第二章 量子物理的基本原理

	力学	电磁学	量子物理
基本状态	位移 $\vec{r}$	电磁场	波函数 ψ
基本物理量	力 $\vec{F}$	$\vec{E}$ $\vec{B}$	能量、动量算符 $\hat{F}$
基本规律	牛顿定律	麦克斯韦方程	$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$

§2.1 波函数

(1) 定义：微观世界粒子的运动状态都用波函数

$\psi(\vec{r},t)$ 描述 （Dirac 符号 $|\psi\rangle$）

波函数的模平方代表在 $\vec{r}$ 点 t 时刻找到粒子的几率

$$P=|\psi(\vec{r},t)|^2$$

(2) 波函数是完全体现波粒二象性

$\psi(\vec{r},t)$ ↗ 粒子 → 只在局域空间中一点

$\psi(\vec{r},t)$ ↘ 几率 → 波在全空间弥散

(3) 波函数的性质

① 波函数在全空间是归一的

$$P=\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}=1$$

② 波函数总是连续的，其导函数也是连续的（除了在突变点处）

③ 波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 乘以一个常数 c 不改变其性质，这是由于几率的相对性

§2.2 态叠加原理 （量子物理基本规律 1）

(1) 定义：如果 ψ_1、$\psi_2\cdots\psi_n$ 是体系状态，那么它们的叠加也是体系状态

$$\psi=\psi_1+\psi_2+\cdots+\psi_n$$ ，称为叠加态原理

Example: $|\psi\rangle=\underbrace{|\uparrow\rangle}_{\text{自旋向上}}+\underbrace{|\downarrow\rangle}_{\text{自旋向下}}$ $|\psi\rangle=\underbrace{|\psi_1\rangle}_{\text{散射波1}}+\underbrace{|\psi_2\rangle}_{\text{散射波2}}$ $|\psi\rangle=|1\rangle+|0\rangle$

(2) 态叠加原理 体现波动性

ψ_1是体系状态　ψ_2是体系状态　$\psi=\psi_1+\psi_2$也是体系状态

$$P=\underset{\text{总几率}}{|\psi|^2}=\underset{\text{1号出现几率}}{|\psi_1|^2}+\underset{\text{2号出现几率}}{|\psi_2|^2}+\underbrace{\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*}_{\text{干涉项}}$$

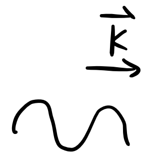
§2.3 力学量算符 和 薛定谔方程

力学量算符 $\uparrow$ 基本物理量　　薛定谔方程 $\uparrow$ 基本规律2

$$\begin{cases} E=h\nu \\ p=\dfrac{h}{\lambda} \end{cases}$$

(1) 波函数

最简单的波　平面波　$\psi=e^{i(\underset{\frac{2\pi}{\lambda}}{\vec{k}}\cdot\vec{r}-\underset{\frac{2\pi}{T}}{\omega} t)}$



$$\begin{cases} \text{当 } \omega t=\frac{2\pi}{T}t=2\pi \text{ 时}\quad t=T \quad \text{相位积累是 } 2\pi \text{ (时间)} \\ \text{当 } \vec{k}\cdot\vec{r}=\frac{2\pi}{\lambda}r=2\pi \text{ 时}\quad \lambda=r \quad \text{相位积累是 } 2\pi \text{ (空间)} \end{cases}$$

代表朝向$\vec{k}$方向以波长为$\frac{2\pi}{k}$ 频率为 $f=\frac{\omega}{2\pi}$ 的一个平面波

对于德布罗意波：　$\lambda=\frac{h}{p}$　$\therefore k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi p}{h}=\frac{p}{\hbar}$ (定义$\hbar=\frac{h}{2\pi}$)

$$\omega=\nu=\frac{2\pi}{h}E=\frac{2\pi E}{h}=\frac{E}{\hbar}$$

$$\begin{cases} \text{波的角度} \quad \psi=e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \\ \text{粒子的角度} \quad \psi=e^{i\left(\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}-\frac{E}{\hbar}t\right)}=e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} \end{cases}$$

(2) 波函数随时间变化

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=-\frac{iE}{\hbar}\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$$

能量作用在波函数上 效果等于算符$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

(3) 波函数随空间变化

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\exp\{i(xp_x+yp_y+zp_z-Et)/\hbar\}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\exp\{i(xp_x+yp_y+zp_z-Et)/\hbar\}$$

$$= \frac{ip_x}{\hbar}e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar} = \frac{ip_x}{\hbar}\psi$$ 波函数随x方向变化与x方向动量有关

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi$$

x方向动量作用在波函数上效果相当算符 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

同理：y方向 $-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y} = p_y\psi$，

y方向动量作用在波函数上效果相当算符 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$

z方向 $-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial z} = p_z\psi$

z方向动量作用在波函数上效果相当算符 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$

在 $\vec{r}$ 方向上： $\frac{\partial\psi}{\partial\vec{r}} = \frac{i\vec{p}}{\hbar}\psi$

波函数在 $\vec{r}$ 方向的变化与动量 $\vec{p}$ 有关

$$\vec{p}\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\vec{r}}$$

动量作用在 $\vec{r}$ 方向上效果相当于算符 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}}$ $(-i\hbar\nabla)$

$$\begin{cases} \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\psi & \text{波的角度} \\ E\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} & \text{能量角度}\quad E\sim i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ \nabla\psi = \frac{i\vec{p}\psi}{\hbar} & \text{波的角度} \\ \vec{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi & \text{动量角度}\quad \vec{p}\sim -i\hbar\nabla \end{cases}$$

(4) 波函数在时间和空间上的变化

对 x 作两次微分 $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \left(\frac{ip_x}{\hbar}\right)^2\psi$

对 y 作两次微分 $\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = \left(\frac{ip_y}{\hbar}\right)^2\psi$

对 x 作两次微分 $\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \left(\frac{ip_z}{\hbar}\right)^2\psi$

$\vec{r}$方向： $\nabla^2\psi = \left[\left(\frac{ip_x}{\hbar}\right)^2+\left(\frac{ip_y}{\hbar}\right)^2+\left(\frac{ip_z}{\hbar}\right)^2\right]\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$ 与动量$\vec{p}$有关

$-\hbar^2\nabla^2\psi = p^2\psi$ 动量$\vec{p}$的平方作用在波函数上效果相当于算符$-\hbar^2\nabla^2$

(5) $E\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 从能量角度看

$p^2\psi = -\hbar^2\nabla^2\psi$ 从动量角度看

非相对论 $E = \frac{p^2}{2m}$ 能量-动量

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \psi\frac{p^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi}$$ 平面波自由粒子的薛定谔方程

一般情况下 $E = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\text{动能}} + \underbrace{U(\vec{r})}_{\text{势能}}$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\vec{r})\right]\psi}$$ 一般薛定谔方程

小结：(1) 从平面波出发 $\psi = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar}$

↓

(时间) 波函数随时间 $E\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$

↓

(空间) 波函数随空间 $\vec{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi$

↓

(时空) 波函数随空间两次微分 $p^2\psi = -\hbar^2\nabla^2\psi$

↓

(粒子) 能动量关系 $E = \frac{p^2}{2m} + U$

↓

（波动方程）$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U]\psi$

（粒子性）$E\psi = [\frac{p^2}{2m} + U]\psi$

爱因斯坦广义相对论方程 $R_{uv} - \frac{1}{2} g_{uv} R = k T_{uv}$

时间空间坐标 能量（质量）

(2) 量子物理中

物理量 能量 $E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

动量 $P \to -i\hbar \nabla$

$(P_x, P_y, P_z) \to (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z})$

量子物理中 一个物理量 F 通常是一个算符 $\hat{F}$

(3) 薛定谔是量子物理基本方程

波动方程 $\frac{\partial}{\partial t}$ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 随时空变化的偏微分方程，类似于麦克斯韦方程

粒子性 $E = \frac{p^2}{2m} + U$ 粒子性体现，类似于牛顿运动方程

薛定谔方程体现波粒二象性

(4) $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U]\psi$

$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U = E = \hat{H}$ （哈密顿量）

（动能项） （势能项）

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi}$$

(5)

非相对论 $E = \frac{p^2}{2m} + U$ 薛定谔方程

相对论 $E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$ 迪拉克方程

(6)

	牛顿力学	量子物理
基本状态	位移 $\vec{r}$	波函数 $\psi(\vec{r},t)$
基本物理量	力 $\vec{F}$	力学量算符 $\hat{F}$
基本规律	惯性定律	叠加态原理
基本方程	$\vec{F}=m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$	$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$
	$O\longrightarrow\vec{F}$	$\sim\!\sim\rightarrow\hat{H}$

§2.4 量子物理的重要性质 — 几率守恒定律

牛顿力学 → 机械能守恒

量子物理 → 几率守恒

波函数 $\psi(\vec{r},t)$

几率 $P=|\psi(\vec{r},t)|^2=\psi\psi^*$

几率随时间变化 $\frac{\partial P}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U\right)\psi=\frac{i\hbar\nabla^2}{2m}\psi+\frac{U}{i\hbar}\psi$$

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=\frac{-i\hbar\nabla^2}{2m}\psi^*-\frac{U}{i\hbar}\psi^*$$

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\frac{\psi^* i\hbar\nabla^2\psi}{2m}+\frac{U\psi^*\psi}{i\hbar}+\frac{\psi(-i\hbar)\nabla^2\psi^*}{2m}-\frac{U\psi^*\psi}{i\hbar}$$

$$=\frac{\psi^* i\hbar\nabla^2\psi}{2m}-\frac{\psi i\hbar\nabla^2\psi^*}{2m}=-\frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla^2\psi^*-\psi^*\nabla^2\psi)$$

令 $\vec{j}=\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi$

$$\nabla\vec{j}=\nabla\psi\nabla\psi^*+\psi\nabla^2\psi^*-\nabla\psi^*\nabla\psi-\psi^*\nabla^2\psi=\psi\nabla^2\psi^*-\psi^*\nabla^2\psi$$

$\therefore$ $\frac{\partial P}{\partial t}=-\frac{i\hbar}{2m}\nabla\vec{j}$

令 $\vec{J}=\frac{i\hbar}{2m}\vec{j}$ 则 $\frac{\partial P}{\partial t}=-\nabla\vec{J}$ (时空) 定义$\vec{J}$($\vec{j}$)为几率流

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \vec{I} & \text{几率守恒方程} \\ \frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla \vec{I} & \text{电荷守恒方程} \end{cases}$$

对电荷守恒方程 $\int_V \frac{\partial q}{\partial t} dv = \int_V -\nabla \cdot \vec{I} dv = -\oint_S \vec{I} ds$　　高斯定理：电荷变化 ↔ 表面电流

对几率守恒方程 $\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dv = \int_V -\nabla \vec{I} dv = -\oint_S \vec{I} ds$　　几率变化 ↔ 表面几率流

小结：
$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \end{cases}$$

$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \vec{J}$，其中 $\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$

$\Rightarrow \underbrace{\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dv}_{\text{几率变化}} = \underbrace{\oint_S \vec{J} d\vec{s}}_{\text{面上几率流}}$　　几率守恒定律

§2.5 量子物理中的主要问题 — 定态问题

牛顿力学　　　　量子物理

常数力—匀加速直线运动　　　　定态问题

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

(1) 一般而言，外势场 $U(\vec{r}, t)$ 是很复杂的

一类简单重要情况，当外势场不随时间变化 $U(\vec{r}, t) = U(\vec{r})$

(2) 当外势场恒定时

$$\underbrace{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}}_{\text{对时间偏导}} = [\underbrace{-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{\text{对空间偏导}} + U(\vec{r})] \psi$$

分离变量法　试探解　$\psi = \underbrace{f(t)}_{\text{给时间}} \underbrace{\phi(\vec{r})}_{\text{给空间}}$

将试探解代入薛定谔方程

$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} \phi = f[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r})] \phi(\vec{r})$

$$\underbrace{\frac{1}{f} i\hbar \frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{只含时间}t} = \underbrace{\frac{1}{\phi}\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U\right]\phi}_{\text{只含空间}\vec{r}}$$

上述方程有解充要条件为 该方程 = 常数 $\triangleq E$

$$\begin{cases} \frac{1}{f} i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = E \quad \cdots\cdots \langle 1\rangle & \text{只含常系数常微分方程} \\ \frac{1}{\phi}\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U\right]\phi = E \quad \cdots \langle 2\rangle & \text{只含空间的偏微分方程} \end{cases}$$

$\langle 1\rangle$ 1阶常系数常微分方程

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

$\langle 2\rangle$ 方程 $\underbrace{\boxed{\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U\right]\phi = E\phi}}_{\text{定态薛定谔方程}}$ 只含空间的2阶偏微分方程 驻波方程

从求解薛定谔方程 → 约化为求解定态薛定谔方程
(时空偏微分方程)　　(只含空间的2阶微分方程)

总结 (1) $i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U(\vec r,t)\right]\psi \quad \rightarrow \quad \left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+U\right]\phi = E\phi$

(2) $\frac{1}{f} i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = E \quad \cdots \langle 1\rangle$

$E \rightarrow \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)$　　$\vec p \rightarrow i\hbar\nabla$

$\frac{p^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}$

$$\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}}_{\text{动能}} + \underbrace{U}_{\text{势能}}\Big]\phi = \underbrace{E}_{\text{能量}}\phi \quad \cdots \langle 2\rangle$$

(3) $\underbrace{\hat H}_{\text{哈密顿量算符}} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U$

定态薛定谔方程表示为 $\boxed{\hat H\phi = E\phi}$

$\underbrace{\hat H}_{\text{算符}}\underbrace{\phi}_{\text{函数}} = \underbrace{E}_{\text{常数}}\phi \longrightarrow$ 函数

线性代数　$\underbrace{\hat A}_{\text{矩阵}}\underbrace{\phi}_{\text{本征矢}} = \underbrace{\lambda}_{\text{本征值}}\phi \rightarrow$ 本征矢　矩阵A的本征方程

$\underbrace{\hat H}_{\text{能量算符}}\underbrace{\phi}_{\text{能量本征函数}} = E\phi$ 　能量本征方程

E → 能量本征值

定态薛定谔方程就是定义在波函数空间上的本征方程

*	牛顿力学	量子物理
基本状态	位移 $\vec{r}$	波函数 $\psi(\vec{r}, t)$
基本物理量	力 $\vec{F}$	哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U$
基本规律方程	惯性定律 $\vec{F} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$ 牛顿方程	叠加态原理 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ 薛定谔方程
重要性质	能量守恒定律	几率守恒定律
主要问题	给定一个外力 $\vec{F}$ 求解牛顿方程 得到体系状态 $\vec{r}$	给定一个外势场 U 求解薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ 得到体系状态 ψ
特殊情况	常数力 F 匀加速直线运动 求常微分方程 ↓ 代数方程	恒定外势场 $U(\vec{r})$ 定态问题 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ 薛定谔方程 ↓ $\hat{H}\phi = E\phi$ 定态薛定谔方程 求解一个函数空间上的本征方程