电子科技大学
University of Electronic Science and Technology of China

量子力学与统计物理

张希仁，孙启明

2021

光电科学与工程学院

讨论题

1. 小德是从Planck-Einstein关系式直接推出他的波粒二象性关系式的吗？
2. 量子力学中为什么一定要用复变函数来描述自由粒子平面波？虚数i的引入在量子力学中有什么意义？谈谈你对虚数i的理解。
3. 作为一个抛物型偏微分方程，Schrödinger方程为何被称为波动方程？其解为何具有波动性？
4. Hilbert空间的定义、性质、及其对量子力学的重要意义。
5. 谈谈你对海森堡不确定性原理和玻尔互补原理的理解以及两者间的联系。

整体结构

第一章 量子力学的诞生

第二章 波函数和薛定谔方程

第三章 量子力学中的力学量

第四章 态和力学量的表象

第五章 求解定态薛定谔方程实例

第六章 微扰理论

第七章 自旋与全同粒子

第八章 统计物理

第三章 量子力学中的力学量

- ✓ 力学量的平均值与算符的引进
- ✓ 算符的运算规则与特性
- ● 厄密算符的性质
- ➢ 算符的对易关系与不确定性原理
- ➢ 角动量算符的本征值与本征函数

厄密算符重要

- 量子力学基本假设：力学量用厄密算符表示；
- 厄密算符的平均值必为实数；

厄密算符的性质：

$$\int_{\infty} \mathrm{d}\tau \psi^* \hat{O}\phi = \int_{\infty} \mathrm{d}\tau (\hat{O}\psi)^* \phi$$

定义两函数的内积：

$$(\psi, \phi) \equiv \int_{\infty} \psi^* \phi \mathrm{d}\tau$$

厄密算符性质的内积形式：

$$\left(\psi, \hat{O}\phi\right) = \left(\hat{O}\psi, \phi\right)$$

厄密算符的平均值必为实数

$$\overline{O}=\int_{\infty}\mathrm{d}\tau\psi^{*}\hat{O}\psi \qquad \overline{O}^{*}=\int_{\infty}\mathrm{d}\tau(\psi^{*}\hat{O}\psi)^{*}=\int_{\infty}\mathrm{d}\tau\psi(\hat{O}\psi)^{*}=\int_{\infty}\mathrm{d}\tau(\hat{O}\psi)^{*}\psi$$

$$=\int_{\infty}\mathrm{d}\tau\psi^{*}\hat{O}\psi$$

$$=\overline{O}$$

$$\overline{O}=\left(\psi,\hat{O}\psi\right)=\left(\hat{O}\psi,\psi\right)=\left(\psi,\hat{O}\psi\right)^{*}=\overline{O}^{*}$$

- 该定理应该表述为：在任何量子态下，厄密算符的平均值必为实数；
- 逆定理：在任何量子态下的平均值均为实数的算符，必为厄密算符（期中附加5分）；
- 力学量（observables）在实验上可观测，当然要求平均值为实数！

厄密算符重要

- 量子力学基本假设：力学量用厄密算符表示；
- 厄密算符的平均值必为实数；
- 厄密算符的本征值必为实数；

本征值与本征态（Eigenvalue and eigenstate）

$$\mathbf{Ax}=\lambda\mathbf{x} \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{e}^{\lambda x}=\lambda\mathrm{e}^{\lambda x} \qquad \hat{H}\psi_n(\mathbf{r})=E_n\psi_n(\mathbf{r}) \qquad \hat{O}\psi_n=\lambda_n\psi_n$$

- “算符作用于波函数等于常数乘以该波函数”形式的方程称为该算符的本征方程，该常数称为该算符的本征值，相应的波函数称为该算符的属于该本征值的本征函数；
- **Ĥ是能量算符，ψ_n描述的状态（本征态）其能量有确定的值E_n。**
- **当体系处于某力学量 Ô 的某个本征态 ψ_n 时，测量力学量 O 有确定值，即 ψ_n 所对应的本征值，且必为实数（本征值的量纲为 Ô 的量纲）。**

$$\overline{O}=\left(\psi_n,\hat{O}\psi_n\right)=\left(\psi_n,\lambda_n\psi_n\right)=\lambda_n\left(\psi_n,\psi_n\right)=\lambda_n$$

动量和坐标算符的本征值与本征态

➢ 设一自由粒子具有**确定的动量$\mathbf{p}_0$**，写出该自由粒子在坐标空间的波函数。

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = Ce^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}$$

➢ 一维情况

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\psi(x) = p_0\psi(x)$$

$$\psi_{p_0}(x) = Ce^{\frac{i}{\hbar}p_0 x}$$

➢ 三维情况

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0\psi(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = Ce^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}$$

➢ 设一粒子在某一时刻具有**确定的坐标$\mathbf{r}_0$**，写出此刻该粒子在坐标空间的波函数。

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$$

$$\hat{x}\delta(x-x_0) = x_0\delta(x-x_0)$$

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x-x_0)$$

$$\hat{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \mathbf{r}_0\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$$

$$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$$

厄密算符重要

- 量子力学基本假设：力学量用厄密算符表示；
- 厄密算符的平均值必为实数；
- 厄密算符的本征值必为实数；
- 厄密算符的本征函数系具有正交性；

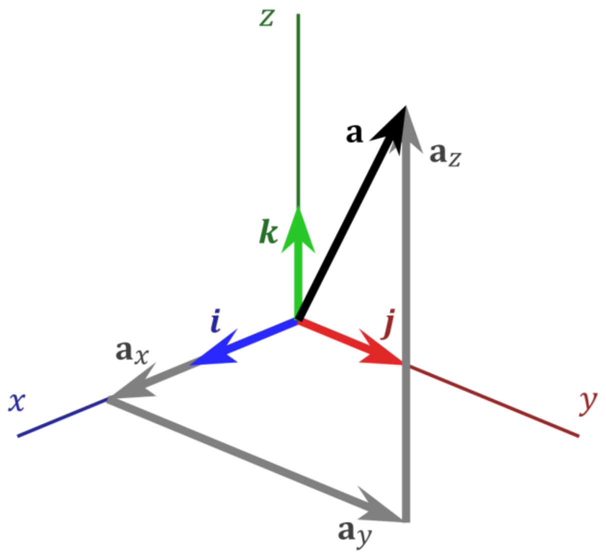
什么是函数系？ $\cos x,\ \cos 2x,\ \cos 3x, \cdots,\ \cos nx, \cdots$ 无穷多

$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ 不仅无穷多，而且不可数

什么是正交？

函数的正交

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}=(a_x\vec{i}+a_y\vec{j}+a_z\vec{k})\cdot(b_x\vec{i}+b_y\vec{j}+b_z\vec{k})=|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\theta$$



$$\cos\theta=\frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|}$$

欧式空间两向量正交的条件： $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}=0$

两函数正交的条件：内积为零！ $(\psi,\phi)\equiv\int_\infty \psi^*\phi\mathrm{d}\tau=0$

内积（ **inner product, scalar product, dot product** ）的几何图景：投影、算夹角！

➢ 举例：

$$F(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t=\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right)^*f(t)\mathrm{d}t=\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t},f(t)\right)$$

工程师眼里：信号频谱分析
数学家眼里：Hilbert空间内积
音乐家眼里：交响乐团的音色
摄影师眼里：光与影的技艺

厄密算符本征函数的正交性

定理：厄密算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交！

$$\begin{cases}\hat{O}\psi_m=\lambda_m\psi_m\\ \hat{O}\psi_n=\lambda_n\psi_n\end{cases}\qquad \lambda_n(\psi_m,\psi_n)=\left(\psi_m,\hat{O}\psi_n\right)=\left(\hat{O}\psi_m,\psi_n\right)=\lambda_m(\psi_m,\psi_n)$$

$$\Rightarrow\quad(\lambda_n-\lambda_m)(\psi_m,\psi_n)=0\qquad\because\ \lambda_m\neq\lambda_n\qquad\therefore\ (\psi_m,\psi_n)=0$$

教材上经常提到“左乘复共轭然后积分”的操作，本质就是做内积、看投影。

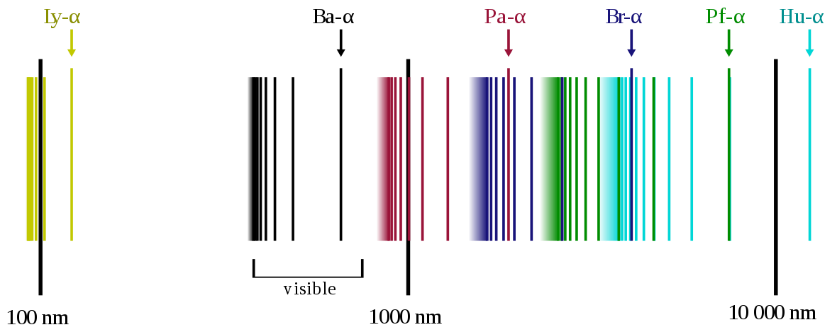
若所有本征函数都是归一的，可以把正交与归一合并，江湖人称正交归一。

$$\begin{cases}(\psi_n,\psi_n)=1\\ (\psi_m,\psi_n)=0\end{cases}\Rightarrow\quad(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}$$

$$\begin{cases}\delta_{mn} & \textbf{Kronecker}\\ \delta(x-x_0) & \textbf{Dirac}\end{cases}$$

离散谱 vs 连续谱

$$h\nu = E_n - E_m$$



$$\hat{O}\psi_n = \lambda_n \psi_n \qquad \text{vs} \qquad \hat{O}\psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda$$

$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \qquad\qquad (\psi_{\lambda'}, \psi_\lambda) = \delta(\lambda - \lambda')$$

- **Spectral theory is an inclusive term for theories extending the eigenvector and eigenvalue theory of a single square matrix to a much broader theory of the structure of operators in a variety of mathematical spaces.**
- ***"I developed my theory of infinitely many variables from purely mathematical interests, and even called it 'spectral analysis' without any presentiment that it would later find application to the actual spectrum of physics."*** **—— D. Hilbert**

David Hilbert
1862 ~ 1943

离散谱 vs 连续谱

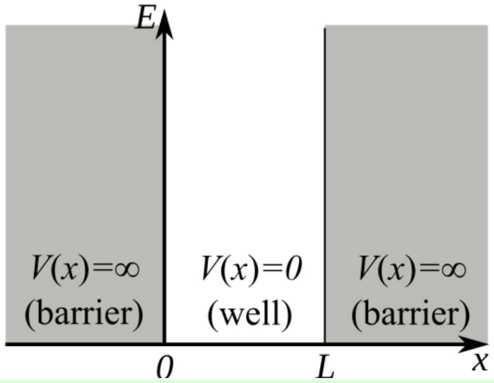
Unbounded operator: $\hat{x}$ $\quad \hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ $\quad \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

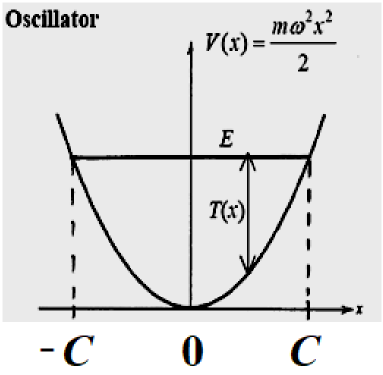
连续谱 $\quad \hat{x}\delta(x-x_0) = x_0\delta(x-x_0)$ $\quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathrm{e}^{\lambda x} = \lambda\mathrm{e}^{\lambda x}$

Bounded operator:

离散谱 $\quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = \mathrm{i}\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_y = \mathrm{i}\hbar(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$





厄密算符重要

- 量子力学基本假设：力学量用厄密算符表示；
- 厄密算符的平均值必为实数；
- 厄密算符的本征值必为实数；
- 厄密算符的本征函数系具有正交性；
- 厄密算符的本征函数系具有完备性。

怎么理解完备性？就是“够了”

➢ 任一波函数 Ψ 可以展开为某一厄密算符的所有本征函数的线性叠加；

离散谱 $$\begin{cases} \hat{O}\psi_n = \lambda_n \psi_n \\ \Psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \end{cases}$$

连续谱 $$\begin{cases} \hat{U}\psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda \\ \Psi(x) = \int_\infty c(\lambda)\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda \end{cases}$$

➢ 展开系数 c_n 的求法：$(\psi_n, \Psi) = \left(\psi_n, \sum_m c_m \psi_m\right) = \sum_m c_m (\psi_n, \psi_m) = \sum_m c_m \delta_{nm} = c_n$

举例一：Euclid向量

$$\mathbf{a} = (a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y + a_z \mathbf{e}_z) = \sum_{n=1}^{3} a_n \mathbf{e}_n$$

$$[1,0,0]\cdot[a_x, a_y, a_z] = a_x$$

举例二：Fourier Transform

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t = \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, f(t)\right)$$

量子力学基本假设四（测量公设）

- 特殊情况：当体系处于某力学量 $\hat{O}$ 的某个本征态 ψ_n 时，测量力学量 O 有确定值，即 ψ_n 所对应的本征值 λ_n；
- 一般情况：当体系处于任一状态Ψ时，Ψ可以展开为某力学量$\hat{O}$本征函数的线性叠加，对$\hat{O}$进行测量的结果必是$\hat{O}$的本征值之一λ_n，相应的概率为展开系数c_n的模的平方。

概率的第一种理解：

$$1=(\Psi,\Psi)=\left(\sum_m c_m\psi_m,\sum_n c_n\psi_n\right)=\sum_m\sum_n c_m^* c_n(\psi_m,\psi_n)=\sum_m\sum_n c_m^* c_n\delta_{mn}=\sum_n|c_n|^2$$

概率的第二种理解：

$$\overline{O}=(\Psi,\hat{O}\Psi)=\left(\sum_m c_m\psi_m,\hat{O}\sum_n c_n\psi_n\right)=\left(\sum_m c_m\psi_m,\sum_n c_n\lambda_n\psi_n\right)=\sum_n|c_n|^2\lambda_n$$

测量公设的内涵之一：波函数的统计解释

- （离散谱）对某一力学量进行测量的结果必是相应厄密算符的本征值之一λ_n，其概率为相应的展开系数 c_n 的模的平方；
- （连续谱）对某一力学量进行测量的结果，在 λ 附近的几率密度为展开系数 $|c(\lambda)|^2$。

$$\Psi(\mathbf{r})=\int_{\infty} c(\mathbf{p})\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}^3\mathbf{p}$$

- $c(\mathbf{p})$是D-G实验中不同平面波的叠加系数；
- $c(\mathbf{p})$是Ψ的傅立叶变换；
- $c(\mathbf{p})$是Ψ在动量空间的波函数；
- $c(\mathbf{p})$是Ψ往动量算符本征函数系展开的系数。

$$\Psi(\mathbf{r})=\int_{\infty}\Psi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathrm{d}^3\mathbf{r}'$$

- 数
- 信
- Ψ

波函数的物理意义：

几率振幅（Probability Amplitude）

特殊情况：本征态

- 对于体系处于某一力学量本征态的特殊情况：$c_n = 1$ or $c(\lambda) = \delta(\lambda - \lambda_0)$。

- 比如，对于体系处于动量本征态：

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int_\infty c(\mathbf{p}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{p} = \int_\infty \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}$$

- 比如，对于体系处于坐标本征态：

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int_\infty \Psi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = \int_\infty \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

- 比如，对于体系处于能量本征态：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

3.3节作业

- 有两个算符Ô和Û，定义如下所示。判断下列四个函数哪些是算符Ô的本征函数，哪些是算符Û的本征函数？相应的本征值是多少？

$$\hat{O} = \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad \hat{U} = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \qquad\qquad x^2 \qquad \mathrm{e}^x \qquad 3\cos x \qquad \sin x + \cos x$$

- 设某一时刻，粒子的状态为$\Phi(x) = C[\sin^2(kx)+2\cos(kx)]$，其中$C$为一复常数，$k$为一实常数。求在该态下，动量和动能的各个可能值及其相应的几率，以及动量平均值和动能平均值。

学生提问

- 用本征函数系展开，有什么用？
  - ✓ 测量理解：对某一力学量进行测量的结果必是相应厄密算符的本征值之一，其概率为相应的展开系数模的平方；
  - ✓ 数学理解：波函数好比矢量，本征函数好比基矢，展开系数好比某一矢量在各个基矢上的投影，所有的投影构成了波函数在这组本征函数基组上的坐标，因此波函数常被称为态矢；
  - ✓ 统计理解：任一态都可在本征态系上展开，展开系数模的平方就是处于相应的本征态的概率；
  - ✓ 不管体系处于本征态还是非本征态，求解各力学量算符的本征值问题，就能了解体系的各种力学性质，因此本征方程问题在量子力学中特别重要。
- 为啥测量值总是本征值？
  - ✓ 公设。