量子物理复习笔记

不考的内容：周期性，一维谐振子经典求解

重点考察的内容：薛定谔方程，本征值本征矢求解，哈密顿算符

数学基础

波函数空间

量子物理中单个粒子用$\Psi(\vec{r},t)$表示，波函数的模的平方（波的强度）代表时刻 t、在空间$\vec{r}$点处，单位体积元中微观粒子出现的概率。

波函数空间F上内积的定义：$(\phi,\psi)=\int d^3r\phi^*(r)\psi(r)$

波函数空间上内积的性质：

- $(\phi,\psi)=(\psi,\phi)^*$
- $(\phi,\lambda_1\psi_1+\lambda_2\psi_2)=\lambda_1(\phi,\psi_1)+\lambda_2(\phi,\psi_2)$
- $(\lambda_1\phi_1+\lambda_2\phi_2,\psi)=\lambda_1^*(\phi_1,\psi)+\lambda_2^*(\phi_2,\psi)$

内积对第二个是线性的，对第一个因子是反线性的。

离散正交基

- $(u_i,u_j)=\delta_{ij}$
- F中任意波函数都可以由$u_i(\vec{r})$唯一的展开。$\Psi(\vec{r})=\sum_i c_iu_i(\vec{r})$。$c_i$称为波函数在$u_i$上的分量。$c_i=(u_i,\Psi)$

基矢完备性（封闭性）条件：

$$\sum_i u_i^*(\vec{r'})u_i(\vec{r})=\delta(\vec{r}-\vec{r'})$$

正交归一性条件：

$$(u_i,u_j)=\delta_{ij}$$

连续正交基

连续，不属于L_2空间，但波函数依然可以在其上展开，同样满足正交归一性和完备性。

	离散基 $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$	连续基 $\{w_\alpha(\boldsymbol{r})\}$
正交归一关系式	$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$	$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha')$
封闭性关系式	$\sum_i u_i(\boldsymbol{r})u_i^*(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$	$\int \mathrm{d}\alpha w_\alpha(\boldsymbol{r})w_\alpha^*(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$
波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的展开式	$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})$	$\psi(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}\alpha c(\alpha) w_\alpha(\boldsymbol{r})$
$\psi(\boldsymbol{r})$ 的分量	$c_i = (u_i, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r u_i^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$	$c(\alpha) = (w_\alpha, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r w_\alpha^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$
标量积	$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$	$(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha b^*(\alpha)c(\alpha)$
模方	$(\psi, \psi) = \sum_i \lvert c_i\rvert^2$	$(\psi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha \lvert c(\alpha)\rvert^2$

左矢和右矢

右矢：态空间中的元素

一个量子态可以用一个态矢量表示，每个波函数可与态矢量一一对应。

$$\Psi(\vec{r}) \in F \Leftrightarrow |\Psi\rangle \in E$$

态空间内积$(|\Psi\rangle, |\phi\rangle) = \langle\Psi|\phi\rangle$为一个复数。

左矢：态空间对偶空间中的元素

- 每一个右矢都对应于一个左矢，但并非每一个左矢都对应于一个右矢。
- $|\lambda\phi\rangle = \lambda |\phi\rangle$, $\langle\lambda\phi| = \lambda^* \langle\phi|$

线性算符

线性算符A使每一个右矢$|\psi\rangle$都有一个对应的右矢$|\psi'\rangle$，
且这种对应关系是线性的：

$$|\psi'\rangle = A |\psi\rangle$$

$$A(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle) = \lambda_1 A |\psi_1\rangle + \lambda_2 A |\psi_2\rangle$$

对易子算符

$$[A,B] = AB - BA$$

一些恒等式:

$$\begin{aligned}
&[A,B] = -[B,A] \\
&[A,B+C] = [A,B] + [A,C] \\
&[A+B,C] = [A,C] + [B,C] \\
&[A,BC] = [A,B]C + B[A,C] \\
&[AB,C] = [A,C]B + A[B,C]
\end{aligned}$$

$[A,B]=0$ 称为满足对易关系

矩阵元

$\langle\phi|\,A\,|\psi\rangle$ 是一个数

投影算符

$$P_\psi = |\psi\rangle\,\langle\psi|$$

其中ψ满足$\langle\psi|\,|\psi\rangle = 1$

将其作用于任一右矢，即得到与$|\psi\rangle$成正比的右矢。

性质：$P_\psi^n = P_\psi$

厄米共轭

伴随算符

A的伴随算符为$A^\dagger$

$$\langle\psi|\,A^\dagger\,|\phi\rangle = \langle\phi|\,A\,|\psi\rangle^*$$

$$(\phi, A\psi) = (A^\dagger\phi, \psi)$$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$$

运算规则

- 将常数换成其共轭复数

- 将右矢换成其对应的左矢
- 将左矢换成其对应的右矢
- 将算符换成其伴随算符
- 即颠倒各因子的顺序（但常数的位置无关紧要）

$$(\lambda \langle u| A |v\rangle)^\dagger = \lambda^* \langle v| A^\dagger |u\rangle$$

厄米算符

$$A = A^\dagger$$

$$\langle \psi| A |\phi\rangle = \langle \phi| A |\psi\rangle^*$$

$$\lambda\langle\psi|\psi\rangle = \langle \psi| A |\psi\rangle = \langle \psi| A^\dagger |\psi\rangle = (\langle \psi| A |\psi\rangle)^\dagger = \lambda^*\langle\psi|\psi\rangle$$

厄米算符的本征值是实数

基矢

一组正交归一基必须满足归一性与完备性。

- $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$
- $\sum |u_i\rangle \langle u_i| = I$

在这组基下，右矢可以表示为列向量，左矢可以表示为行向量，算符可以表示为矩阵。

如果要转换基，例如从$\{u\}$转化到$\{s\}$。定义变换矩阵S，$S_{ik} = \langle u_i|s_k\rangle$

$$\langle t_k|\psi\rangle = \sum\langle t_k|u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \sum S^\dagger_{ki}\langle u_k|\psi\rangle$$

$$\langle \psi|t_k\rangle = \sum\langle \psi|u_i\rangle\langle u_i|t_k\rangle = \sum\langle \psi|u_i\rangle S_{ik}$$

薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t)$$

若势能U与时间无关，则可得到定态薛定谔方程。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

引入哈密顿算符

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]$$

定态薛定谔方程变为

$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

$\psi(\vec{r})$为本征函数，E为本征值。本征函数构成正交归一集。

能量平均值$\langle H\rangle=E$。

含时波函数

$$\Psi(\vec{r},t)=T(t)\psi(\vec{r})=e^{\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\vec{r})$$

概率密度

$$\rho=|\Psi|^2$$

概率流

$$\vec{J}=\frac{\hbar}{2mi}[\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*]$$

补充：关于∇算子

Nabla算子可以用来表示一个矢量场的通量。

定义$\nabla=\frac{\partial}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$，则一个矢量场$F$，$\frac{\partial F_x}{\partial x}+\frac{\partial F_y}{\partial y}+\frac{\partial F_z}{\partial z}=\nabla\cdot F$

高斯公式可以写作$\int_V\nabla F dv=\int_S F ds$

斯托克斯公式可以写作$\int_S\nabla\times F ds=\int_C F\cdot dl$

例题

2. 设$\psi_1(\boldsymbol{r},t)$和$\psi_2(\boldsymbol{r},t)$是薛定谔方程$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V(\boldsymbol{r})\psi$的两个解，证明$\int\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}^3x$与时间无关。

证　ψ_1和ψ_2分别满足薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_1+V(\boldsymbol{r})\psi_1,\qquad(1)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_2=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_2+V(\boldsymbol{r})\psi_2,\qquad(2)$$

以ψ_1^*左乘式(2)，ψ_2左乘式(1)的共轭，再相减即得

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^*\psi_2)&=\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2\nabla^2\psi_1^*-\psi_1^*\nabla^2\psi_2)\\&=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^*-\psi_1^*\nabla\psi_2),\qquad(3)\end{aligned}$$

再对全空间积分，得到

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}^3x&=\frac{\hbar^2}{2m}\int\nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^*-\psi_1^*\nabla\psi_2)\mathrm{d}^3x\\&=\frac{\hbar^2}{2m}\oint(\psi_2\nabla\psi_1^*-\psi_1^*\nabla\psi_2)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s},\qquad(4)\end{aligned}$$

其中$\mathrm{d}\boldsymbol{s}$为面元，按照波函数在无穷远处迅速趋于零的条件，式(4)右端之面积分为零，故得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}^3x=0,\qquad(5)$$

即$\int\psi_1^*\psi_2\mathrm{d}^3x$与时间无关。

其中(4)就用到了高斯公式。(5)之所以等于0是因为粒子在无穷远处的概率极小，其概率流密度趋于零，故在无穷远处面积分为0。

定态问题

一维无限深势阱

$$\begin{cases}-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) & 0<x<a\\ \psi(x=0)=\psi(x=a)=0\end{cases}$$

方程的通解为$\psi=C_1e^{r_1x}+C_2e^{r_2x}$

由1式的特征方程得$r_1=i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$，$r_2=-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

由2式可得$C_1=-C_2$，$E_n=\frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$。

再由归一化条件得到$C_1 = -C_2 = \sqrt{\frac{1}{2a}}$，于是

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & 0 \le x \le a \\ 0 \quad 0 > x, x > a \end{cases}$$

一维谐振子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2 \cdots$$

自由粒子波函数与波包

一维自由粒子

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

定义$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)}$$

自由空间中运动的粒子无确定能量

对于一般定态问题，可以利用$\Psi(\vec{r}, t = 0)$的初始条件

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{ikx} dk$$

对波函数进行傅里叶变换

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(k)e^{i(kx-\omega t)}dk \qquad \omega=\frac{\hbar k^2}{2m}$$

相速度$v_k=\frac{\omega}{k}=\frac{\hbar k}{2m}$，群速度$v_g=2v_k=\frac{\hbar k}{m}$

高斯波包

设一维高斯波包

$$\phi(p)=Ae^{-(p-p_0)^2d^2/\hbar^2}$$

这里$p=\hbar k$。$v=\frac{p_0}{m}, \Delta=\frac{\hbar}{2md^2}t$

- 波包最大值以群速度v移动
- 宽度Δ随时间增大
- 平均坐标$\langle x\rangle=vt$
- 位置坐标方差

> $$\delta_x^2=\int dx|\Psi(x,t)|^2(x-vt)^2=d^2(1+\Delta^2)$$

位置、动量算符

如果用动量p为自变量表示波函数$C(p,t)$，就可以得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int C(p,t)e^{\frac{i}{\hbar}px}dp$$

$$C(p,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int\Psi(x,t)e^{-\frac{i}{\hbar}px}dx$$

拓展到三维空间

$$\Psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int C(p,t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}d^3\vec{p}$$

$$C(\vec{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\Psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}$$

定义位置算符$\hat{\vec{r}}\Psi=\vec{r}\Psi$，位置算符函数$F(\hat{x},\hat{y},\hat{z})\Psi=F(x,y,z)\Psi$

证明：位置算符是厄米算符

$(\phi,A\psi)=(A^\dagger\phi,\psi)$，这是所有算符都满足的性质。

$$\left\langle \Phi,\ \hat{\vec{r}}\Psi \right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Phi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{r}}\Psi(\vec{r},t)dx=$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\Phi^*(x,t)\vec{r}\Psi(x,t)dx$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\vec{r}\Phi(x,t)\right]^*\Psi(x,t)dx$$

$$=\left\langle \hat{\vec{r}}\Phi,\ \Psi \right\rangle$$

则$\langle\hat{\vec{r}}\Phi,\Psi\rangle=\langle\hat{\vec{r}}^\dagger\Phi,\Psi\rangle$，所以$\hat{\vec{r}}=\hat{\vec{r}}^\dagger$

动量算符

$$\hat{p_x}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

它同样也是厄米算符

动量算符与位置算符的对易关系:

$$\left.\begin{aligned}[\hat{x},\hat{y}]&=0\\ [\hat{y},\hat{z}]&=0\\ [\hat{z},\hat{x}]&=0\end{aligned}\right\}\Rightarrow [x_\alpha,x_\beta]=0\quad \alpha,\beta=1,\ 2,\ 3$$

$$(x_1=x,\ x_2=y,\ x_3=z)$$

$$\left.\begin{aligned}[\hat{p}_x,\ \hat{p}_y]&=0\\ [\hat{p}_y,\ \hat{p}_z]&=0\\ [\hat{p}_z,\ \hat{p}_x]&=0\end{aligned}\right\}\Rightarrow \left[\hat{p}_\alpha,\ \hat{p}_\beta\right]=0\quad \alpha,\beta=1,\ 2,\ 3$$

$$(\hat{p}_1=\hat{p}_x,\ \hat{p}_2=\hat{p}_y,\ \hat{p}_3=\hat{p}_z)$$

$$\begin{matrix}\left[x,\hat{p}_x\right]=i\hbar & \left[x,\hat{p}_y\right]=\left[x,\hat{p}_z\right]=0\\ \left[y,\hat{p}_y\right]=i\hbar & \left[y,\hat{p}_x\right]=\left[y,\hat{p}_z\right]=0\\ \left[z,\hat{p}_z\right]=i\hbar & \left[z,\hat{p}_x\right]=\left[z,\hat{p}_y\right]=0\end{matrix}\Rightarrow \begin{matrix}\left[x_\alpha,\ \hat{p}_\beta\right]=i\hbar\delta_{\alpha\beta}\\ (\alpha,\beta=1,\ 2,\ 3)\end{matrix}$$

应用：一维谐振子与升降算符

哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{1}{2m}[\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2]$$

引入升降算符

$$\hat{a}_+ = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(-i\hat{p} + m\omega\hat{x})$$

$$\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(i\hat{p} + m\omega\hat{x})$$

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2})$$

- $(\hat{a}_+)^\dagger = \hat{a}_-$
- $\langle\psi, \hat{a}_+\hat{a}_-\psi\rangle \geq 0$
- $[\hat{a}_+, \hat{a}_-] = -1$
- $[\hat{a}_+, \hat{a}_+\hat{a}_-] = -\hat{a}_+$
- $[\hat{a}_-, \hat{a}_+\hat{a}_-] = \hat{a}_-$

定义算符$\hat{N} = \hat{a}_+\hat{a}_-$

$$\hat{N}\psi_n = n\psi_n$$

$$\hat{N}(\hat{a}_-\Psi_n) = (n-1)(\hat{a}_-\Psi_n)$$

$$\hat{N}(\hat{a}_+\Psi_n) = (n+1)(\hat{a}_+\Psi_n)$$

作用到本征函数上后本征值加减1，故称为升降算符。

$$\hat{a}_-\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}$$

$$\hat{a}_+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}$$

递推关系可知

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}_+)^n\psi_0$$

空间反演算符

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$$

对一维谐振子

$$\hat{P}\psi_n(x) = (-1)^n\psi_n(x)$$