量子物理 —— 波动力学 → 海森堡
—— 矩阵力学 → 薛定谔方程

第5章 矩阵力学I → 量子物理另一套表示

§5.1 矩阵的表示

(1) 抽象概念：任意力学量 $\hat{Q}$ 本征方程 $\hat{Q}\phi=\lambda\phi$

本征函数 ϕ_n

任意波函数都可以用 ϕ_n 来展开表示

$$\psi=\sum_n c_n\phi_n$$

令 $\phi_1=\begin{pmatrix}1\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$ $\phi_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$ $\phi_n=\begin{pmatrix}0\\\vdots\\0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix}\begin{array}{l}\\\\\\\rightarrow \text{第n行}\\\\\\\end{array}$

列矩阵(列向量)来表示本征函数(空间基矢)

正交归一性 $\phi_m^*\phi_n=\begin{array}{c}\begin{matrix}&&&\text{m列}&&&\end{matrix}\\\begin{pmatrix}0&\cdots&0&1&0&\cdots&0\end{pmatrix}\end{array}\begin{pmatrix}0\\\vdots\\0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix}\begin{array}{l}\\\\\\\rightarrow\text{第n行}\\\\\\\end{array}=\delta_{mn}$

则 $\psi=\sum_n c_n\phi_n=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\\c_n\end{pmatrix}$

∴ 任意波函数都可用列矩阵(列向量)表示，元素是展开系数

就是n维线性空间的坐标

例：一维无限深势阱 $\phi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

波动力学 某一波函数 $\psi=\sqrt{\frac{8}{5a}}\left(1+\cos\frac{\pi x}{a}\right)\sin\frac{\pi x}{a}$

$$=\sqrt{\tfrac{4}{5}}\,\phi_1+\sqrt{\tfrac{1}{5}}\,\phi_2$$

矩阵力学 $\phi_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$ $\phi_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$ $\psi=\sqrt{\tfrac{4}{5}}\,\phi_1+\sqrt{\tfrac{1}{5}}\,\phi_2=\begin{pmatrix}\sqrt{\frac{4}{5}}\\\sqrt{\frac{1}{5}}\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$

取力学量 $\hat{Q}$，称为Q表象

(2) 力学量算符的矩阵表示

力学量算符 $\hat{F}\psi = \Phi$

$$\psi = \sum_n a_n \phi_n \qquad (\text{Q表象})$$

$$\Phi = \sum_n b_n \phi_n \qquad (\text{Q表象})$$

$$\hat{F}\sum_n a_n \phi_n = \sum_n b_n \phi_n$$

$$\int \phi_m^* \hat{F} \sum_n a_n \phi_n d\tau = \int \phi_m^* \sum_n b_n \phi_n d\tau$$

$$\sum_n a_n \int \phi_m^* \hat{F} \phi_n d\tau = \sum_n b_n \int \phi_m^* \phi_n d\tau = b_m$$

$$\sum_n a_n F_{mn} = b_m \qquad \left(F_{mn} = \int \phi_m^* \hat{F} \phi_n d\tau\right)$$

$$\Rightarrow \quad \sum_n F_{mn} a_n = b_m$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

在Q表象下，任一力学量算符（ϕ_n是 $\hat{Q}$ 的本征函数）

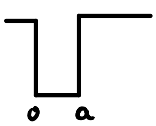
$$\hat{F}\psi = \Phi$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

即任一力学量写成矩阵形式

元素 $F_{mn} = \int \phi_m^* \hat{F} \phi_n d\tau$

例 一维无限深势阱　　能量本征函数 $\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$



取能量表象　看 坐标、动量、能量的矩阵表示

$$\text{位移 } \hat{x} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & \cdots \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

元素 $X_{mn} = \int \phi_m^* \, x \, \phi_n \, d\tau = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) x \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$

$$= \begin{cases} \frac{a}{2} & m=n \\ \frac{4mna}{(m^2-n^2)\pi^2}\left[(-1)^{m+n}-1\right] & m \neq n \end{cases}$$

$$\therefore \quad \hat{X} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & -\frac{16a}{9\pi^2} & \cdots \\ -\frac{16a}{9\pi^2} & \frac{a}{2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \frac{a}{2} \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

动量 $\hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ $\qquad \hat{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots \\ P_{21} & P_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$

元素 $P_{mn} = \int \phi_m^* \, \hat{P} \, \phi_n \, dx = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$

$$= \begin{cases} 0, & m=n \\ \frac{2i\hbar mn}{(m^2-n^2)a}\left[(-1)^{m+n}-1\right] & m \neq n \end{cases}$$

$$\therefore \quad \hat{P} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{8i\hbar}{3a} & \cdots \\ \frac{8i\hbar}{3a} & 0 & \\ \vdots & & \ddots & 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

能量 $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ $\qquad$ 本征方程 $\hat{H}\phi = E\phi$

能量本征值 E_n

能量本征函数 $\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

元素 $H_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_n \, dx = \int \phi_m^* E_n \phi_n \, dx = \int E_n \phi_m^* \phi_n \, dx$

$$= E_n \delta_{mn}$$

$$\therefore \hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & & & 0 \\ & E_2 & & \\ 0 & & E_3 & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

能量在它自身表象下写成一个对角矩阵

(3) 量子物理的基本问题 $\hat{F}\phi = \lambda\phi$

波动力学：求解微分方程

矩阵力学

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

求解矩阵 $\hat{F}$ 的本征矢问题

第1步写下本征矢方程 $\hat{F}\phi = \lambda\phi$

第2步

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow \begin{pmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{12}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

有解充要条件

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

关于 λ 的 n 次代数方程

第3步 求解上述代数程得：λ_n $\quad n=0,1,\cdots$

通过 λ_n 求得 $\phi_n=(C_{n1}, C_{n2}, \cdots)$ $\quad n=0,1,2\cdots$

小结：Outline

Q表象

$\downarrow$

基矢 $\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix}\cdots$

$\downarrow$

波函数 $\psi=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\\vdots\end{pmatrix}$ 列矩阵

$\downarrow$

力学量算符 $\hat{F}=\begin{pmatrix}F_{11} & F_{12} & \cdots\\F_{21} & F_{22} & \cdots\\\cdots & \cdots & \ddots\end{pmatrix}$

$\downarrow$

力学量本征方程 $\hat{F}\phi=\lambda\phi$ 矩阵本征方程

$\downarrow$

本征值 λ_n

本征函数 $\phi_n=\begin{pmatrix}C_{n1}\\C_{n2}\\\vdots\end{pmatrix}$

$\downarrow$

本征函数满足正交归一性

$$\phi_m^* \cdot \phi_n = (\quad)\begin{pmatrix}\\ \\ \end{pmatrix} = \delta_{mn}$$

$\downarrow$

本征函数满足完备性

$$\psi=\sum_n a_n\phi_n$$

$$\begin{pmatrix}\\ \\ \end{pmatrix}=a_1\begin{pmatrix}\\ \\ \end{pmatrix}+a_2\begin{pmatrix}\\ \\ \end{pmatrix}\cdots$$

$\downarrow$

$[\hat{F},\hat{G}]=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$ 对易关系

$$= \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & \ddots & \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots \\ G_{21} & \ddots & \\ \vdots & & \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots \\ G_{21} & \ddots & \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & \ddots & \\ \vdots & & \end{pmatrix}$$

一般对易子不为0

↓

$[\hat{F},\hat{G}]=0$ 对易 具有共同本征函数

$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$ 不对易 $\overline{(\Delta \hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta \hat{G})^2} \geq \frac{b^2}{4} = -\frac{[\hat{F},\hat{G}]^2}{4}$

↓

量子物理就是n维线性空间中线性代数问题

§ 5.2 Dirac 符号表示

波函数 $|\psi\rangle$

力学量算符 $\hat{F}$

(定态)薛定谔方程 $\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$

任意本征方程 $\hat{F}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$

↓

本征值 λ_n

本征函数 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$

↓

波动力学

$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \delta_{mn}$ 本征正交归一性 $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ 内积

$\phi_m^* \cdot \phi_n = \delta_{mn}$ 本征函数完备性 $|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$

矩阵力学

↓

对易关系 $[\hat{F},\hat{G}]$

↓

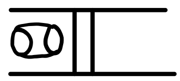
量子物理就是n维状态空间中的算符代数

§ 5.3 两态体系

(1) 物理体系 自旋 ϕ $|\uparrow\rangle$ $|\downarrow\rangle$

光子 (偏振) $|H\rangle$ $|V\rangle$

★ 两原子 A B $|A\rangle$ $|B\rangle$

超导电路  $|L\rangle$ $|R\rangle$

量子比特 $|1\rangle$ $|0\rangle$

(2) 研究两原子 A 和 B 结合 矩阵力学语言

基本表象 $|1\rangle$ $|0\rangle$

$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

代表A原子 代表B原子

波函数 $\psi = \begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix} = c_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + c_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

$|\psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|0\rangle$

力学量算符 $\hat{F} = \begin{pmatrix}F_{11} & F_{12}\\F_{21} & F_{22}\end{pmatrix}$

$(H_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{H} \varphi_n d\tau)$ 哈密顿量算符 (能量算符) $\hat{H} = \begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\H_{21} & H_{22}\end{pmatrix}$

$H_{11} = \langle 1|\hat{H}|1\rangle$

$H_{12} = \langle 1|\hat{H}|0\rangle$

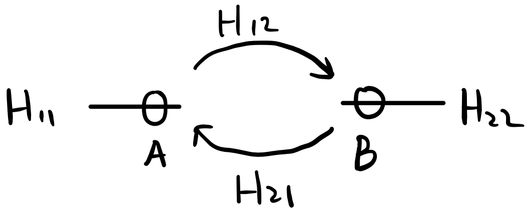
$H_{21} = \langle 0|\hat{H}|1\rangle$

$H_{22} = \langle 0|\hat{H}|0\rangle$

H_{11} H_{22} 代表系统处在 A 原子 B原子上的能量

H_{12} H_{21} 代表系统处在 从 A原子 → B原子 跃迁

B原子 → A原子



令 $H_{11}=H_{22}=E_0$

$H_{12}=H_{21}=-A$

$$\hat{H}=\begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

(3) 求解定态薛定谔方程（能量的本征方程）

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

求解矩阵的本征矢问题

$$\begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_0-E & -A-E \\ -A-E & E_0-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

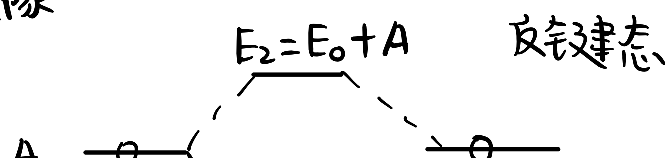
$$\begin{vmatrix} E_0-E & -A \\ -A & E_0-E \end{vmatrix} = (E_0-E)^2-(A+E)^2=0$$

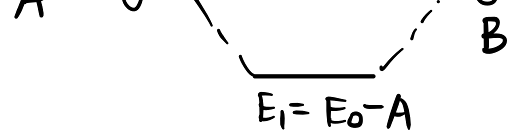
$E_1=E_0-A$ $\quad$ $E_2=E_0+A$

本征值 $E_1=E_0-A$ 代回方程 $|\phi_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

本征值 $E_2=E_0+A$ 代回方程 $|\phi_2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

物理图象





成键态

成键态 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|B\rangle$

反键态 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|B\rangle$

(4) 研究 A+B 体系的动力学　　矩阵力学语言

任意时刻波函数　$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}$

薛定谔方程　$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi\rangle$

含时矩阵方程　$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{21} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dc_1}{dt} = E_0 c_1 - A c_2 & \langle 1 \rangle \\ i\hbar \frac{dc_2}{dt} = -A c_1 + E_0 c_2 & \langle 2 \rangle \end{cases}$$

$\langle 1 \rangle + \langle 2 \rangle$:　$i\hbar \frac{d(c_1+c_2)}{dt} = (E_0 - A)(c_1 + c_2)$

$\langle 1 \rangle - \langle 2 \rangle$:　$i\hbar \frac{d(c_1-c_2)}{dt} = (E_0 + A)(c_1 - c_2)$

$\{ x = c_1 + c_2 = X_0 e^{\frac{E_0 - A}{i\hbar}t}$　　$\{ c_1 = \frac{X_0}{2} e^{\frac{E_0 - A}{i\hbar}t} + \frac{Y_0}{2} e^{\frac{E_0 + A}{i\hbar}t}$

$$Y = c_1 - c_2 = Y_0 e^{\frac{E_0+A}{i\hbar}t} \Rightarrow \quad c_2 = \frac{X_0}{2} e^{\frac{E_0-A}{i\hbar}t} - \frac{Y_0}{2} e^{\frac{E_0+A}{i\hbar}t}$$

一般取初始条件 $c_1(0) = 1 \quad c_2(0) = 0 \Rightarrow \begin{cases} X_0 = 1 \\ Y_0 = 1 \end{cases}$

$$\therefore c_1(t) = \cos\frac{At}{\hbar} e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}}$$

$$c_2(t) = i\sin\frac{At}{\hbar} e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}}$$

$$\therefore |\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{At}{\hbar} e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}} \\ i\sin\frac{At}{\hbar} e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}} \end{pmatrix}$$

$$= c_1(t)\underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{\text{粒子在A原子}} + c_2(t)\underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}_{\text{粒子在B原子}}$$

测量 该状态 有 2个结果

$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$态 粒子在 A 原子 几率 $|c_1(t)|^2 = \cos^2(\frac{At}{\hbar})$

$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$态 粒子在 B 原子 几率 $|c_2(t)|^2 = \sin^2(\frac{At}{\hbar})$

$|\psi\rangle$ 在两个原子之间来回做周期振荡：Rabi 振荡

小结： 两态体系

表象 基矢 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

波函数 $|\psi\rangle = \begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}$

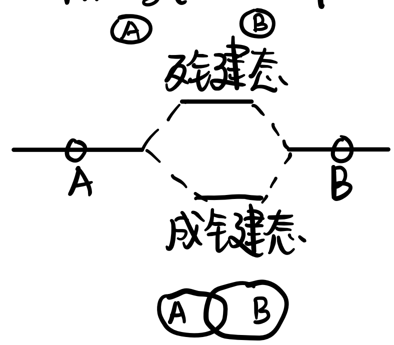
力学量 $\hat{F} = \begin{pmatrix}F_{11} & F_{12}\\F_{21} & F_{22}\end{pmatrix}$

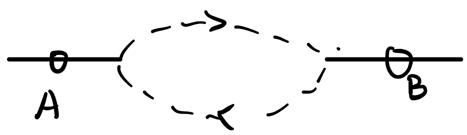
哈密顿量 $\hat{H} = \begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\H_{21} & H_{22}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}E_0 & -A\\-A & E_0\end{pmatrix}$

定态薛定谔方程 (能量本征方程) $\hat{H}\psi = E\psi$ 矩阵本征矢方程

薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ 矩阵微分方程组

物理结果





$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix}\cos\frac{At}{\hbar}\, e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}\\ i\sin\frac{At}{\hbar}\, e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}\end{pmatrix}$$

$P_1 = |c_1(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{At}{\hbar}\right)$

$P_2 = |c_2(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{At}{\hbar}\right)$