C2-4 矩阵表示和数值求解

课程回顾

- 简谐振子模型和光子

a. 简谐振子能量$E=\dfrac{p^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2$ 和电磁波能量 $E=\dfrac{1}{2}(p^2+\omega^2q^2)$ 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 $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi$，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。

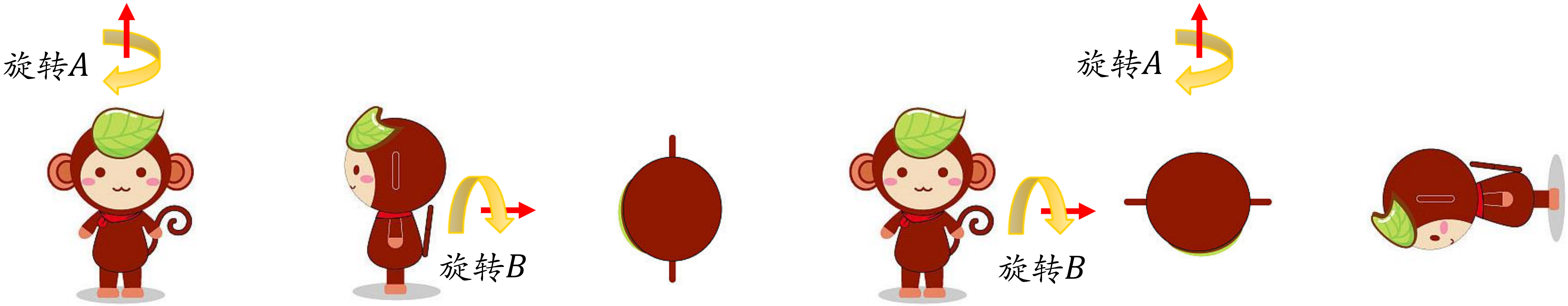
c. 由此得到简谐振子量子化后的能级 $E_n=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$ ，以及零点能量 $E_0=\dfrac{1}{2}\hbar\omega$ 。

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。

对易关系和交换律

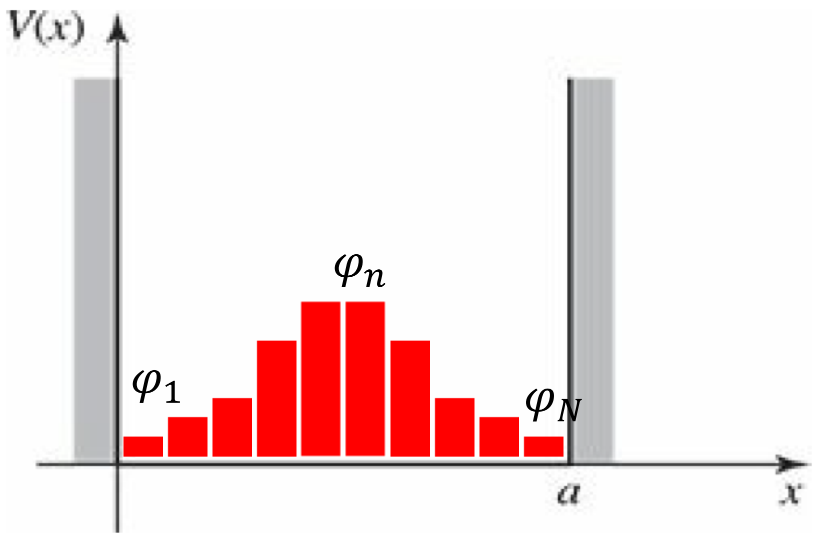
- 对易关系：$[A,B] \equiv AB - BA$ 。如果 $[A,B] = 0$， A,B 可对易，则 A 和 B 之间满足乘法交换律；反之 $[A,B] \neq 0$， A,B 不可对易，则不满足乘法交换律。

- 不符合交换律的日常例子：三维旋转。



- 一般情况下，矩阵乘法不符合交换律 $AB \neq BA$，这也是矩阵力学的出发点。

波函数到有限维态矢量



- 将波函数在x方向上差分 $\psi(x)=\sum_{n=1}^{N}\varphi_n\delta(x-n\cdot\Delta x)$

- 设 $\delta(x-n\cdot\Delta x)$, $n=1,2,3\ldots N-1,N$ 为基函数，那么波函数可以看作定义在基函数上一个矢量：

$$|\psi\rangle=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \cdots\\ \varphi_{N-1}\\ \varphi_N\end{bmatrix}\quad \text{and}\quad \langle\psi|=[\varphi_1^* \quad \varphi_2^* \quad \varphi_3^* \quad \cdots \quad \varphi_{N-1}^* \quad \varphi_N^*]$$

- 由归一化条件可知：$\langle\psi|\psi\rangle=1$

基矢量

- 定义基矢量

$$\delta_n = \delta(x - n\cdot\Delta x)$$

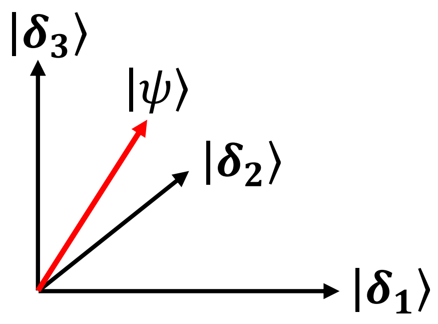
$$|\boldsymbol{\delta_1}\rangle = \begin{bmatrix}1\\0\\0\\\cdots\\0\\0\end{bmatrix},\quad |\boldsymbol{\delta_2}\rangle = \begin{bmatrix}0\\1\\0\\\cdots\\0\\0\end{bmatrix},\quad |\boldsymbol{\delta_3}\rangle = \begin{bmatrix}0\\0\\1\\\cdots\\0\\0\end{bmatrix},\quad \cdots\cdots\cdots \quad |\boldsymbol{\delta_{N-1}}\rangle = \begin{bmatrix}0\\0\\0\\\cdots\\1\\0\end{bmatrix},\quad |\boldsymbol{\delta_N}\rangle = \begin{bmatrix}0\\0\\0\\\cdots\\0\\1\end{bmatrix}$$

- 正交归一性

$$\langle\boldsymbol{\delta_m}|\boldsymbol{\delta_n}\rangle = \delta_{mn}$$

$$\varphi_n = \langle\boldsymbol{\delta}_n|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N}\varphi_n|\boldsymbol{\delta_n}\rangle = \sum_{n=1}^{N}|\boldsymbol{\delta_n}\rangle\langle\boldsymbol{\delta}_n|\psi\rangle$$



- 基矢量之间形成一个N维的希尔伯特空间。空间中的矢量是基矢量的线性组合。

基矢量的选取

简谐振子模型定义了一组相互正交的波函数

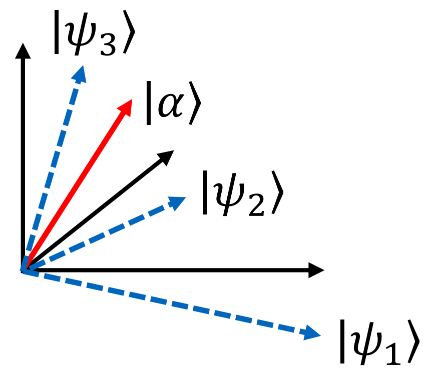
$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0 \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\,\psi_n dx = \delta_{mn}$$

写成狄拉克量子代数的形式：　$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$

定义一组基矢量为 $|\psi_n\rangle$ 对于任意波函数矢量 $|\alpha\rangle$ 有　$\alpha_n = \langle\psi_n|\alpha\rangle$

同时

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{N}\alpha_n|\psi_n\rangle = \sum_{n=1}^{N}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{N}|\boldsymbol{\delta_n}\rangle\langle\boldsymbol{\delta}_n|\alpha\rangle$$



数值计算中的算符

我们来看一下动能

$$T=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

将动能作用在波函数上

$$T\varphi_n=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\varphi_{n-1}-2\varphi_n+\varphi_{n+1}}{\Delta x^2}\right]=-\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2}\cdot(\varphi_{n-1}-2\varphi_n+\varphi_{n+1})$$

定义：

$$\boldsymbol{T}|\psi\rangle=-\chi_0\begin{bmatrix}-2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 1 & -2 & \cdots & 0 & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -2 & 1\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \cdots\\ \varphi_{N-1}\\ \varphi_N\end{bmatrix}$$

其中 $\chi_0=\dfrac{\hbar^2}{2m\Delta x^2}$

动能平均值（期望值）可以表示为

$$\langle T\rangle=\langle\psi|\boldsymbol{T}|\psi\rangle$$

本征值问题

考虑薛定谔方程 $H\psi = E\psi$

哈密顿量在基函数 $\delta(x - n \cdot \Delta x),\ n = 1,2,3 \ldots N-1, N$ 下可表达为

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T} + \boldsymbol{V} = -\chi_0 \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & V_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & V_N \end{bmatrix}$$

$$\therefore\ \ \boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} 2\chi_0 + V_1 & -\chi_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -\chi_0 & 2\chi_0 + V_2 & -\chi_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\chi_0 & 2\chi_0 + V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2\chi_0 + V_{N-1} & -\chi_0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -\chi_0 & 2\chi_0 + V_N \end{bmatrix} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \ ❶$$

数值求解薛定谔方程

薛定谔定态方程转换为一个将矩阵本征值问题

$$H\psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

在Matlab程序eigenfunction.m，我们根据❶式定义了哈密顿量矩阵元素，然后使用了求解矩阵本征值问题的函数eig()。

$$[\mathrm{phi}, D] = \mathrm{eig}(H)$$

定义 $\mathrm{phi} = \boldsymbol{\Phi} = [\phi_1 \quad \phi_2 \quad \phi_3 \quad \cdots \quad \phi_{N-1} \quad \phi_N]$ 其中 $\phi_n = |\psi\rangle_n$

$$D = \boldsymbol{E} = E_n|\boldsymbol{\delta_n}\rangle\langle\boldsymbol{\delta_n}|$$

注意：在eig()中，phi(:, n)已经做了归一化，也就是sum(phi(:, n)^2)=1。所以phi(:, n)^2的物理意义相当于波函数归一化条件中的

参考文献

- 矩阵表示和数值求解主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第2.3小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.6小节的内容。

第二章小结(1)

- 求解定态薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$
  - 求解定态方程分5步：
    a. 列出各势域的一维定态方程。
    b. ±∞条件（2）。
    c. 使用波函数+导数连续条件。
    d. 行列式=0
    e. 定归一化系数。
  - 复杂体系的解：
    a. 微扰方法（以耦合模理论为例）
    b. 数值方法（以eigenfunction.m程序为例）

第二章小结(2)

- 量子力学的基本概念

a. 波粒二象性
b. 不确定性原理
c. 量子态叠加原理
d. 几率诠释
e. 波的连续性条件和归一化
f. 对易关系
g. 线性方程和矩阵表达
h. 量子代数和狄拉克符号

希尔伯特空间

- 量子力学中的波函数一般是归一化的$\int |\Psi|^2 dx = 1$，假设在特定区域内平方可积函数的集合$f(x)$满足$\int |f(x)|^2 dx < \infty$，构成一个矢量空间，称为希尔伯特空间。量子力学中的波函数存在于希尔伯特空间中。
- 在希尔伯特空间中可以定义波函数的内积$\langle f|g\rangle \equiv \int_a^b f^*(x)g(x)dx$，这时有$\langle g|f\rangle = \langle f|g\rangle^*$。
- 如果一个波函数与自身的内积为1，我们称波函数是归一化的；如果两个波函数之间的内积为0，那么这两个波函数是正交的；如果存在一组函数既是归一的也是相互正交的，则称它们是正交归一的，即$\langle f_m|f_n\rangle = \delta_{mn}$。
- 如果存在一组函数，希尔伯特空间中的其他任何函数都能表示为这组函数的线性组合，那么这组函数是完备的，即

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n f_n(x)$$

如果$\{f_n(x)\}$是正交归一的，则$c_n = \langle f_n|f\rangle$。

波函数与算符(1)

- 波函数和算符是量子理论的基石。体系的状态由波函数表示；可观测量用算符表示。
- 从矩阵力学角度来看，波函数满足抽象矢量的定义条件；算符作为线性变换作用于矢量之上。因此，线性代数是量子力学的自然语言。
- 在 N 维空间里，可以定义一套正交归一的基矢量，空间内的矢量 $\vec{\boldsymbol{a}}$ 都可以定义成映射在基矢量上的分量$\{a_n\}$，即

$$|\alpha\rangle = \vec{\boldsymbol{a}} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

- 两个矢量的内积则定义为$\langle\alpha|\beta\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots a_N^* b_N$，是一个复数。线性变换 T 则用矩阵表示，比如

$$|\beta\rangle = T|\alpha\rangle \rightarrow \vec{\boldsymbol{\beta}} = T\vec{\boldsymbol{a}} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & t_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

量子力学的‘语言’ – 算符

- 任何量子状态均可以由基础态的线性组合构成：

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i \, |i\rangle, \text{其中} C_i = \langle i|\psi\rangle$$

- 利用算符对一个初态进行一次操作产生一个终态：

$$|\phi\rangle = \tilde{A}|\psi\rangle = \sum_j \tilde{A}|j\rangle\langle j|\psi\rangle$$

- 终态在某组基础态上的投影为：

$$\langle i|\phi\rangle = \sum_j \langle i|\tilde{A}|j\rangle\langle j|\psi\rangle$$

$$\left\langle x\middle|\hat{H}\middle|x'\right\rangle\langle x'|\psi\rangle = E\langle x|\psi\rangle$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

波函数是态矢量的*坐标表象*描述