

量子信息基础

第四章：量子信息论

金潮渊

浙江大学信息与电子工程学院



C4-1 量子统计与微观态



课程回顾

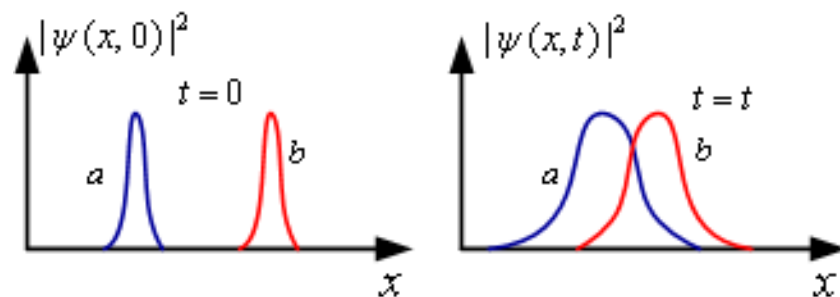
- 简谐振子模型和光子

- a. 简谐振子能量 $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 和电磁波能量 $E = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$ 具有相似性。因此简谐振子能量量子化的过程对应于电磁波能量量子化的过程，后者即光子的概念。
- b. 从一维简谐振子的薛定谔方程出发 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi$ ，通过定义产生消灭算符 a_{\pm} 得到方程可迭代产生的新解 $a_{\pm}\psi$ 和 $E \pm \hbar\omega$ 。 a_{\pm} 代表能量量子化之后粒子数的产生消灭过程， $\hat{n} = a_+ a_-$ 代表能量量子化后的粒子数算符。
- c. 由此得到简谐振子量子化后的能级 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ ，以及零点能量 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 。
- d. 推导过程中介绍了位置和动量之间的不对易性，以及产生消灭算符之间的不对易性，以及本征波函数的正交性。



全同粒子的不可区分性

- 在经典力学中，可以利用坐标和动量来时刻追踪任何质点的轨迹。即便是相同的质点，如果有多个相同质点，仍能区分各个质点。
- 量子力学的情况不同：只能知道某一粒子在某一位置 \mathbf{r} 处某时刻 t 附近 $d\tau$ 内的几率，而不能肯定粒子在哪一个 $d\tau$ 之内。
- 当两个粒子在 $t=0$ 时，如果它们的波函数 $\psi_a(\mathbf{r}, 0)$ 和 $\psi_b(\mathbf{r}, 0)$ 没有重叠，可以根据 $|\psi_a(\mathbf{r}, 0)|^2$ 和 $|\psi_b(\mathbf{r}, 0)|^2$ 曲线区分不同粒子。
- 但随着时间变化，某时刻 t ，波函数曲线可能发生交叠，如果在重叠区出现粒子，不可能区分是粒子 a 还是粒子 b 。而且粒子是全同粒子，不能根据固有属性来区分。
- 量子力学认为：全同粒子具有不可区分性。



量子信息论



双粒子系统

- 对照单粒子系统，双粒子系统的波函数可以写为：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$$

- 体系的含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

其中哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$$

- 归一化条件

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = 1$$

- 体系的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \psi + V\psi = E\psi$$

其中

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-iEt/\hbar}$$



全同粒子的哈密顿量

以双粒子为例，全同粒子体系的哈密顿量

$$H(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$$

如果假设双粒子坐标互换

$$H(q_2, q_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)$$

由于两个粒子的固有属性完全相同，可以完全扮演对方的角色：粒子1、2分别具有对方原来的状态和相互作用，两个能量算符表达式的各项对应相等。所以，两粒子为全同粒子时，坐标和自旋状态互换后，体系的能量算符保持不变：

$$H(q_1, q_2) = H(q_2, q_1)$$

此即全同粒子的交换不变性。可推广到多粒子的全同粒子体系。



全同粒子的波函数

仍以两个粒子构成的全同粒子体系为例。 $H(q_1, q_2)$ 的本征函数为 $\psi(q_1, q_2)$

$$H(q_1, q_2)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2)$$

两粒子互换后，由于 H 的交换不变性

$$H(q_1, q_2)\psi(q_2, q_1) = E\psi(q_2, q_1)$$

因此 $\psi(q_2, q_1)$ 也是 $H(q_1, q_2)$ 的本征函数，并与 $\psi(q_1, q_2)$ 属于同一本征值 E 。

- 问题： $\psi(q_1, q_2)$ 与 $\psi(q_2, q_1)$ 描写的是同一状态吗？
- 答案：是的。
- 原因：全同粒子固有属性相同，互换前后，体系的状态丝毫未有改变。

$$\therefore \psi(q_1, q_2) = c\psi(q_2, q_1)$$



交换算符

在一些情况下，我们不需要定义 $\psi_a(\mathbf{r})$ 和 $\psi_b(\mathbf{r})$ ，而是使用交换算符 P ：

$$Pf(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

很容易看出 $P^2 = 1$ ， P 的本征值为 ± 1 。

如果两个粒子是全同的，满足 $m_1 = m_2$ 和 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ ，很容易验证 P 和 H 可对易。

$$[P, H] = 0$$

因此，我们可以找到一组完备的波函数，它们同时是 P 和 H 的本征态。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

实验证明，由费米子组成的全同粒子体系的波函数必须是反对称波函数；由波色子组成的全同粒子体系的波函数必须是对称波函数。

全同粒子体系的波函数，除了要满足标准条件，还要满足对称性条件



对称和反对称波函数

假设粒子一的波函数为 $\psi_a(\mathbf{r})$ 而粒子二的波函数为 $\psi_b(\mathbf{r})$ ，所以

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$$

注意：上式假设两个粒子的波函数没有关联性，反例为波函数相互纠缠的两个粒子。

两个粒子交换位置后，虽然哈密顿量具有不变性，但他们的波函数可以区分出两种情况，即对称波函数和反对称波函数。我们可以简单地构造出一个波函数，并不确定粒子在哪个态。

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]$$

对称的情况为玻色子，即 $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]$

反对称的情况为费米子，即 $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]$



泡利不相容原理

泡利不相容原理：两个全同的费米子不可能占据同一个状态。

假如费米子占据同一状态

$$\psi_a = \psi_b$$

$$\begin{aligned}\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] \\ &= A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] = 0\end{aligned}$$

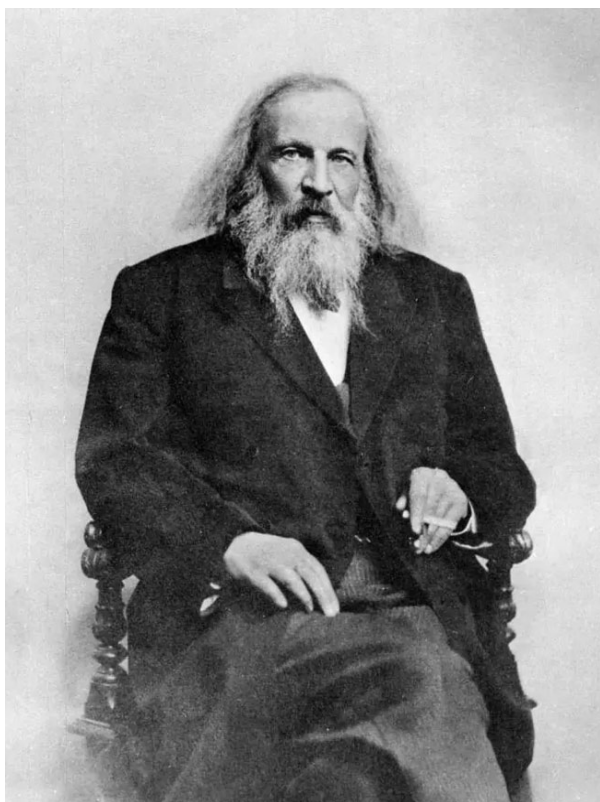
波函数为0。这就是泡利不相容原理。

费米子：自旋为半整数的粒子，如电子，质子，中子等，服从费米-狄拉克统计规律。

玻色子：自旋为零或者整数的粒子，如光子，服从玻色-爱因斯坦统计规律。



元素周期律



- 1868年，门捷列夫（Dmitri Mendeleev, 1834-1907）经过多年艰苦探索发现了自然界中极其重要的规律—元素周期律。元素的性质随着原子序数的递增而呈周期性的递变规律。
- 1869年门捷列夫提出第一张元素周期表。他预言了三种新元素及其特性并暂时取名为类铝、类硼、类硅，这就是1871年发现的镓、1880年发现的钪和1886年发现的锗。这些新元素的原子量、密度和物理化学性质都与门捷列夫的预言惊人相符，周期律的正确性由此得到了举世公认。
- 据档案记载，诺贝尔奖委员会本已打算将1906年的化学奖颁给这位大师，但委员会其中一人最终将门捷列夫踢出了榜单。这位伟大的化学家于1907年去世。
- 原子轨道的量子化和电子的泡利不相容原理为元素周期律提供了理论基础。



经典统计和量子统计

- 经典统计物理学于19世纪下半叶建立。以经典力学为基础，麦克斯韦统计和玻尔兹曼统计曾获得极大成功。但在19世纪末，在气体比热、固体比热、黑体辐射等问题上遇到了不可克服的困难。
- 普朗克在对黑体辐射谱的研究中提出能量量子化假说，揭开了量子力学的序幕，量子力学的建立与量子统计物理的建立二者之间有着相互依赖和相互促进的作用。
- 1924年，玻色和爱因斯坦创立了玻色-爱因斯坦统计，其基本思想是光子是不可区分的，玻色用这种统计导出了普朗克的黑体辐射公式。
- 费米在1926年证明受泡利不相容原理限制的粒子遵从另一种统计规律，这一结果同时为狄拉克所发现，称为费米-狄拉克统计。1928年索末菲将费米-狄拉克统计应用于金属中的电子，发展了金属电子论。
- 麦克斯韦-玻尔兹曼统计为经典统计，玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计为量子统计，实际上，麦克斯韦-玻尔兹曼统计是量子统计的经典近似。



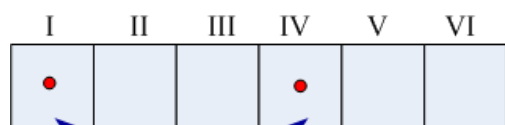
相空间与相格

- 考虑单原子分子组成的气体，每个分子在任意时刻的运动状态，由三个空间坐标 x, y, z 和三个动量坐标 p_x, p_y, p_z 确定。相空间即 x, y, z, p_x, p_y, p_z 组成的六维空间。每个分子占据的相空间体积元为 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 。
- 统计物理的一个基本问题：在热平衡时，如果有 N 个粒子，随机选取一个粒子，它的能量处于 E_j 的概率是多少？用分子相空间来描述该问题：研究分子代表点在分子相空间的分布。
- 在经典统计中，一个质点的位置和动量同时可以确定到任意精度，所以可以把一个粒子的运动状态用分子相空间的一个点来表示。
- 在量子力学中，有不确定性关系 $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq (\hbar/2)^3$ ，所以一个粒子在相空间的位置，在最好的情况下，也只能确定到大小为 $(\hbar/2)^3$ 的量级范围。 $(\hbar/2)^3$ 被称为一个相格，一个相格对应微观粒子的一个状态。



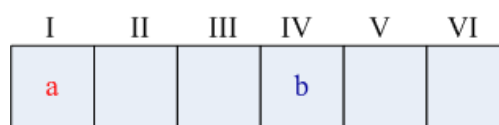
量子统计

- 如下图所示，两个相格中的粒子互换状态，是否构成新的微观态？此问题涉及到粒子的全同性问题。
- 经典力学中，即便两个粒子的固有属性相同，但每个粒子有自己确定的轨道，原则上可追踪和区分，所以上述的两粒子状态互换代表两种不同的微观态。而在量子力学，全同粒子不可分辨，两粒子互换后，与原状态没有区别，不表示新的微观态！
- 微观态计数方法的不同，是经典统计和量子统计的重大区别。而对于宏观态（比如温度），粒子互换不改变相空间体积元中的粒子数，无论粒子是否可区分，宏观态不变。



两粒子互换

量子统计



(a)



(b)

经典统计

量子信息论

14



浙江大学

宏观态与微观态(1)

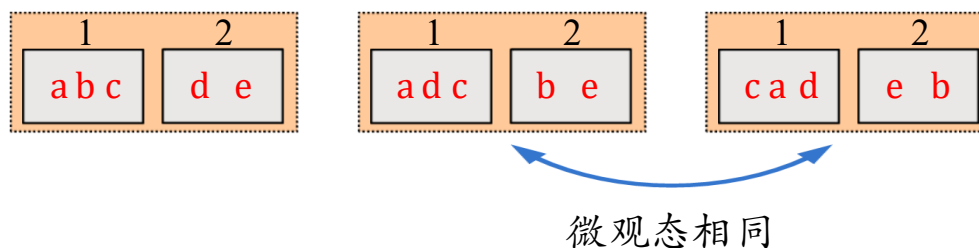
- 用宏观参量来描述一个处于平衡态的系统，可以说确立了系统的宏观态。从统计物理角度的描述：系统在平衡状态下，各相空间体积元的粒子数分布是确定的，因为粒子按能量的分布决定了系统的状态。微观态，是指微观粒子的力学状态。详细指明每个微观粒子处于某个相空间体积元的某个相格中，才算确定一个微观态。
- 无论在经典统计还是量子统计中，一种宏观态可对应多种微观态。当系统处于平衡态时，宏观性质长期不变，即宏观态不变，但微观粒子不断运动，即微观态不断变化。
- 问题的关键：如何计算一种宏观态对应的微观态的数目？下面举例说明经典统计（粒子可编号）下的情况，然后再讨论量子统计的情况。



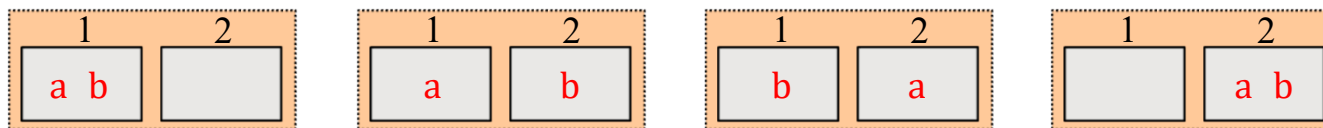
宏观态与微观态(2)

例1. (经典统计) 5个粒子在两个相格中。

宏观态: $N_1 = 3, N_2 = 2$



例2. (经典统计) 2个粒子在两个相格中



结果: 3种宏观态, 4种微观态, 3种宏观态出现的概率不同!

默认: (1) 粒子占据1和2 的概率相同; (2) 不同宏观态概率不同, 但是不同微观态概率相同。

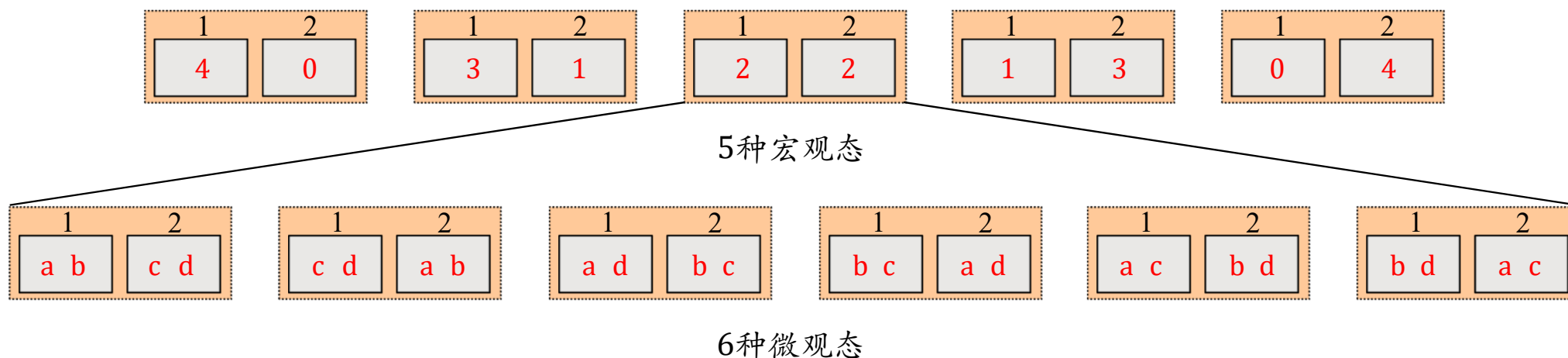
等概率原理

- 前面的例子中，提到各种微观态出现的概率是一样的，实际上隐含不言而喻的假定：同样的粒子占据同样的相格的概率是相同的。实际上该假定跟统计物理学中最基本的假设—等概率原理相联系。
- 等概率原理：处于统计平衡状态的孤立系统，其所有可能出现的微观态出现的概率是相等的。另一种描述：相空间中的代表点出现在可能进入的大小相等的体积元中的概率是相等的。
- 对于四个粒子，两个相格这样的例子，上述等概率原理容易理解。对于气体分子在分子相空间中的分布，比如，一种微观态是所有气体分子都集中到容器的一角，而另一种微观态的分子相对均匀分布，实际上这两种微观态出现的概率是一样的！
- 等概率原理是无法直接验证的，其带有先验的性质，其正确与否只能由它推论出来的结果是否与实验事实相符来判定。基于等概率原理：一种宏观态所对应的微观态的数目越多，则这种宏观态出现的概率就越大。



宏观态与微观态(3)

例3. (经典统计) 4个粒子在两个相格中



结果：微观态有 $2^4 = 16$ 种，而宏观态只有 5 种。每种微观态出现的概率 $1/16$ 。

第一个相格中有 4 个粒子的宏观态只对应一种微观态，所以这种宏观态出现的概率是 $1/16$ 。均匀分配这种宏观态对应的微观态有 $C_4^2 = 6$ 种，所以，这种宏观态出现的概率为 $6/16$ 。

宏观态与微观态(4)

例4. (经典统计) N 个粒子在两个相格中

假设粒子在相格1中出现的概率为 P ，在相格2中出现的概率为 Q 。在相格1中有粒子 $N - r$ ，在相格2中有粒子 r ，这种宏观态出现的概率是：

$$C_N^{N-r} P^{N-r} Q^r = \frac{N!}{(N-r)!r!} P^{N-r} Q^r$$

其中 $C_N^{N-r} = \frac{N!}{(N-r)!r!}$ 代表这种宏观态对应的微观态的数目。而 $P^{N-r} Q^r$ 为对应的微观态出现的概率。

如果 $P = Q = 1/2$ ，则 $P^{N-r} Q^r = (1/2)^N$ 。而 2^N 正是 N 个粒子在两个相格中的全部方式的数目，因为任何一种方式出现的概率一样，即每个微观态出现的概率一样，都是 $1/2^N$ 。



能量对应的微观态(1)

上面讨论的宏观态是粒子数分布，下面我们来看一下如果系统总能量是宏观态所对应的微观态的情况。

例5. 3个粒子在一维无限深势阱中（可区分玻色子）

体系总能量可以写为：
$$E = E_A + E_B + E_C = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_A^2 + n_B^2 + n_C^2)$$

我们假设系统能量为 $E = 363 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ ，也就是 $n_A^2 + n_B^2 + n_C^2 = 363$ 。

我们发现 (n_A, n_B, n_C) 的排列方式有以下13种。如果每个粒子都可区分，则对应了13种微观态。

(11, 11, 11)
(13, 13, 5) (13, 5, 13) (5, 13, 13)
(1, 1, 19) (1, 19, 1) (19, 1, 1)
(5, 7, 17) (5, 17, 7) (7, 5, 17) (7, 17, 5) (17, 5, 7) (17, 7, 5)



能量对应的微观态(2)

如果我们只在意每个 ψ_n 态上的占有数 N_n ，我们把所有态上占有数的集合称之为组态。

1. 如果三个粒子都处于 ψ_{11} 态上，其组态为 ($N_{11} = 3$ ，其他等于0)：
(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, ...)
2. 如果两个粒子处于 ψ_{13} 态上，一个处于 ψ_5 态上，其组态为：
(0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, ...)
3. 如果两个粒子处于 ψ_1 态上，一个处于 ψ_{19} 态上，其组态为：
(2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, ...)
4. 如果一个粒子处于 ψ_5 态上，一个处于 ψ_7 态上，一个处于 ψ_{17} 态上，其组态为：
(0, 0, 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, ...)

我们知道组态4是出现概率最大的组态，因为它有6种不同的排列；组态2和3分别有3种排列；组态1只有1种排列。



微观态的概率(1)

统计物理的一个基本问题：在热平衡时，如果有 N 个粒子，随机选取一个粒子，它的能量处于 E_j 的概率是多少？

- 在例5中，三个粒子中随机地选取一个，那么该粒子的能量为 E_n 的概率 P_n 是多少呢？

(11, 11, 11)
(13, 13, 5) (13, 5, 13) (5, 13, 13)
(1, 1, 19) (1, 19, 1) (19, 1, 1)
(5, 7, 17) (5, 17, 7) (7, 5, 17) (7, 17, 5) (17, 5, 7) (17, 7, 5)

假如 $n=1$ ，只有在组态3, (2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, ...)，中存在 E_1 。而这种组态有三种可能的微观态，(1, 1, 19) (1, 19, 1) (19, 1, 1)。

所以 $P_1 = (3/13) \times (2/3) = 2/13$ 。大家可以验证一下

$$P_1 + P_5 + P_7 + P_{11} + P_{13} + P_{17} + P_{19} = \frac{2}{13} + \frac{3}{13} + \frac{2}{13} + \frac{1}{13} + \frac{2}{13} + \frac{2}{13} + \frac{1}{13} = 1$$



微观态的概率(2)

例6. 3个粒子在一维无限深势阱中（全同费米子）

$$\begin{aligned} & \cancel{(11, 11, 11)} \\ & \cancel{(13, 13, 5)} \quad \cancel{(13, 5, 13)} \quad \cancel{(5, 13, 13)} \\ & \cancel{(1, 1, 19)} \quad \cancel{(1, 19, 1)} \quad \cancel{(19, 1, 1)} \\ & (5, 7, 17) \quad \cancel{(5, 17, 7)} \quad \cancel{(7, 5, 17)} \quad \cancel{(7, 17, 5)} \quad \cancel{(17, 5, 7)} \quad \cancel{(17, 7, 5)} \end{aligned}$$

可以验证

$$P_5 + P_7 + P_{17} = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1$$

例7. 3个粒子在一维无限深势阱中（全同玻色子）

$$\begin{aligned} & (11, 11, 11) \\ & \cancel{(13, 13, 5)} \quad \cancel{(13, 5, 13)} \quad (5, 13, 13) \\ & \cancel{(1, 1, 19)} \quad \cancel{(1, 19, 1)} \quad \cancel{(19, 1, 1)} \\ & (5, 7, 17) \quad \cancel{(5, 17, 7)} \quad \cancel{(7, 5, 17)} \quad \cancel{(7, 17, 5)} \quad \cancel{(17, 5, 7)} \quad \cancel{(17, 7, 5)} \end{aligned}$$

可以验证

$$P_1 + P_5 + P_7 + P_{11} + P_{13} + P_{17} + P_{19} = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \frac{1}{4} + \frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \frac{1}{12} = 1$$



最概然组态(1)

在例5中

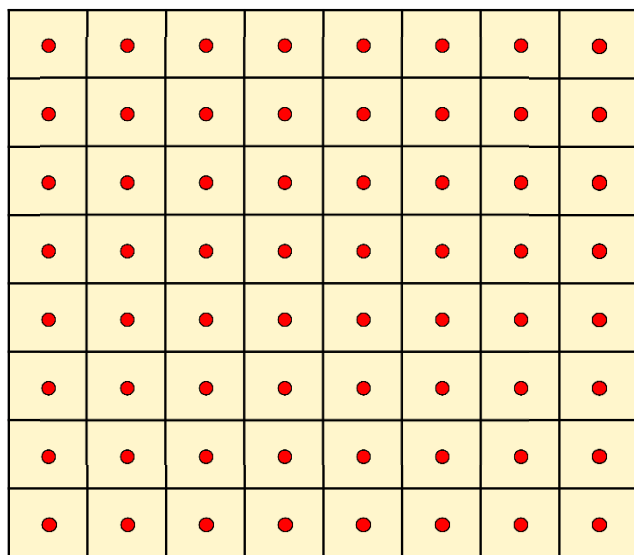
(11, 11, 11)
(13, 13, 5) (13, 5, 13) (5, 13, 13)
(1, 1, 19) (1, 19, 1) (19, 1, 1)
(5, 7, 17) (5, 17, 7) (7, 5, 17) (7, 17, 5) (17, 5, 7) (17, 7, 5)

$N_5 = N_7 = N_{17} = 1$ 出现的可能性最大，我们称之为最概然组态。

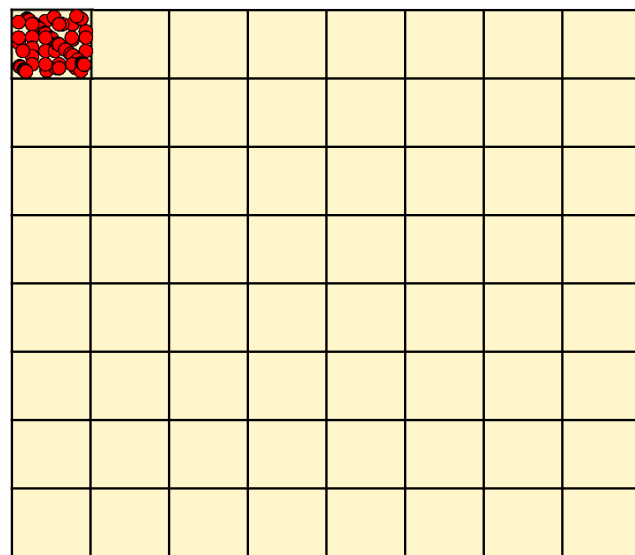
在现实中， N 值变得极大，最概然组态的概率将远远大于其他情况。因而在统计上我们完全可以忽略其他所有组态的存在！因此在平衡时，粒子的能量分布为其概率最大的组态。

最概然组态(2)

一种微观态是所有气体分子都集中到容器的一角，而另一种微观态的分子相对均匀分布，实际上这两种微观态出现的概率是一样的。但是均匀分布的情况是最概然的情况。



$$64! \left(\frac{1}{64} \right)^{64}$$



$$\left(\frac{1}{64} \right)^{64}$$

时间箭头

- 物理学在微观的层次几乎完全是时间对称的，这意味着物理学定律在时间流易的方向倒转之后仍然保持为真。但是在宏观层次却显得并不是那么回事：时间存在着明显的方向性。时间箭头就是用于描述这种不对称的现象。
- 亚瑟·爱丁顿给出了三点关于这个箭头的注意事项：
 - 它被意识生动地识别出来。
 - 我们的推理能力也同样坚持这一点，它告诉我们，箭头的倒转会使外部世界变得毫无意义。
 - 它没有出现在物理科学中，只是出现在对许多个体的组织的研究中。
- 量子时间箭头：量子演化由薛定谔方程和波函数坍缩描述，前者是时间对称的，而后者却不是。波函数坍缩的具体机制还不清楚。尽管在微观层次，坍缩似乎不会增加或者减少熵，有人相信其中有一种与热力学箭头有关的宏观原理在起作用。根据量子退相干的理论，如果假定波函数坍缩只是表面现象，量子力学箭头就是热力学箭头的自然结果。



参考文献

- 费米子与玻色子主要参考：
 - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第5.1节。
- 宏观态和微观态主要参考：
 - 教材David J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics (2nd Edition), Cambridge University Press (2018). 第5.4节（注意是该书第二版）。
 - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第13-3小节的内容。

