量子统计

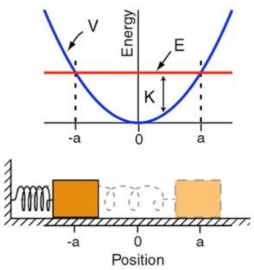
王延颋

2015 年 1 月 7 日

1. 量子力学基本概念

此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。

1.1. 一维经典谐振子



一维经典谐振子满足以下关系：

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{1.1}$$

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：

$$F = ma \tag{1.2}$$

$$a(x) = \frac{d^2x}{dt^2} \tag{1.3}$$

由以上三式可得

$$-kx = m\frac{d^2x}{dt^2} \tag{1.4}$$

如果给定初始条件 $x(t=0) = x_0$，可得

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t), \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.5}$$

1.2. 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

都有波粒二象性：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{1.6}$$

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，$h = 6.626\times10^{-34}\,\mathrm{m^2\cdot Kg/s}$ 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 $\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{m^2\cdot Kg/s}}{1\mathrm{Kg}\cdot 1\mathrm{m/s}} = 6.626\times10^{-34}\,\mathrm{m}$，所以其波动性可以忽略不计。而对于能量 $E = 10\mathrm{eV}$ 的电子（质量为 $9.1\times10^{-31}\,\mathrm{Kg}$），动量 $p = \sqrt{2mE} = 4.2\times10^{-24}\,\mathrm{J\cdot s/m}$，波长为 $\lambda = \frac{h}{p} = 1.6\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，比电子等效半径 $2.82\times10^{-15}\,\mathrm{m}$ 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

$$\Delta x\cdot\Delta p \ge \frac{\hbar}{2} \tag{1.7}$$

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

$$\Delta E\cdot\Delta t \ge \frac{\hbar}{2} \tag{1.8}$$

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。

如果粒子位置波函数记为 $\psi(x)$，则粒子在位置 x 出现的几率为 $|\psi(x)|^2$，且满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \tag{1.9}$$

粒子的平均位置

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)x\psi(x)dx \tag{1.10}$$

平均势能

$$\langle V(x)\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)V(x)\Psi(x)dx \tag{1.11}$$

所以位置算符就是x，势能算符就是$V(x)$。

粒子的动量几率波为

$$\varphi(p)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx \tag{1.12}$$

$$\langle p\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^*(p)p\varphi(p)dp=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)(-i\hbar\nabla)\psi(x)dx \tag{1.13}$$

根据上式，可以定义算符 $\hat{p}=-i\hbar\nabla$，则动能算符 $\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$，哈密顿量 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V$。普遍意义上，任一力学量$A$的平均值

$$\langle A\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\hat{A}\psi(x)dx=\langle\psi(x)|\hat{A}|\psi(x)\rangle \tag{1.14}$$

符号$\langle\ |$ 称为刁矢（bra），$|\ \rangle$ 称为刃矢（ket）。

1.3. 不含时薛定谔方程

非相对论近似下，微观粒子在稳恒势场下的运动规律用薛定谔方程描述：

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{1.15}$$

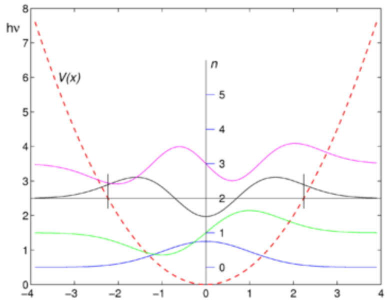
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi=E\psi \tag{1.16}$$

解此本征方程可得一组本征态$\{\phi_i\}$及其对应的本征能量$\{\varepsilon_i\}$，且本征态满足正交归一化条件

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle=\delta_{ij} \tag{1.17}$$

对于两个力学量，定义对易算符$\left[\hat{A},\hat{B}\right]\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$。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。例如位置和动量对易$\left[\hat{x}_\alpha,\hat{p}_\beta\right]=i\hbar\delta_{\alpha\beta}$；对于角动量$\hat{\vec{l}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$，$\left[\hat{l}_\alpha,\hat{l}_\beta\right]=\varepsilon_{\alpha\beta}i\hbar\hat{l}_\gamma$，$\left[\hat{\vec{l}}^2,\hat{l}_\alpha\right]=0$。

1.4. 一维量子谐振子



一维量子谐振子势

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega_0^2x^2,\omega_0=\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.18}$$

求解薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega_0x^2\right)\psi(x)=E\psi(x) \tag{1.19}$$

最终解得

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0,n=0,1,2,\cdots \tag{1.20}$$

$$\psi_n(x)=N_n\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)H_n(\alpha x) \tag{1.21}$$

其中$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$，$N_n=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^nn!}\right)^{\frac{1}{2}}$，$H_n(\alpha x)$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。

1.5. 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：

$$\psi=\sum_i c_i\phi_i \tag{1.22}$$

且对应的体系能量也满足线性叠加关系：

$$E=\sum_i c_i \varepsilon_i \tag{1.23}$$

1.6. 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：

$$\psi_{\mathrm{B}}(1,2)\equiv\psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)+\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\right) \tag{1.24}$$

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：

$$\begin{aligned}\psi_{\mathrm{F}}(1,2)&\equiv\psi_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)-\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_1(1) & \phi_2(1)\\ \phi_1(2) & \phi_2(2)\end{vmatrix}\end{aligned} \tag{1.25}$$

推广到多个粒子的情形，写成 Slater 行列式：

$$\psi_{\mathrm{F}}(1,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1)\\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2)\\ & \vdots & & \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N)\end{vmatrix} \tag{1.26}$$

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：

$$\left\langle\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle=\delta_{ij} \tag{1.27}$$

引入算符

$$\hat{A}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{p=0}^{N-1}(-1)^p\,\hat{P}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\left[\hat{1}-\sum_{ij}\hat{P}_{ij}+\sum_{ijk}\hat{P}_{ijk}-\cdots\right] \tag{1.28}$$

其中 $\hat{P}_{ij}$ 为二体交换算符， $\hat{P}_{ijk}$ 为三体交换算符，...，则

$$\Phi=\hat{A}\left[\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\right]=\hat{A}\Pi \tag{1.29}$$

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