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

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

统计平均值

- 物理学中常见的力学量：坐标、动量、角动量、能量等；
- 经典力学：所有力学量可以有确定值（deterministic）；
- 量子力学：不是所有力学量都可以同时有确定值，但可以对某一力学量多次测量求其统计平均值（Probabilistic）。
- 回忆概率论与数理统计的知识：假设一个射击运动员，打出10环的概率为30%，9环的概率为50%，8环的概率为20%，问平均值（Expected value）为多少？

$$\bar{y} = 0.3\times 10 + 0.5\times 9 + 0.2\times 8$$
$$= 9.1$$

$$\bar{y} = \sum_{n=1}^{\infty} f_n x_n$$

$$\bar{y} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) x \mathrm{d}x$$

力学量的平均值

一粒子处于波函数Ψ(*x*,*t*)所描述的状态下，其坐标 *x* 的平均值为：

辣个人的辣个波
是如何冲击物理世界的

$$\bar{x}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,x\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)x\Psi(x,t)\mathrm{d}x$$

其势能 *V* 的平均值为

$$\bar{V}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,V(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)V(x)\Psi(x,t)\mathrm{d}x$$

其动量 *p* 的平均值为

$$\bar{p}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,p(x)\mathrm{d}x$$

一分都没有！

- 波长刻画波动在空间变化快慢，空间某一点的波长这种讲法本身就nonsense；
- 根据de Broglie关系，微观粒子在空间某点的动量*p*(*x*)也是nonsense。

动量平均值的描述方法

在动量空间，粒子动量 p 的平均值为

$$\overline{p}=\int_{-\infty}^{+\infty}|c(p,t)|^2\,p\mathrm{d}p$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}c^*(p,t)pc(p,t)\mathrm{d}p$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}C\Psi^*(x,t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\mathrm{d}x\,pc(p,t)\mathrm{d}p$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}C\Psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x})\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\mathrm{d}x\,c(p,t)\mathrm{d}p$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x})C\int_{-\infty}^{+\infty}c(p,t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px}\mathrm{d}p\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x})\Psi(x,t)\mathrm{d}x$$

回忆由Fourier变换所联系的坐标和动量空间

$$\begin{cases}\Psi(\mathbf{r},t)=C\int_{\infty}c(\mathbf{p},t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}^3\mathbf{p}\\ c(\mathbf{p},t)=C\int_{\infty}\Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}^3\mathbf{r}\end{cases}$$

坐标空间表示动量的办法

对于三维的情况，粒子动量 p 的平均值为

$$\bar{\mathbf{p}} = \int_{\infty} \Psi^*(\mathbf{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{d}^3\mathbf{r} \qquad \hat{\mathbf{p}} \equiv -\mathrm{i}\hbar\nabla$$

$$= \int_{\infty} \Psi^*(\mathbf{r},t)\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{d}^3\mathbf{r}$$

算符（Operator）的定义：

- 对函数进行某种运算的符号。

$$\hat{O}\psi = \phi$$

- 算符作用在一个函数上，就把它变成了另一个函数。

前页一顿猛如虎的操作的意义：

- 我们找到了一个直接用Ψ(r,*t*)来计算动量平均值的公式；
- 不必间接地通过Fourier变换先求*c*(p,*t*)，再来计算动量平均值；
- 都是de Broglie惹的祸，但是我们通过算符的引入，把这个问题克服了；
- 揭示了量子力学中，波函数梯度越大，动量越大。 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin(kx-\omega t) = k\cos(kx-\omega t)$

经典与量子的力学量对应关系

经典物理中，粒子的状态由坐标 r 和动量 p 描述，其它力学量可表示为 r 和 p 的函数：

$$A = f(\mathbf{r},\mathbf{p}) \qquad T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \qquad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$$

量子力学中，只需要根据经典物理中的函数关系，再加上如下的对应：

$$\hat{A} = f(\mathbf{r},\hat{\mathbf{p}}) = f(\mathbf{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla)$$

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla)$$

力学量平均值公式（坐标空间）

坐标空间中，某一力学量Â的平均值可以由波函数Φ(r,*t*)以及相应的算符计算：

$$\overline{A}=\frac{\int_{\infty}\Phi^{*}(\mathbf{r},t)\hat{A}\Phi(\mathbf{r},t)\mathrm{d}^{3}\mathbf{r}}{\int_{\infty}\Phi^{*}(\mathbf{r},t)\Phi(\mathbf{r},t)\mathrm{d}^{3}\mathbf{r}}=\int_{\infty}\Psi^{*}(\mathbf{r},t)\hat{A}\Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{d}^{3}\mathbf{r}$$

Ψ为归一化了的波函数

定义两个函数的标积（scalar product）：

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

于是平均值公式可以写为：

$$\overline{A}=\frac{(\Phi,\hat{A}\Phi)}{(\Phi,\Phi)}=(\Psi,\hat{A}\Psi)$$

标积有如下性质：

$$\begin{cases}(\psi,\psi)\geq 0\\ (\psi,\phi)^{*}=(\phi,\psi)\\ (\psi,c_1\phi_1+c_2\phi_2)=c_1(\psi,\phi_1)+c_2(\psi,\phi_2)\\ (c_1\psi_1+c_2\psi_2,\phi)=c_1^{*}(\psi_1,\phi)+c_2^{*}(\psi_2,\phi)\end{cases}$$

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

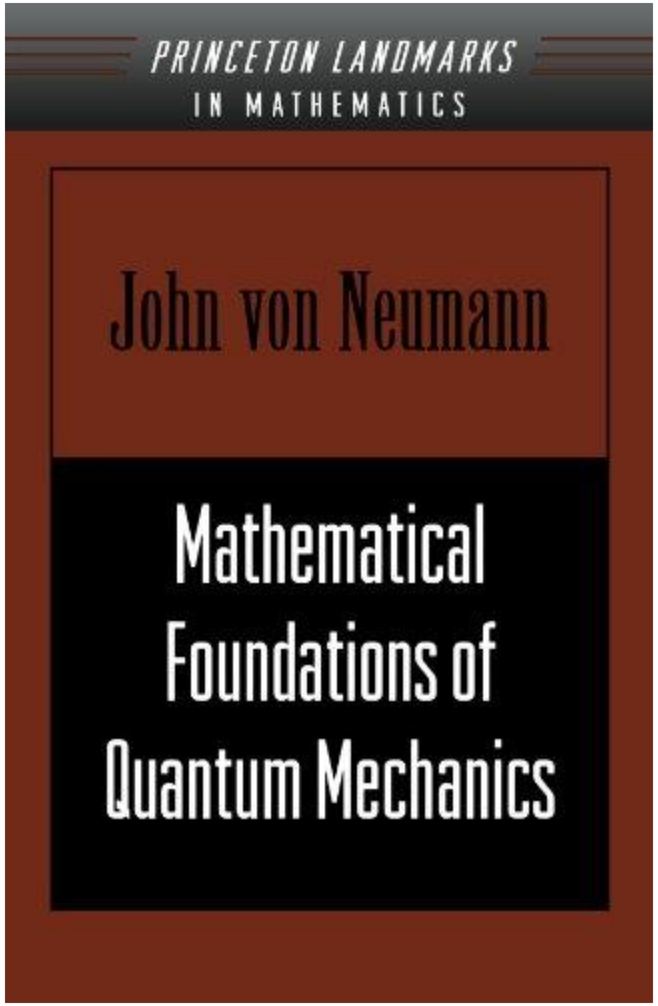
第七章 自旋与全同粒子

第八章 统计物理

第三章 量子力学中的力学量

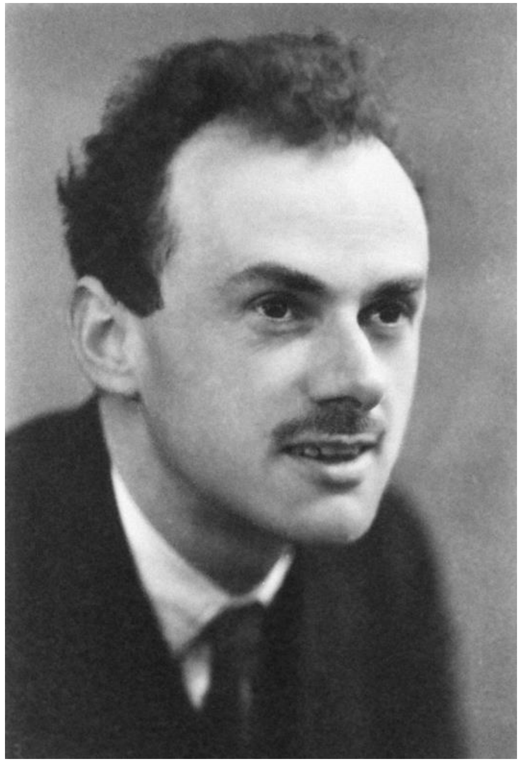
- ✓ 力学量的平均值与算符的引进
- ● 算符的运算规则与特性
- ➢ 厄密算符的性质
- ➢ 算符的对易关系与不确定性原理
- ➢ 角动量算符的本征值与本征函数

大神镇楼



David Hilbert
1862 ~ 1943

John von Neumann
1903 ~ 1957



Paul Dirac
1902 ~ 1984

定义与基本性质

（1）算符（Operator）的定义：

- 对函数进行某种运算的符号。

$$\hat{O}\psi = \phi$$

- 算符作用在一个函数上，就把它变成了另一个函数。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi = \phi \qquad x\psi = \phi$$

$$\sqrt{\psi} = \phi \qquad |\psi|^2 = \phi$$

（2）算符相等

若两算符Ô、Û对任意函数ψ的运算结果都相同，即Ôψ = Ûψ，则Ô和Û相等，记为Ô = Û。

（3）算符之和

若两个算符Ô、Û对任意函数ψ有：(Ô+Û)ψ ≡ Ôψ + Ûψ = Êψ，则Ô + Û = Ê 称为算符之和。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

- 显然，交换律成立：Ô + Û = Û + Ô；
- 两算符Ô、Û相减可视为Ô − Û = Ô + (−Û)。

线性算符

（4）线性算符：

满足如下运算规律的算符Ô称为线性算符

$$\hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{O}\psi_1 + c_2\hat{O}\psi_2$$

其中$c_{1,2}$是任意复常数，$\psi_{1,2}$是任意两个函数。

态叠加原理要求量子力学中表示力学量的算符都是线性算符！

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

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r}\times(-\mathrm{i}\hbar\nabla)$$

算符的乘积与对易

（5）算符之积

$$(\hat{O}\hat{U})\psi \equiv \hat{O}(\hat{U}\psi)$$

- 有些算符之积满足交换律，$\hat{O}\hat{U}=\hat{U}\hat{O}$
- 有些算符之积不满足交换律，$\hat{O}\hat{U}\neq\hat{U}\hat{O}$
- 这是算符与通常函数运算规则的唯一不同之处，所以头上有个小尖尖。

$$\begin{cases}\hat{O}=\hat{x}\\ \hat{U}=\hat{y}\end{cases}\quad \begin{cases}\hat{O}=\hat{x}\\ \hat{U}=\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\end{cases}\quad \begin{cases}\hat{O}=\hat{x}\\ \hat{U}=\dfrac{\partial}{\partial y}\end{cases}\quad \begin{cases}\hat{O}=\dfrac{\partial}{\partial x}\\ \hat{U}=\dfrac{\partial}{\partial y}\end{cases}$$

（6）对易（commute）关系：

- 若$\hat{O}\hat{U}=\hat{U}\hat{O}$，则称$\hat{O}$与$\hat{U}$对易；
- 若$\hat{O}\hat{U}\neq\hat{U}\hat{O}$，则称$\hat{O}$与$\hat{U}$不对易；
- 为了表述简洁、运算便利、研究量子力学与经典力学的关系，定义对易括号：

$$[\hat{O},\hat{U}]\equiv\hat{O}\hat{U}-\hat{U}\hat{O}$$

算符的复共轭和转置

（7）算符的复共轭：

算符Ô的复共轭算符Ô*，就是把Ô表达式中的所有量换成复共轭

$$\hat{\mathbf{p}}^* = (-\mathrm{i}\hbar\nabla)^* = \mathrm{i}\hbar\nabla = -\hat{\mathbf{p}}$$

一眼看出： $\hat{\mathbf{p}} = -\hat{\mathbf{p}}$

（8）算符的转置：算符Ô的转置算符定义为

$$\int_\infty \mathrm{d}\tau\psi^*\hat{\tilde{O}}\phi \equiv \int_\infty \mathrm{d}\tau\phi\hat{O}\psi^*$$

其中ψ和ϕ是任意两个波函数。

重要例题：证明 $\tilde{\dfrac{\partial}{\partial x}} = -\dfrac{\partial}{\partial x}$

波函数平方可积要求无穷远处为零

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*\tilde{\frac{\partial}{\partial x}}\phi = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\phi\frac{\partial}{\partial x}\psi^* = \phi\psi^*\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\phi$$

$$= -\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\phi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\psi^*\left(\tilde{\frac{\partial}{\partial x}} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\phi = 0$$

由于ψ和ϕ是任意两个波函数，有： $\tilde{\dfrac{\partial}{\partial x}} + \dfrac{\partial}{\partial x} = 0$

厄密算符

（9）算符Ô的厄密共轭算符Ô⁺定义为：

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

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

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

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

$$\hat{O}^\dagger = \hat{O}^* \qquad (\hat{O}\hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{O}^\dagger$$

（10）厄密算符（ Hermitian or self-adjoint ）

对于任意两个波函数ψ和ϕ都有如下性质：

$$\int_\infty d\tau \psi^* \hat{O} \phi = \int_\infty d\tau (\hat{O}\psi)^* \phi \quad \text{即} \quad \hat{O}^\dagger = \hat{O}$$

那么算符Ô称为厄密算符。

- 两个厄密算符之和仍是厄密算符。

$$(\hat{O}+\hat{U})^\dagger = \hat{O}^\dagger + \hat{U}^\dagger = \hat{O} + \hat{U}$$

- 两个厄密算符之积不一定是厄密算符，除非两算符对易。

$$(\hat{O}\hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{O}^\dagger = \hat{U}\hat{O}$$

厄密算符

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

- 证明：坐标算符是厄密算符。

$$\int_{\infty} \mathrm{d}x \psi^* x \phi = \int_{\infty} \mathrm{d}x x \psi^* \phi = \int_{\infty} \mathrm{d}x (x\psi)^* \phi$$

- 证明：动量算符是厄密算符。

$$\int_{\infty} \mathrm{d}x \psi^* (-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \phi = -\mathrm{i}\hbar \int_{\infty} \mathrm{d}x \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \phi = -\mathrm{i}\hbar \left[\psi^* \phi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x (\frac{\partial}{\partial x} \psi^*) \phi \right]$$

$$= \mathrm{i}\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x (\frac{\partial}{\partial x} \psi^*) \phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x (-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi)^* \phi$$

量子力学五大基本假设

Charles Hermite
1822 ~ 1901

- 波函数完全描述粒子的状态
- 波函数随时间的演化遵从Schrödinger方程
- 力学量用厄密算符表示；如果在经典力学中有对应的力学量，则在量子力学中表示这个力学量的算符，由经典表示式中将动量换为动量算符得出；表示力学量的算符有组成完备系的本征函数。

标积的表示

回忆两个任意函数的标积（scalar product, inner product, dot product）的定义：

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

于是：

（8）算符的转置

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

$$\left(\psi,\hat{O}\phi\right)\equiv\left(\phi^{*},\hat{O}\psi^{*}\right)$$

（9）算符的厄密共轭

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

$$\left(\psi,\hat{O}^{\dagger}\phi\right)\equiv\left(\hat{O}\psi,\phi\right)$$

（10）厄密算符

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

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

3.1～3.2节作业

- 判断下列算符是否是线性算符，并写出推理过程。

$$4x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad (\ )^* \qquad |\ | \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

- 证明如下对易关系：

$$[\hat{O},\hat{U}\hat{E}] = [\hat{O},\hat{U}]\hat{E} + \hat{U}[\hat{O},\hat{E}]$$

- 判断下列算符是否是厄密算符，并写出推理过程。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

- 证明厄密共轭性质：

$$(\hat{O}\hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{O}^\dagger$$

- 设某一维体系的波函数如下所示（α为实常数），求该体系的平均动量和平均动能。

$$\Phi(x) = \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}$$

- 证明：若某一维体系所处的态函数$\psi(x)$为实函数，则其动量的平均值必为零。