

高等统计物理

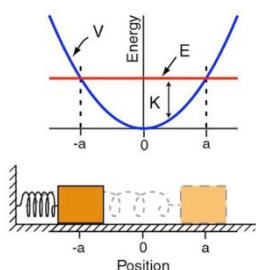
王延颢

2017 年 2 月 16 日

1. 量子力学基本概念

量子力学（Quantum Mechanics）是研究亚原子粒子相关现象的主要物理学理论。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：

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

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：

$$F = ma \quad (1.2)$$

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

由以上三式可得

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.4)$$

如果给定初始条件 $x(t=0) = x_0$ ，可得

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

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。

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：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.6)$$

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，

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} / \text{s}$ 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。

略。

波粒二象性的表现之一为测不准关系

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.7)$$

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

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.8)$$

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

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

粒子的平均位置

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

平均势能

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

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

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

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

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

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

符号 $\langle \quad |$ 称为左矢 (bra)， $| \quad \rangle$ 称为右矢 (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：

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.15)$$

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

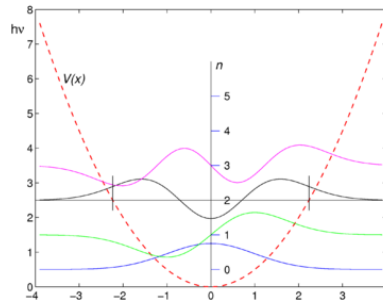
解此本征方程可得一组本征态 $\{\phi_i\}$ 及其对应的本征能量 $\{\varepsilon_i\}$ ，且本征态满足正交归一化条件

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.17)$$

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。例如位置和动量对易 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$ ；对于角动量 $\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p}$ ，
 $[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{l}_\gamma$ ， $[\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0$ 。

1.4. 一维量子谐振子



一维量子谐振子势

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

求解薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.19)$$

最终解得

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

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

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。

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：

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.22)$$

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：

$$E = \sum_i c_i \varepsilon_i \quad (1.23)$$

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：

$$\psi_B(1,2) \equiv \psi_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2)) \quad (1.24)$$

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：

$$\begin{aligned} \psi_F(1,2) \equiv \psi_F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.25)$$

推广到多个粒子的情形，写成 Slater 行列式：

$$\psi_F(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.26)$$

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：

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.27)$$

引入算符

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

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

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

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