量子力学方法回顾

吴赛骏*
复旦大学物理系，上海 *200433*, 中国。

本文档随教学进程跟新。

I. 态矢量和观测量

量子力学假设孤立体系的状态可以由希尔伯特空间（复线性代数空间）的态矢量 $|\psi\rangle$ 描述。空间维度由系统的运动自由度决定。对于有限体系，态空间可以引入可数的正交完备基矢 $\{|n\rangle, n = 0, 1, ...\}$。

正交性：

$$\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$$

完备性：

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

态矢量满足线性叠加原理，

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$$

, with

$$c_n = \langle n|\psi\rangle$$

正交完备基矢可以由观测量完全集的本征态构造。为方便含时演化，完全集需包含哈密顿算符 H，其本征方程可记为：

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

这样 $|n\rangle$ 被称为能量本征态。

左乘 $\langle m|$, 可得

$$E_m\langle m|n\rangle = E_n\langle m|n\rangle$$

因此，我们显然有能量不同的态矢量正交。

如果系统能量不简并，那么可以直接将哈密顿量在“能量表象”下展开成对角形式：

$$H = \sum_n E_n|n\rangle\langle n|$$

如果有简并，即 $E_n = E$ 的 n 取值不唯一，那么需要在简并子空间里面寻找正交基。其基本方法是寻找和 H 互易的算符 L, $[H, L] = 0$, 其中互易子：

$$[A, B] \equiv AB - BA$$

因为算符互易，可以构造 $\{H, L\}$ 的共同本征态，记为 $\{|n_l\rangle\}$, 即

$$H|n_l\rangle = E_n|n_l\rangle$$

$$L|n_l\rangle = l|n_l\rangle$$

* saijunwu@fudan.edu.cn

$$\langle m_k|HL|n_l\rangle = E_m l\langle m_k|n_l\rangle = E_n k\langle m_k|n_l\rangle$$

, 那么有简并系统基矢的正交完备性：

$$\langle m_l|n_s\rangle = \delta_{mn}\delta_{ls}$$

$$\sum_{n,l}|n_l\rangle\langle n_l| = 1.$$

$|n_l\rangle$ 正交完备性允许我们将量子力学写成明显的矩阵形式，为了记号方便，以下我们仍将该基矢集合简记为 $|n\rangle$，$E_n = E$ 的取值随 n 从小到大排序。

II. 正则量子化

以上我们只是介绍了一些复向量的线性代数。如何称为“量子力学”呢？需要和我们理解的物理世界对应起来。首先，我们需要把物质的运动量子化。

我们知道经典力学的完备表达有各种方案，包括以牛顿第二定律为基础的微分形式，以及以拉格朗日作用量为基础的变分形式。对经典力学的量子化，最通常的做法是从以拉格朗日方程变换获得哈密顿方程开始：

我们考虑一个经典粒子的拉格朗日量:

$$L = m\dot{q}^2/2 - V(q). \tag{1}$$

其中 $q(t)$ 是粒子的位置坐标。那么我们可以得到其“正则动量”

$$p = \partial L/\partial\dot{q} = m\dot{q}$$

并且由勒让德变换，得到

$$H(q,p) = p\dot{q} - L. \tag{2}$$

从拉格朗日方程，我们可以得到坐标和动量含时演化的的“正则形式”

$$\dot{q} = \partial_p H$$

$$\dot{p} = -\partial_q H$$

这个方程可以对任何（不显含时的）力学量 $O(p,q)$ 做推广:

$$\dot{O} = \partial_q O\partial_p H - \partial_q H\partial_p O$$

简记为：

$$\dot{O} = \{O, H\}_{\text{Poiss}}. \tag{3}$$

其中 $\{...\}_{\text{Poiss}}$ 叫做泊松括号。

$$\{A, B\}_{\text{Poiss}} \equiv \partial_q A\partial_p B - \partial_p A\partial_q B$$

力学量的算符化，最简单的方法是：

1. 将力学量对应成希尔伯特空间的厄密算符
$$O \to \hat{O}$$
注意，只要不引起误会，本课程通常也不带帽子 $\hat{}$。

2. 规定: 正则坐标和动量算符的互易子
$$[q,p] = i\hbar$$
其中 $\hbar = h/2\pi$ 是普朗克常数，$h = 6.63 \times 10^{-34}$ 焦耳 $\cdot$ 秒。

3. 将泊松符号替换成互易子:
$$\{...\}_{\text{Poiss}} \to [...]/i\hbar$$

III. 海森堡方程和演化算符

由正则量子化，我们从哈密顿方程就对应到海森堡方程：
$$\dot{O} = [O,H]/i\hbar. \tag{4}$$
这是一个算符方程，已知 $O(t=0)$, 我们可以方便的构造 $O(t)$:
$$O(t) = U^{-1}(t,0)O(0)U(t,0)$$
其中，演化算符满足：
$$i\hbar\partial_t U(t,0) = HU(t,0). \tag{5}$$
演化算符 $U(t,t_0)$ 将算符从 t_0 时刻演化到 t 时刻。上式常常可以形式化的积分起来：
$$U(t,t_0) = \hat{\mathrm{T}}\exp(\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} H(\tau)d\tau). \tag{6}$$
注意算符 H 的指数化其实很麻烦, 需要使用泰勒展开处理。更加直观的，$U(t,t_0)$ 可以这么写：
$$U(t,t_0) = U(t,t-dt)U(t-dt,t-2dt)...U(t_0+dt,t_0)$$
由此，上述 “编时算符”$\hat{\mathrm{T}}$ 的意义一目了然，即可对每个子演化算符做泰勒展开，乘积按照时间排序。

IV. 观测量和算符的期待值

如果我们能够知道系统的量子态 $|\psi\rangle$, 那么，结合上述海森堡方程，观测量的期待值就可以方便的求出：
$$\langle O(t)\rangle = \langle\psi|O(t)|\psi\rangle. \tag{7}$$

V. 算符的本征态展开，冯诺依曼测量，测量值的分布函数（可先跳过）

式 (7) 值得进一步讨论，如下。

和哈密顿量类似，观测量对应的厄密算符 O 的本征态 $\{|O_n\rangle\}$ 可以用来构造正交完备基矢，

$$\langle O_m|O_n\rangle = \delta_{mn}$$
$$\sum_n |O_n\rangle\langle O_n| = 1$$

我们也因此可以对观测量 O 在本征态展开:

$$O = \sum O_n|O_n\rangle\langle O_n|. \tag{8}$$

因此，式 (7) 实际上还可以这么写：

$$\begin{aligned}\langle O(t)\rangle &= \sum_n p_n O_n,\\ \text{with}\quad p_n &= |\langle O_n|\psi\rangle|^2\end{aligned} \tag{9}$$

这儿 p_n 是 O 观测量测量值为 O_n 的概率，也即观测量的分布函数:

$$\begin{aligned}f(O_n) &= \langle\psi|\delta_{O,O_n}|\psi\rangle = p_n,\\ \text{with}\quad \delta_{O,O_n} &= |O_n\rangle\langle O_n|\end{aligned} \tag{10}$$

式 (9)(10) 背后蕴含的是量子测量的冯诺依曼测量原理：

1. 对观测量 O 的测量，其结果必然是某个 O_n，即 O 的某个本征值。
2. 测量值为 O_n 的概率为 $p_n = |\langle O_n|\psi\rangle|^2$。
3. 单次量子测量为 O_n 后，系统 “坍缩” 到 O 的本征态 $|O_n\rangle$。
4. 对 $|\psi\rangle$ 态重复制备，对 O 观测量大量测量，统计平均后，我们有 $\langle O\rangle = \sum_n p_n O_n = \langle\psi|O|\psi\rangle$。

注意到式 (10) 针对的观测量 O 的本征态 O_n 是分立的。如果我们回到观测量 q,p 这样的连续变量，可以有类似结论:

$$\begin{aligned}\hat{q} &= \int \mathrm{d}q|q\rangle\langle q|\hat{q} = \int \mathrm{d}|q\rangle q\langle q|,\\ \hat{p} &= \int \mathrm{d}|q\rangle\langle q|\hat{p} = \int \mathrm{d}|q\rangle - i\hbar\partial_q\langle q|.\end{aligned} \tag{11}$$

注意式 (11) 中我们未加证明的应用了

$$\langle q|\hat{p} = -i\hbar\partial_q\langle q| \tag{12}$$

这是可以由 $[\hat{q},\hat{p}] = i\hbar$ 基本互易关系推出的等式。

注意，为简化记号，在本课程中我们常常不区分连续谱观测量和分离谱观测量，因此偶尔会出现类似如下的符号更替：

$$\int \mathrm{d}q \leftrightarrow \sum_q$$

,

$$\delta(\hat{q}-q) \leftrightarrow \delta_{\hat{q},q}$$

.

类似于式 (10), 我们有

$$\begin{aligned} \delta(\hat{q}-q) &= |q\rangle\langle q|, \\ \delta(\hat{p}-p) &= |p\rangle\langle p|. \end{aligned} \tag{13}$$

从而有分布函数

$$\begin{aligned} f(q) &= \langle\psi|\delta(\hat{q}-q)|\psi\rangle = |\langle q|\psi\rangle|^2, \\ f(p) &= \langle\psi|\delta(\hat{p}-p)|\psi\rangle = |\langle p|\psi\rangle|^2. \end{aligned} \tag{14}$$

对应于波函数的波恩诠释，等等。

VI. 绘景变换

量子力学和实际生活的对应起源于如式 (10) 这样的测量。我们发现，存在一大类对 Hilbert 空间的态矢量 $|\psi\rangle$ 及算符 O 的联合操作并不对测量产生影响，如下。

我们定义幺正变换矩阵, 满足

$$S^\dagger S = SS^\dagger = 1$$

或者说, $S^{-1} = S^\dagger$, 那么如下变换对观测量的提取是不影响的：

$$|\psi\rangle \to S|\psi\rangle$$

$$O \to SOS^\dagger$$

即 $\langle\psi|O|\psi\rangle = \langle\psi|S^\dagger SOS^\dagger S|\psi\rangle = \langle\psi'|O'|\psi'\rangle$ 很显然，这样的幺正矩阵可以由两组正交完备基 $\{|u_n\rangle\}$,$\{|v_n\rangle\}$ 构造：

$$S = \sum_n |u_n\rangle\langle v_n| \tag{15}$$

VII. 薛定谔方程

考察 $S = U(t,0)$ 下的绘景变换：

$$|\psi\rangle \to |\psi(t)\rangle = U(t,0)|\psi(0)\rangle$$

$$O(t) \to O(0) = UO(t)U^\dagger$$

这样的话，如果希望计算力学量期待值的含时演化，只需要计算:

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{16}$$

同时，不显含时的力学量就不演化了: $\dot{O}(0) = 0$.

在薛定谔绘景下，我们把系统的演化归结为态的演化。

VIII. 相互作用绘景

系统动力学常常分为比较简单明确和比较复杂未知的部分，相应哈密顿量也常常可以分为:

$$H = H_0 + V$$

.

我们考虑 H_0 不显含时，本征态完全集为 $\{|n\rangle\}$, 那么相互作用可以展开为:

$$V = \sum_{m,n} |m\rangle\langle m|V|n\rangle\langle n| = \sum_{m,n} V_{mn}|m\rangle\langle n|$$

(注意我们反复运用 $\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$ 完备关系)。我们从薛定谔绘景出发，定义如下绘景变换算符：

$$U_0 = \sum_n e^{i\omega_n t}|n\rangle\langle n|,$$

$\omega_n = E_n/\hbar$ 是能级的圆频率。这个算符就是 H_0 算符的时间反演算符, $U_0 = \exp(\frac{i}{\hbar}H_0 t)$。

绘景变换如下：

$$H \to U_0 H_0 U_0^{-1} + U_0 V U_0^{-1} \tag{错}$$

$$H \to -i\hbar U_0 \partial_t U_0^{-1} + U_0 H_0 U_0^{-1} + U_0 V U_0^{-1} = V_{\mathrm{I}}(t) \tag{17}$$

其中

$$V_{\mathrm{I}} = \sum_{m,n} V_{mn} e^{i\omega_{mn} t}|m\rangle\langle n| \equiv H_{\mathrm{I}}$$

这儿同学们注意记号：

$$\omega_{mn} \equiv \omega_m - \omega_n. \tag{18}$$

注意，做表象变换的时候，如果 S 含时，那么需要将 $i\hbar S\partial_t S^{-1}$ 从哈密顿量中减掉，才能保证式 (16) 在变换后仍然成立。

我们进一步看一下相互作用表象变换前后对角元 H_{mn} 的变化:

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega_m & V_{mn} \\ V_{nm} & \hbar\omega_n \end{bmatrix} \leftrightarrow \begin{bmatrix} 0 & V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \\ V_{nm}e^{i\omega_{nm}t} & 0 \end{bmatrix} \tag{19}$$

就是说，我们可以通过对辅对角元 V_{mn} 加上指数化含时因子的方法去除主对角元，这个和我们下节课要介绍的”旋转波变换“一脉相承。在那儿我们会进一步说明，相互作用表象变换是一类”旋转波变换“。

其他观测量的变换就直接一些：

$$O \to U_0 O U_0^{-1} = \sum_{m,n} O_{mn} e^{i\omega_{mn}t} |m\rangle\langle n| \equiv O_{\mathrm{I}}$$

而波函数

$$|\psi(t)\rangle \to \sum_n e^{i\omega_n t} |n\rangle\langle n|\psi(t)\rangle \equiv |\psi(t)\rangle_{\mathrm{I}}$$

满足相互作用表象下的薛定谔方程：

$$i\hbar\partial_t |\psi\rangle_{\mathrm{I}} = H_I(t)|\psi\rangle_{\mathrm{I}}$$

虽然上述我们是从海森堡或者薛定谔图像出发介绍绘景变换，然而，显而易见的是，不同绘景是”平权“的，方便好用即可。在本课程的讨论中，我们常常省略 $|\psi\rangle_{\mathrm{I}}$, H_{I} 中的 I.

IX. 更大的希尔伯特空间

我们考虑系统 A，波函数记为 $|\psi\rangle_A$, 系统 B, 波函数记为 $|\psi\rangle_B$, 那么联合系统的波函数通常可以表示为

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_A |\psi\rangle_B$$

,

常常我们会简记为

$$|\psi\rangle = |\psi_A\rangle|\psi_B\rangle$$

或者

$$|\psi\rangle = |\psi_A, \psi_B\rangle$$

更加一般的情况下，联合系统的波函数可以展开为两个系统完备基矢 $\{|n_A\rangle\}$, $\{|n_B\rangle\}$ 的直积和

$$|\psi\rangle = \sum_{m,n} c_{m,n} |m_A, n_B\rangle \tag{20}$$

注意，一般情况下 $|\psi\rangle = |\psi\rangle_A|\psi\rangle_B$ 的单直积分解不见得能够成立。如果无法实现单直积分解，而必须写成直积和形式，那么我们说系统在 A,B 子系统的运动是**量子纠缠**的。

这儿系统 A,B 是啥呢？

可以是一个粒子的不同自由度，比如 x-方向运动和 y-方向运动。径向运动和角向运动，自旋和轨道运动，等等。也可以是不同粒子的运动，这儿我们考虑粒子可以区分，因此描述双粒子体系的波函数是两个粒子波函数的直积或者直积和。

量子纠缠最有趣的表现，是系统 A,B 并不在同一个地方，甚至在时空的“光锥”以外，这个时候，对系统 A 的测量会影响系统 B 的测量结果。爱因斯坦将这种“鬼魅”一般的相互作用的效果总结为 EPR 佯谬，并认为量子力学是不完备的。此后多年的实验科学发展完备的证明了 EPR 只是“佯谬”，

是可以被实验精确验证的量子力学预言。因为此类工作，Alan Aspect, John Clauser, Aton Zeilinger 被授予 2022 年诺贝尔物理学奖。

X. 密度矩阵

A. 纯态的密度矩阵

如果系统的状态可以由单个态矢量（波函数）$|\psi\rangle$ 描述，那么我们称系统处于“纯态”。我们当然可以引入密度矩阵

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{21}$$

在薛定谔表象下，其演化规律满足

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t) \tag{22}$$

或者说，

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho]. \tag{23}$$

其中 $U(t) \equiv U(t, 0)$ 见式 (6)。注意，密度矩阵在薛定谔表象下的演化，其和 H 的互易子和海森堡方程反号。

从演化算符 U 的酉特性来看，孤立系统的演化应该是保持纯态的, $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$。

然而这个世界存在真正的“孤立系统”吗？似乎唯一的可能是整个宇宙，宇宙波函数的描述当然超出这个课程的范围。我们更加关心的是“近似孤立”，和外界耦合较弱的系统。我们把这样的系统叫做”系统“，算符带 S 指标, 而环境我们称为“库”，算符带 R 指标。S 和 R 的联合系统，我们称为“总系统”。

B. 部分求迹和主方程

假设某一时刻，我们关心的总系统波函数可以记为直积态

$$|\psi\rangle = |\psi_S, \psi_R\rangle$$

.

由于系统和库之间存在耦合，一般来说，过了一段时间，总波函数就不能写成直积态了。举例来说，如果系统是一个激发态的原子，库是真空，我们可以将总系统的态矢量记为：

$$|\psi\rangle = |e, V\rangle$$

.

过了一段时间，激发态的原子可能会自发辐射到基态，环境里面可能会出现一个光子，那么总系统的波函数可以写为：

$$|\psi(t)\rangle = c_e(t)|e, V\rangle + \sum_k c_{g,k}(t)|g, 1_k\rangle$$

其中 c_e, $c_{g,k}$ 由具体演化方法决定，$|1_k\rangle$ 中的 k 指标包含光子的运动信息。由于”库“的自由度非常多，用 $|\psi(t)\rangle$ 描述小系统并不方便。

一个简单的方法，是“退而求其次”，对总系统引入密度矩阵算符，然后对“库”自由度“求迹”，获得系统的密度矩阵。

具体来说，定义

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

对“库”自由度“求迹”即

$$\rho_S = \langle V|\rho|V\rangle + \sum_k \langle 1_k|\rho|1_k\rangle + \sum_{k,k'} \langle 1_k 1_{k'}|\rho|1_k 1_{k'}\rangle + ...$$

注意，求迹的意思是我们对“库”处在什么状态完全不关心。我们可以获得：

$$\rho_S(t) = |c_e(t)|^2|e\rangle\langle e| + |c_g(t)|^2|g\rangle\langle g| \tag{24}$$

其中 $|c_g(t)|^2 = \sum_k |c_{g,k}(t)|^2$.

更加一般的来说，开放系统 $\rho_S(t)$ 满足的方程可以从总系统方程 ρ 的动力学过程中，借助“库” ρ_R 的系列特性，小心推导而来，这样的方程被称为“主方程”。其中运用到的线性代数技术是”部分求迹：

$$\rho_S(t) = \mathrm{trace}_R(\rho(t)) \tag{25}$$

显然，按照式 (25) 的方法获得的子系统密度算符满足

$$\langle O_S\rangle = \mathrm{trace}(\rho_S O_S) \tag{26}$$

式 (25) 是纯态 $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ 对应式 (7) 的推广。如果系统和库是量子纠缠的，那么 ρ_S 就无法写成纯态的形式，只能是混合态。以下我们去除 S 描述指标。利用正交基矢，密度矩阵可以一般定义为：

$$\rho = \sum_{m,n} \rho_{m,n}|m\rangle\langle n|$$

密度矩阵需满足厄密性

$$\rho^\dagger = \rho$$

归一性

$$\mathrm{trace}(\rho) \equiv \sum \langle n|\rho|n\rangle = 1$$

将厄密密度矩阵对角化，$\rho|u_j\rangle = \rho_j|u_j\rangle$, 那么有

$$\rho = \sum_j \rho_j|u_j\rangle\langle u_j|$$

这儿 ρ_j 是系统处于态 $|u_j\rangle$ 的概率，$\rho_j = \mathrm{trace}(\rho|u_j\rangle\langle u_j|)$。因此，显而易见的是，密度矩阵还要满足正定性

$$\rho_j \geq 0$$

。

最后，由归一化条件，我们当然有 $\sum_j \rho_j = 1$，即系统处于不同态的概率和是一。

密度矩阵方法由前苏联科学大家朗道提出用来描述“混合态”的演化，即系统信息不完备，有确失的情况下的量子力学描述。一般来说，这样的缺失可以是和“库”的耦合导致，也可以是因为单纯的人类知识缺陷。

如果忽略导致混合态的“不可控因素”对演化的影响，那么，以任意 $|u_j\rangle$ 为初态的波函数都满足系统的薛定谔方程，密度矩阵的演化仍然是薛定谔方程：

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho]$$

另一方面，如果不可控因素的作用只和当前 ρ 相关，其影响可以记为 $L_{\text{noise}}[\rho]$ (L_{noise} 是一个“超算符”)，那么密度矩阵方程可以写为：

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho] + L_{\text{noise}}[\rho] \tag{27}$$

式 (27) 是” 马尔可夫近似下” 密度矩阵主方程的一般形式，在本课程后边部分会详细展开。

观测量期待值的计算：

$$\langle O\rangle = \text{trace}(\rho O). \tag{28}$$

注意技巧：

1）$\text{trace}(ABC) = \text{trace}(CAB)$.

2）$\text{trace}(SAS^{-1}) = \text{trace}(A)$

3）$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$

XI. 熵

是否有一个简单的方法表达我们对系统知识的完备性呢？一个最直接的方法是定义密度矩阵的“纯度”,

$$\langle\rho\rangle = \text{trace}(\rho^2)$$

对于纯态 $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$，$\langle\rho\rangle = 1$, 而一般来说，将 $\rho = \sum \rho_j |u_j\rangle\langle u_j|$ 对角化后我们总有,

$$\langle\rho\rangle = \sum_j \rho_j^2 \le 1$$

对于大希尔伯特空间来说，极度混乱的系统，$\langle\rho\rangle \ll 1$。

另一方面，和统计力学相关联，我们可以定冯-诺伊曼熵：

$$S = -\langle \ln\rho\rangle = -\text{trace}(\rho\ln\rho) = -\sum_j \rho_j \ln\rho_j$$

.

XII. 举例：氢原子

氢原子的运动其实很复杂，其中质子和电子都有自旋，而电子微扰质子的高速运动会激发环境电磁场，产生大量的虚粒子，影响运动特性。我们的手段是抓住主要矛盾，首先写出 H_0,

$$H = H_0 + V$$
$$H_0 = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

这儿 P 是质心运动的正则动量，(正则坐标为 R), p 是电子-质子相对运动的正则动量，r 是相对运动坐标，$e = 1.6 \times 10^{-19}$ 库伦是电子电荷，$m = m_e m_p/(m_e + m_p)$ 是折合质量,$M = m_e + m_p$ 是原子质量。

这儿 V 包含了所有在这一步我们暂时不想讨论的相互作用（包括电子运动的相对论修正，自旋等其他自由度的耦合，和其他虚粒子，虚光子的耦合，等等）。

我们把氢原子的波函数展开为质心运动波函数 $|\Psi_R\rangle$ 和相对运动波函数 $|\psi_r\rangle$ 的直积,

$$|\psi\rangle = |\Psi_R\rangle|\psi_r\rangle$$

很显然，因为 H_0 中质心运动和相对运动没有交叉项（没有耦合），因此薛定谔方程可以分解：

$$i\hbar\partial_t|\Psi_R\rangle = P^2/2M|\psi_R\rangle$$
$$i\hbar\partial_t|\psi_r\rangle = H_r|\psi_r\rangle$$

这儿 $H_r = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$ 是相对运动哈密顿量。

接下来我们知道了，

$$H_r|n,l,m\rangle = E_n|n,l,m\rangle$$
$$E_n = -h\frac{m}{m_e}\frac{cR_H}{n^2}$$

其中有里德堡常数

$$R_H = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h} \approx 1/91.2 \text{ nm}$$

而精细结构常数是,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx 1/137$$

$hR_H c = 13.6$ eV$=k_B \times 1.58 \times 10^6$ K, 可以记住。

基态 1S 波函数实空间长相:

$$\langle \mathbf{r}|1,0,0\rangle \sim e^{-r/a_0}$$

第一激发态, 2S 波函数实空间长相:

$$\langle \mathbf{r}|2,0,0\rangle \sim (2 - r/a_0)e^{-r/2a_0}$$

第一激发态, 2P 波函数实空间长相:

$$\langle \mathbf{r}|2,1,m\rangle \sim r/a_0 e^{-r/2a_0}Y_{1,m}(\theta,\phi)$$

, ...

其中 $a_0 = \frac{\hbar}{\alpha mc} = 0.53 \times 10^{-10}$ 米是波尔半径。

我们可以写除氢原子内态波函数在薛定谔图像下的通解：

$$|\psi_r(t)\rangle = \sum_{n,l,m} c_{n,l,m} e^{-i\omega_n t} |n\rangle$$

考察：叠加态下的电子云运动：

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,0,0\rangle + e^{-i\omega_{21}t}|2,1,0\rangle)$$

这儿 $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar \approx \frac{3}{4} 2\pi c R_H = 2\pi \times 2.5 \times 10^{15}\text{Hz}$ 是 Lyman-α 线的跃迁（圆）频率。

描述电偶极子 $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ 的运动期待：

$$\langle \mathbf{d}(t)\rangle = \langle \psi(t)|\mathbf{d}|\psi(t)\rangle \tag{29}$$

会有电磁辐射吗？

XIII. 态空间截断

我们现在考虑氢原子的运动。激发态并不稳定，原子内态很容易和环境达到热平衡，密度矩阵可以写为：

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|$$

其中 Z 确保 $\text{trace}(\rho) = 1$。

第一激发态已经非常高能（10^6 K），因此，很容易发现，无论是在地球上还是太阳表面，在热环境下，自由氢原子在基态的概率是 100%。

那么，我们描述氢原子还要用 H_r，还要全面考虑电子运动吗？因为激发态可以不考虑，那么描述当然可以大大简化，具体方法，学名叫做“激发态的绝热去除”，其中最直接的方法是我们今天要介绍的，投影方法。

对于我们关心的氢原子基态，及其和静磁场，GHz 级别微波的相互作用，我们定义投影算符，注意，这儿我们把电子自旋和质子自旋加回去，否则投影后内态就没有有趣的动力学结构了。

$$P_g = \sum_{F,m_F} |g,F,m_F\rangle\langle g,F,m_F|$$

我们对波函数做投影：

$$|\psi_g\rangle = P_g|\psi\rangle$$

运用对哈密顿量投影：

$$H_g = P_g H P_g$$

我们对所有算符都做这样的投影

$$O_g = P_g O P_g$$

进而可以在 $\{|g,1,m_F\rangle,|g,0,0\rangle\}$ 4-能级系统中做一些有趣的计算。矩阵均为 4×4 矩阵，比较方便。

注意，这样的简单截断，实际应用常不需要明显的写出投影，我们只要在算符的正交态展开时，仅用“感兴趣”的态矢量即可。

XIV. 质子自旋，泡利矩阵，核磁共振

考虑氢原子在磁场中的运动尚有一些复杂度，如下我们考虑质子在磁场中的进动。

我们知道质子的磁矩和自旋角动量是同向的，

$$\mu = \gamma_p \hbar \mathbf{I}$$

其中 γ_p 是质子的旋磁比。对于自旋 1/2 的二能级系统，我们很方便的将角动量矢量算符 $\mathbf{I}$ 展开为 Pauli 算符，

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

注意，Pauli 算符的定义和性质：

1）角动量特性：$[\sigma_i, \sigma_j] = 2\varepsilon_{i,j,k}\sigma_k$

2）反互易特性：$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{i,j}$

注意，这儿 $\{...\}$ 是反互易子符号，$\{A, B\} = AB + BA$, 不要和式 (3) 中的泊松符号搞混了。

3）完备性：$\{1, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ 线性组合可以构造任何 2X2 厄密矩阵。

4）矩阵表达。

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \\ \sigma_y &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \\ \sigma_z &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \tag{30}$$

磁偶极相互作用可以写为：

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B} = \frac{\hbar}{2}\Omega \cdot \sigma$$

其中有拉玛进动矢量: $\Omega = -\gamma_p \mathbf{B}$, 及 Pauli 矩阵矢量 $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$

自旋态可以在二能级空间展开：

$$|\psi\rangle = c_a|1/2\rangle + c_b|-1/2\rangle$$

. 密度矩阵作为厄密矩阵，当然可以由 Pauli 矩阵展开:

$$\rho = \frac{1}{2}(1 + \sigma \cdot \mathbf{n})$$

其中 $\mathbf{n}$ 是质子的极化矢量。

由密度矩阵的运动方程：

$$i\dot{\rho} = [H, \rho]$$

可得：

$$\dot{\mathbf{n}} = \Omega \times \mathbf{n} \tag{31}$$

这个是磁子的进动方程，接下里我们会细说。

这儿先考察 $\mathbf{B} = (B_1\cos\omega t, B_1\sin\omega t, B_0)$ 这样的”旋转磁场“，我们写出哈密顿量在 2 维 Hilbert 空间的矩阵表达：

$$H = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} \omega_0 & \Omega e^{-i\omega t} \\ \Omega e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{bmatrix} \tag{32}$$

其中 $\omega_0 = -\gamma_p B_0$, $\Omega = -\gamma_p B_1$。考虑自旋的波函数 $|\psi\rangle = c_g(t)|\downarrow\rangle + c_e(t)|\uparrow\rangle$，那么有

$$\begin{aligned} i\dot{c}_e &= \frac{1}{2}(\omega_0 c_e + \Omega e^{-i\omega t} c_g), \\ i\dot{c}_g &= \frac{1}{2}(\Omega e^{i\omega t} c_e - \omega_0 c_g). \end{aligned} \tag{33}$$

这个方程含时，不太好解。当然，高数课上我们知道可以做变量代换：$c_e \to \tilde{c}_e = c_e e^{i\omega t}$ 就可以。此类变换和式 (19)”表象变换“实际上是对应的，只是频率选择并非自旋分裂的 ω_0，而是旋转波频率 ω，因此可称为伴随横向磁场的”旋转坐标系下的哈密顿量”:

$$H_I = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} \omega_0 - \omega & \Omega \\ \Omega & -(\omega_0 - \omega) \end{bmatrix} \tag{34}$$

进而有伴随横向磁场的”旋转坐标系”下的薛定谔方程 (省略下表 I)

$$\begin{aligned} i\dot{c}_e &= \frac{1}{2}(\Delta c_e + \Omega c_g), \\ i\dot{c}_g &= \frac{1}{2}(\Omega c_e - \Delta c_g). \end{aligned} \tag{35}$$

其中 $\Delta = \omega_0 - \omega$ 称为旋转磁场的失谐量。可见，当 $\omega = \omega_0$，$\Delta = 0$ 时，磁子会上下翻转。

如果你的三维想象力足够强，那么这样的翻转效果也可以从式 (31) 看出 – 详见后续关于布洛赫球图像的讨论。

XV. 简谐振子

如质子自旋的二能级系统动力学在李群中归为 $SU(2)$ 特殊酉群，和三维转动群 $SO(3)$ 同构。因为我们生活在三维空间，所以对 $SU(2)$ 非常容易理解。可以说，二能级系统动力学是人类量子力学直觉的基础。

简谐振子相对应的常常是“经典直觉”。

因为电磁吸引力是 $1/r$，大自然中复合粒子很难找到如 $V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$ 的简谐振子势。简谐振子势常常是相互作用势在平衡点附近的二级展开，是描述“非线性相互作用”的基础。

考察：

$$H = \frac{1}{2M}P^2 + \frac{1}{2}M\omega^2 Q^2$$

定义 $P=\sqrt{\hbar M\omega}p$, $Q=\sqrt{\hbar/M\omega}q$，那么 q,p 就是无量纲的坐标和动量算符。从正则互易关系 $[Q,P]=i\hbar$, 我们有 $[q,p]=i$。

我们定义升降算符：

$$a=(q+ip)/\sqrt{2}$$

$$a^\dagger=(q-ip)/\sqrt{2}$$

那么，

$$[a,a^\dagger]=1$$

哈密顿量可以重写为：

$$H=\frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a+aa^\dagger)=\hbar\omega(a^\dagger a+\frac{1}{2})$$

显然有 $\langle H\rangle\geq\frac{\hbar\omega}{2}$.

我们将满足 $a|0\rangle=0$ 的态称作基态，定义激发数算符 $\hat{n}=a^\dagger a$, 并运用如下关系：

$$[a,\hat{n}]=a$$

$$[a^\dagger,\hat{n}]=-a^\dagger$$

有激发态，

$$|n\rangle=\frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$$

使得

$$\hat{n}|n\rangle=n|n\rangle$$

$$H|n\rangle=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n\rangle$$

$$\langle m|n\rangle=\delta_{m,n}$$

小练习：

计算 $\langle 0|a^n(a^\dagger)^n|0\rangle$

提示技巧：想尽一切办法把降算符 a 挪到 $|0\rangle$ 前面。

提示技巧：

$$[a,f(a^\dagger)]=\partial_{a^\dagger}f(a^\dagger).\tag{36}$$

顺便提一下互易子结合律:

$$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C.\tag{37}$$

XVI. 位移算符和相干态

位移算符的定义是

$$D(\alpha)=e^{\alpha a^\dagger-\alpha^* a}$$

其中 α 是一个复参数（相空间位移），已经提到，算符的指数化可能会很麻烦，文献...

这儿有一个有用的公式：

如果 $[A,B]$ 和 A, B 互易的话，那么

$$e^{A+B}=e^{A}e^{B}e^{-[A,B]/2}$$

因此，注意到 $[a,a^{\dagger}]=1$, 位移算符也可以写为：

$$D(\alpha)=e^{-|\alpha|^{2}/2}e^{\alpha a^{\dagger}}e^{-\alpha^{*}a}$$

很显然，$D(\alpha)$ 是幺正算符：

$$D^{\dagger}(\alpha)=D^{-1}(\alpha)=D(-\alpha)$$

为啥叫“位移算符”呢？我们考虑一个特殊情况，$\alpha=X$，那么位移算符可以写为

$$D(X)=e^{X(a^{\dagger}-a)}=e^{i\sqrt{2}Xp}$$

我们考察任何态矢量 $|\psi\rangle$ 的位移效果：

$$\langle q|D(X)|\psi\rangle=e^{\sqrt{2}X\partial_{q}}\psi(q)$$

将指数化的微分算符泰勒展开可以看出，波函数 $\psi(q)$ 被移动到 $\psi(q+\sqrt{2}X)$.

谐振子的相干态是这么定义的（注意指数算符的泰勒展开方法，及 $e^{-\alpha^{*}a}|0\rangle=|0\rangle$）：

$$\begin{aligned}|\alpha\rangle &\equiv D(\alpha)|0\rangle,\\ &=e^{-|\alpha|^{2}/2}\sum_{n}\frac{\alpha^{n}(a^{\dagger})^{n}}{n!}|0\rangle,\\ &=e^{-|\alpha|^{2}/2}\sum_{n}\frac{\alpha^{n}}{\sqrt{n!}}|n\rangle,\end{aligned}\tag{38}$$

一个奇妙的事：$|\alpha\rangle$ 是降算符 a 的本征态！

$$\begin{aligned}a|\alpha\rangle&=\alpha|\alpha\rangle,\\ \langle\alpha|a^{\dagger}&=\langle\alpha|\alpha^{*}.\end{aligned}\tag{39}$$

在本课程中，我们会发现式 (39) 可以大大简化期待值的计算。

此外，我们有 $\psi_{\alpha}(q)=\langle q|\alpha\rangle$ 满足方程 (运用式 (12)):

$$\begin{aligned}\langle q|\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}+i\hat{p})|\alpha\rangle&=\alpha\langle q|\alpha\rangle,\\ \text{or,}\quad (q+\partial_{q})\psi_{\alpha}(q)&=\sqrt{2}\alpha\psi_{\alpha}(q).\end{aligned}\tag{40}$$

由式 (40)，我们可以求解相干态波函数的实空间表达，

$$\psi_{\alpha}(q)=\frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-(q-\sqrt{2}\mathrm{Re}(\alpha))^{2}/2+i\sqrt{2}\mathrm{Im}(\alpha)q}\tag{41}$$

即相干态是以 $\sqrt{2}\mathrm{Re}(\alpha)$ 为坐标中心，以 $\sqrt{2}\mathrm{Im}(\alpha)$ 为动量中心的高斯型。

XVII. 观测量的期待值，涨落，分布函数，标准差

以上，特别是在第 V,X小节已经有所讨论。对于期待值，我们也常常用这个记号：

$$\bar{O} \equiv \langle O \rangle$$

注意，对于纯态，

$$\bar{O} = \langle \psi | O | \psi \rangle$$

对于混合态

$$\bar{O} = \mathrm{trace}(\rho O)$$

我们以谐振子的本征态 $|n\rangle$ 和相干态 $|\alpha\rangle$ 为例，以观测量 $\hat{n}$ 为例，说明观测量的涨落和分布函数。

$\hat{n}$ 相当于测量体系的能量，注意到 $[\hat{n}, H] = 0$，这个测量其实有一定的特殊性，在实验物理上非常重要的。

先说本征态 $|n\rangle$，我们知道

$$\bar{n} = \langle n | \hat{n} | n \rangle = n$$

期待值是 n。且每次测量都是 n，没有涨落。

分布函数可以这么计算：引入算符 $\delta_{\hat{n},m} = |m\rangle\langle m|$,

$$f_n(m) = \langle \delta_{\hat{n},m} \rangle = |\langle m | n \rangle|^2 = \delta_{n,m}$$

对于相干态来说，

$$\bar{n} = \langle \alpha | \hat{n} | \alpha \rangle = |\alpha|^2$$

$$f_\alpha(m) = \langle \delta_{\hat{n},m} \rangle = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2m}}{m!}$$

是平均值为 $|\alpha|^2$ 的泊松分布 (见图 (1)。

接下来我们看一下相干态在实空间及倒空间的分布函数 (运用式 (41)):

$$\begin{aligned} \rho(x) \equiv f(x) &= \langle \alpha | \delta(\hat{x} - x) | \alpha \rangle, \\ &= \langle \alpha | x \rangle \langle x | \alpha \rangle, \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(x - \sqrt{2}\mathrm{Re}(\alpha))^2} \end{aligned} \tag{42}$$

$$\begin{aligned} \rho(p) \equiv f(p) &= \langle \alpha | \delta(\hat{p} - p) | \alpha \rangle, \\ &= \langle \alpha | p \rangle \langle p | \alpha \rangle, \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(p - \sqrt{2}\mathrm{Im}(\alpha))^2} \end{aligned} \tag{43}$$

再次注意，这儿 x, p 已经被 $\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}, \sqrt{\hbar M \omega}$ 归一化。

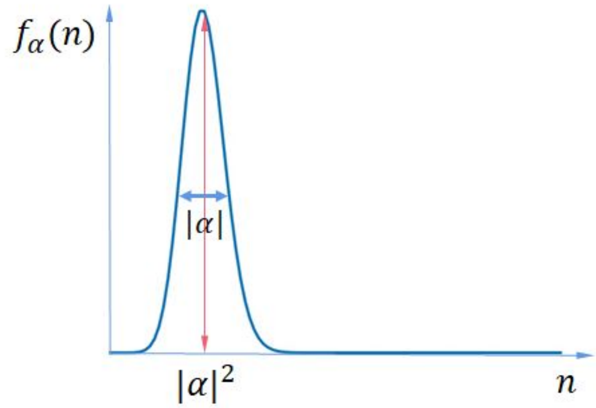

图 1. photon number distribution for a coherent state

目前分布函数的计算看起来还好，然而不少时候分布函数并不方便计算。对于一大类分布（和随机过程联系，包括高斯分布，泊松分布，二项式分布），其特征常可以由“标准差”描述，引入：

$$\Delta O = \sqrt{\overline{O^2} - \bar{O}^2}. \tag{44}$$

对于相干态 $|\alpha\rangle$ 来说，以激发数 $n = a^\dagger a$ 为例，我们计算 Δn:

$$\overline{n^2} = \langle\alpha|a^\dagger a a^\dagger a|\alpha\rangle$$

接下来我们需要运用式 (39) 来化简计算。具体来说，在 $\langle\alpha|...|\alpha\rangle$ 计算中，结合互易子 $[a, a^\dagger] = 1$，想尽一切办法把 a 放到最右边，把 $a^\dagger$ 放到最左边，可得：

$$\Delta n = |\alpha| = \sqrt{\bar{n}}$$

还可以算 Δq:

$$\bar{q} = \langle\alpha|\frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger)|\alpha\rangle = \sqrt{2}\mathrm{Re}(\alpha)$$

$$\overline{q^2} = \langle\alpha|\frac{1}{2}(a^2 + (a^\dagger)^2 + aa^\dagger + a^\dagger a)|\alpha\rangle = \sqrt{2}\mathrm{Re}(\alpha) = \bar{q}^2 + \frac{1}{2}$$

因此有

$$\Delta q = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

类似计算可以得到:

$$\Delta p = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

因此，相干态满足最小不确定关系:

$$\Delta q \Delta p = \frac{1}{2}$$

且沿着 q, p 方向的涨落在自然单位下是相等的。

XVIII. 第一次作业的第一部分

1) 请结合上下文，推导 Eq. (15) 的 S 的幺正性。

2) 请结合上下文，推导 Eq. (24)

3) 请结合上下文，以 Eq. (29) 推到 $\langle \mathbf{d} \rangle$ 的值，并以 SI 单位描述其运动特征.

4) 考察氢原子电子态波函数 $|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1S\rangle + |2S\rangle)$, 请尽量详细电子云的运动特征。试论证为何这样电子云的运动难以产生电磁辐射 ($|1S\rangle = |1,0,0\rangle$, $|2S\rangle = |2,0,0\rangle$).

5) 请结合上下文，推导 Eq. (31).

6) 请结合上下文，求解 Eq. (35).

7) 试证明如下等式

$$[a, f(a^\dagger)] = \partial_{a^\dagger} f(a^\dagger)$$

$$D^\dagger(\alpha) f(a, a^\dagger) D(\alpha) = f(a + \alpha, a^\dagger + \alpha^*)$$

$$e^{\eta a^\dagger a} f(a, a^\dagger) e^{-\eta a^\dagger a} = f(a e^{-\eta}, a^\dagger e^{\eta})$$

其中 f 是自变量及自变量算符的解析函数，因此可以泰勒展开。$D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$ 是位移算符。