,2,\dots\}$ 和相应的本征能量

$\{\varepsilon_i\}$ 。上式左乘 $\langle x|$ ，可得位置表象下的薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (11.25)$$

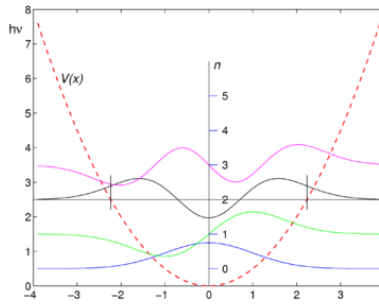
对应于本征能量 ε_i 的本征函数为 $\phi_i = \langle x|a_i\rangle$ 。

对于两个力学量，定义对易算符 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 。经典力学中对易算符的值恒为 0，

量子力学中则不一定为 0。例如位置和动量满足基本对易关系 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta}$ ；对于角动量

$\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p}$ ， $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{l}_\gamma$ ， $[\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0$ 。测不准原理是基本对易关系的数学结论。

11.5. 一维量子谐振子



一维量子谐振子势

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2, \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (11.26)$$

求解薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (11.27)$$

最终解得

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0, n = 0, 1, 2, \dots \quad (11.28)$$

$$\psi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right) H_n(\alpha x) \quad (11.29)$$

其中 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$, $N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}}$, $H_n(\alpha x)$ 为 Hermite 多项式。注意此时粒子具有**零点能**,

即基态能量 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ 不为零。

定义**湮灭算符**

$$a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega}\right) \quad (11.30)$$

和**产生算符**

$$a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega}\right) \quad (11.31)$$

服从**正则对易关系**

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (11.32)$$

厄密的**粒子数算符**定义为

$$N \equiv a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (11.33)$$

从而哈密顿量

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2}\right) \quad (11.34)$$

与粒子数算符对易 $[H, N] = 0$ 。粒子数算符的本征态满足

$$N|n\rangle = n|n\rangle \quad (11.35)$$

同时也是哈密顿量的本征态

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (11.36)$$

对应的能量本征态

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (11.37)$$

粒子数算符和产生、湮灭算符的对易关系为

$$[N, a] = -a \quad (11.38)$$

和

$$[N, a^\dagger] = a^\dagger \quad (11.39)$$

从而有

$$Na^\dagger |n\rangle = (n+1)a^\dagger |n\rangle \quad (11.40)$$

和

$$Na |n\rangle = (n-1)a |n\rangle \quad (11.41)$$

可以推导得到

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (11.42)$$

和

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (11.43)$$

基态（无粒子状态） $|0\rangle$ 对应的能量本征态为 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ，高阶本征态

$$|n\rangle = \left[\frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \right] |0\rangle \quad (11.44)$$

对应的本征能量

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11.45)$$

11.6. 态叠加原理

同一个体系中的任一可能态可以由其他态线性叠加而成，例如

$$|\alpha\rangle = c_1 |\beta\rangle + c_2 |\gamma\rangle \quad (11.46)$$

特别地，任一波函数可以用基态波函数展开：

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (11.47)$$

注意波函数对应的几率 $P = |\psi|^2$ 并不满足线性叠加关系。对应的体系能量也满足线性叠加关系，例如

$$E_\alpha = |c_1|^2 E_\beta + |c_2|^2 E_\gamma \quad (11.48)$$

特别地，用本征能量展开：

$$E = \sum_i |c_i|^2 \varepsilon_i \quad (11.49)$$

进行测量时，量子系统会以给定几率“塌缩”到某个本征态。

11.7. 定域与非定域粒子

是经典粒子是可分辨的，即粒子是可以进行标号并且跟踪每个粒子的轨迹的，然而全同的量子粒子是不可分辨的。1924 年，玻色在讲课时犯了一个低级的统计错误，类似于同时

扔两枚硬币得到一正一反的几率为 $\frac{1}{3}$ （两正、两反、正反或者反正不加区分），但是发现可以解释量子实验中的费解现象。玻色由此认为量子粒子是不可分辨的。他的理论得到了爱因斯坦的支持，由此得到玻色—爱因斯坦统计并且预言了玻色—爱因斯坦凝结。量子粒子不可分辨的物理图象是两个波函数可以交叠的量子粒子其实不再有两个可分辨的粒子，只存在一个共同的波函数，只是在把共同波函数写成数学形式时必须要对粒子进行标号，因此要把标号后的形式和粒子互换后的形式做平均，从而准确描述全同量子粒子的不可分辨性。

注意只有非定域（波函数有交叠）的全同量子粒子具有不可分辨性，因此服从玻色—爱因斯坦统计（交换对称）或者费米—狄拉克统计（交换反对称）。当两个量子粒子的波函数在空间上完全分开并且永远不交叠时，粒子依然是可分辨的（可以进行标号），此时量子粒子系统和经典粒子系统类似，服从的是麦克斯韦—玻尔兹曼分布。

11.8. 玻色子与费米子

计入粒子的自旋自由度，量子粒子分为玻色子（自旋为整数）和费米子（自旋为半整数）。玻色子具有交换对称性，即交换任意两个粒子对体系的物理性质没有任何影响，并且多个粒子可以处在同一量子态；而费米子具有交换反对称性，即交换两个粒子时波函数反号，并且由泡利不相容原理，不能有两个粒子处在同一量子态。

由交换对称性，两个无相互作用的玻色子的波函数可以写为：

$$\psi_B(1,2) \equiv \psi_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)) \quad (11.50)$$

两个波函数可以相同，也可以不同。可以直接推广到多个粒子的情形。

由交换反对称性，两个无相互作用的费米子的波函数可以写为：

$$\begin{aligned} \psi_F(1,2) \equiv \psi_F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (11.51)$$

推广到多个粒子的情形，写成 Slater 行列式：

$$\psi_F(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (11.52)$$

其中单粒子波函数不能完全相同，并且满足正交归一化条件：

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (11.53)$$

引入算符

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (\pm 1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{1} \pm \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} \pm \dots \right] \quad (11.54)$$

其中加号对应于玻色子，减号对应于费米子， $\hat{P}_{ij}$ 为二体交换算符， $\hat{P}_{ijk}$ 为三体交换算符，...，
则

$$\psi_F = \hat{A}[\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)] = \hat{A}\Pi \quad (11.55)$$

其中 $\Pi \equiv \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)$ 。