量子力学 II 作业 5

姓名: 郑晓旸

学号: 202111030007

2025 年 4 月 15 日

问题 1

考虑一个由自旋 1/2 粒子构成的纯态系综。如果我们已知该纯态下泡利算符 σ_x 和 σ_z 的期望值 $\langle\sigma_x\rangle$ 和 $\langle\sigma_z\rangle$，以及 σ_y 的期望值 $\langle\sigma_y\rangle$ 的符号（即 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle)$），我们能否唯一地确定这个纯态（除去一个整体相位因子）?

解答

自旋 1/2 纯态的参数化

一个任意的自旋 1/2 纯态 $|\psi\rangle$ 可以表示为自旋向上 $|+\rangle_z = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 和自旋向下 $|-\rangle_z = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$（$\sigma_z$ 的本征态）的线性叠加:

$$|\psi\rangle = a\,|+\rangle_z + b\,|-\rangle_z = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$$

其中 $a, b \in \mathbb{C}$ 且满足归一化条件 $|a|^2 + |b|^2 = 1$。由于整体相位不影响物理状态，我们可以选择 a 为实数且非负。因此，可以将状态参数化为:

$$|\psi(\theta,\phi)\rangle = \cos(\theta/2)\,|+\rangle_z + e^{i\phi}\sin(\theta/2)\,|-\rangle_z = \begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ e^{i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}$$

其中 $0 \le \theta \le \pi$ 是极角，$0 \le \phi < 2\pi$ 是方位角。这对应于布洛赫球面上的一个点。我们的目标是利用给定信息确定 θ 和 ϕ。

泡利算符的期望值

泡利算符为:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

在态 $|\psi(\theta,\phi)\rangle$ 下的期望值 $\langle\sigma_i\rangle = \langle\psi|\,\sigma_i\,|\psi\rangle$ 计算如下：

$$\begin{aligned}
\langle\sigma_x\rangle = \langle\psi|\,\sigma_x\,|\psi\rangle &= \begin{pmatrix}\cos(\theta/2) & e^{-i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ e^{i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\\
&= \cos(\theta/2)(e^{i\phi}\sin(\theta/2)) + (e^{-i\phi}\sin(\theta/2))\cos(\theta/2)\\
&= \sin(\theta/2)\cos(\theta/2)(e^{i\phi}+e^{-i\phi}) = \frac{1}{2}\sin(\theta)(2\cos(\phi))\\
&= \sin(\theta)\cos(\phi)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\sigma_y\rangle = \langle\psi|\,\sigma_y\,|\psi\rangle &= \begin{pmatrix}\cos(\theta/2) & e^{-i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ e^{i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\\
&= \cos(\theta/2)(-ie^{i\phi}\sin(\theta/2)) + (e^{-i\phi}\sin(\theta/2))(i\cos(\theta/2))\\
&= \sin(\theta/2)\cos(\theta/2)(-ie^{i\phi}+ie^{-i\phi}) = \frac{1}{2}\sin(\theta)i(e^{-i\phi}-e^{i\phi})\\
&= \frac{1}{2}\sin(\theta)i(-2i\sin(\phi))\\
&= \sin(\theta)\sin(\phi)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\sigma_z\rangle = \langle\psi|\,\sigma_z\,|\psi\rangle &= \begin{pmatrix}\cos(\theta/2) & e^{-i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ e^{i\phi}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}\\
&= \cos^2(\theta/2) - \sin^2(\theta/2)\\
&= \cos(\theta)
\end{aligned}$$

总结得到布洛赫向量 $\mathbf{S} = (\langle\sigma_x\rangle, \langle\sigma_y\rangle, \langle\sigma_z\rangle) = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$。对于纯态，其模长 $|\mathbf{S}| = 1$。

利用给定信息确定 θ 和 ϕ

我们已知 $\langle\sigma_x\rangle$, $\langle\sigma_z\rangle$ 的值和 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle)$。

确定 θ: 由 $\langle\sigma_z\rangle = \cos(\theta)$ 和 $0 \le \theta \le \pi$，$\cos(\theta)$ 的值唯一确定了 θ:

$$\theta = \arccos(\langle\sigma_z\rangle)$$

确定 θ 后，$\sin(\theta)$ 的值也随之确定，且 $\sin(\theta) = \sqrt{1-\cos^2(\theta)} = \sqrt{1-\langle\sigma_z\rangle^2} \ge 0$。

确定 ϕ: 我们需要分情况讨论：

情况 1: $\sin(\theta) \neq 0$ **(即** $\theta \neq 0$ **且** $\theta \neq \pi$**，对应** $\langle\sigma_z\rangle \neq \pm 1$**)** 在这种情况下，我们可以从 $\langle\sigma_x\rangle = \sin(\theta)\cos(\phi)$ 计算 $\cos(\phi)$：

$$\cos(\phi) = \frac{\langle\sigma_x\rangle}{\sin(\theta)} = \frac{\langle\sigma_x\rangle}{\sqrt{1 - \langle\sigma_z\rangle^2}}$$

知道 $\cos(\phi)$ 的值通常会给出两个可能的 ϕ 值，记为 ϕ_0 和 $2\pi - \phi_0$（或 ϕ_0 和 $-\phi_0$ 模 2π）。此时，我们利用 $\langle\sigma_y\rangle$ 的符号信息。我们有 $\langle\sigma_y\rangle = \sin(\theta)\sin(\phi)$。因为我们已确定 $\sin(\theta) > 0$，所以 $\langle\sigma_y\rangle$ 的符号与 $\sin(\phi)$ 的符号完全相同：

$$\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) = \mathrm{sgn}(\sin(\phi))$$

结合 $\cos(\phi)$ 的值和 $\sin(\phi)$ 的符号，可以唯一地确定角 ϕ 在 $[0, 2\pi)$ 区间内的值。例如：

- 如果 $\cos(\phi) > 0$ 且 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) > 0$ ($\sin(\phi) > 0$)，则 ϕ 在第一象限。
- 如果 $\cos(\phi) < 0$ 且 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) > 0$ ($\sin(\phi) > 0$)，则 ϕ 在第二象限。
- 如果 $\cos(\phi) < 0$ 且 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) < 0$ ($\sin(\phi) < 0$)，则 ϕ 在第三象限。
- 如果 $\cos(\phi) > 0$ 且 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) < 0$ ($\sin(\phi) < 0$)，则 ϕ 在第四象限。
- 如果 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) = 0$ ($\sin(\phi) = 0$)，则 $\phi = 0$ 或 π。由 $\cos(\phi) = \langle\sigma_x\rangle / \sin(\theta)$ 的值 (± 1) 可以确定是哪一个。
- 如果 $\langle\sigma_x\rangle = 0$ ($\cos(\phi) = 0$)，则 $\phi = \pi/2$ 或 $3\pi/2$。由 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle)$ 的符号 (± 1) 可以确定是哪一个。

情况 2: $\sin(\theta) = 0$ **(即** $\theta = 0$ **或** $\theta = \pi$**，对应** $\langle\sigma_z\rangle = \pm 1$**)**

- 如果 $\theta = 0$, 则 $\langle\sigma_z\rangle = 1$。此时必然有 $\langle\sigma_x\rangle = 0 \times \cos(\phi) = 0$ 和 $\langle\sigma_y\rangle = 0 \times \sin(\phi) = 0$。给定的信息 $\langle\sigma_x\rangle = 0$，$\langle\sigma_z\rangle = 1$，$\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) = 0$ 唯一确定了状态为 $|+\rangle_z$。此时 ϕ 无定义，但这不影响状态的唯一性。
- 如果 $\theta = \pi$, 则 $\langle\sigma_z\rangle = -1$。此时必然有 $\langle\sigma_x\rangle = 0$ 和 $\langle\sigma_y\rangle = 0$。给定的信息 $\langle\sigma_x\rangle = 0$，$\langle\sigma_z\rangle = -1$，$\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle) = 0$ 唯一确定了状态为 $|-\rangle_z$。此时 ϕ 也无定义。

结论

在所有情况下，给定的信息 $\langle\sigma_x\rangle$，$\langle\sigma_z\rangle$ 和 $\mathrm{sgn}(\langle\sigma_y\rangle)$ 都足以唯一地确定参数 θ 和 ϕ（或者在 $\theta = 0, \pi$ 的情况下直接确定状态）。由于纯态 $|\psi\rangle$ 由 θ 和 ϕ 唯一确定（除去整体相位），因此该纯态可以被唯一确定。

问题 2.1

设一个量子系统的密度算符在时刻 t_0 为 $\rho(t_0)$。在幺正演化下，系统在时刻 t 的密度算符 $\rho(t)$ 由下式给出：

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0)$$

其中 $U(t, t_0)$ 是从时刻 t_0 到 t 的时间演化算符，满足 $U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = I$ 且 $U(t_0, t_0) = I$。

证明. 考虑一个在时刻 t_0 由系综 $\{p_i, |\psi_i(t_0)\rangle\}$ 描述的量子系统，其中 p_i 是处于归一化纯态 $|\psi_i(t_0)\rangle$ 的概率，且 $\sum_i p_i = 1$。根据定义，时刻 t_0 的密度算符为：

$$\rho(t_0) = \sum_i p_i |\psi_i(t_0)\rangle\langle\psi_i(t_0)|$$

根据量子力学的时间演化原理，状态向量从 t_0 到 t 的演化为：

$$|\psi_i(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_i(t_0)\rangle$$

其对应的右矢 (bra) 演化为：

$$\langle\psi_i(t)| = \langle\psi_i(t_0)|U^\dagger(t, t_0)$$

在幺正演化过程中，概率 p_i 保持不变。因此，在时刻 t，系统由系综 $\{p_i, |\psi_i(t)\rangle\}$ 描述。时刻 t 的密度算符 $\rho(t)$ 为：

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|$$

将 $|\psi_i(t)\rangle$ 和 $\langle\psi_i(t)|$ 的表达式代入：

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \sum_i p_i \left(U(t, t_0)|\psi_i(t_0)\rangle\right) \left(\langle\psi_i(t_0)|U^\dagger(t, t_0)\right) \\
&= U(t, t_0) \left(\sum_i p_i |\psi_i(t_0)\rangle\langle\psi_i(t_0)|\right) U^\dagger(t, t_0) \quad (\text{因为 } U \text{ 和 } U^\dagger \text{ 与 } i \text{ 无关}) \\
&= U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0)
\end{aligned}$$

证毕。 ■

问题 2.2

如果一个量子系统在时刻 t_0 处于一个纯态，那么在幺正时间演化下，它在任意时刻 t 仍然处于一个纯态。换言之，纯态系综不可能通过幺正演化变成混合态系综。

证明. 我们利用密度算符的纯度 (Purity) $\mathcal{P} = \mathrm{Tr}(\rho^2)$ 来判别状态的类型。

- 系统处于纯态 $\iff \rho = |\psi\rangle\langle\psi| \iff \rho^2 = \rho \iff \mathrm{Tr}(\rho^2) = 1$。

- 系统处于混合态 $\iff$ $\rho = \sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ (至少两个 $p_i > 0$) $\iff$ $\rho^2 \neq \rho$ $\iff$ $\mathrm{Tr}(\rho^2) < 1$。

（注意：对于所有密度算符，$\mathrm{Tr}(\rho) = 1$ 且 $0 < \mathrm{Tr}(\rho^2) \leq 1$）。假设系统在时刻 t_0 处于纯态。这意味着 $\rho(t_0)$ 描述一个纯态，因此：

$$\mathrm{Tr}\big(\rho(t_0)^2\big) = 1$$

系统在时刻 t 的密度算符为 $\rho(t) = U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$。我们计算 $\rho(t)$ 的纯度：

$$\rho(t)^2 = \big(U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)\big)\left(U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)\right)$$

利用时间演化算符的幺正性 $U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0) = I$，我们得到：

$$\rho(t)^2 = U(t,t_0)\rho(t_0)(U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0))\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$$

$$\rho(t)^2 = U(t,t_0)\rho(t_0)I\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$$

$$\rho(t)^2 = U(t,t_0)\rho(t_0)^2U^\dagger(t,t_0)$$

现在计算其迹：

$$\mathrm{Tr}\big(\rho(t)^2\big) = \mathrm{Tr}\left(U(t,t_0)\rho(t_0)^2U^\dagger(t,t_0)\right)$$

利用迹的循环不变性 $\mathrm{Tr}(ABC) = \mathrm{Tr}(CAB)$：

$$\mathrm{Tr}\big(\rho(t)^2\big) = \mathrm{Tr}\left(U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0)\rho(t_0)^2\right)$$

再次利用幺正性 $U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0) = I$：

$$\mathrm{Tr}\big(\rho(t)^2\big) = \mathrm{Tr}\left(I\rho(t_0)^2\right) = \mathrm{Tr}\big(\rho(t_0)^2\big)$$

因此，我们证明了 $\mathrm{Tr}(\rho(t)^2) = \mathrm{Tr}(\rho(t_0)^2)$。由于初始状态是纯态，$\mathrm{Tr}(\rho(t_0)^2) = 1$，所以对于任意时刻 t，必然有：

$$\mathrm{Tr}\big(\rho(t)^2\big) = 1$$

这表明 $\rho(t)$ 在任意时刻 t 都描述一个纯态。因此，一个纯态系综在幺正时间演化下永远保持为纯态，不会演化成混合态。证毕。 ∎

结论

密度算符的时间演化遵循 $\rho(t) = U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$ 的规律。幺正演化保持系统的纯度 $\mathrm{Tr}(\rho^2)$ 不变，这意味着纯态在封闭系统的演化中始终保持为纯态。混合态的出现需要系统与环境发生相互作用（开放系统）或经历测量过程。

问题 3

考虑一个由 N 个独立的、可分辨的自旋 1/2 粒子组成的系综。系统处于沿 z 轴方向的均匀外磁场 $\vec{B} = B\hat{z}$ 中，并与温度为 T 的热库达到热平衡。计算该系统的亥姆霍兹自由能 F。

推导过程

系统描述与哈密顿量

每个自旋 1/2 粒子的磁矩算符与其自旋算符 $\vec{S}$ 相关。对于电子，其关系为 $\vec{\mu} = -g\frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar}\vec{S}$，其中 $\mu_\mathrm{B} = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子，g 是朗德 g 因子（对电子 $g \approx 2$），$\hbar$ 是约化普朗克常数。单个粒子在磁场 $\vec{B} = B\hat{z}$ 中的相互作用哈密顿量为：

$$\hat{H}_\mathrm{single} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\left(-g\frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar}\hat{S}_z\right)B = g\frac{\mu_\mathrm{B}B}{\hbar}\hat{S}_z$$

其中 $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$ 是自旋沿 z 方向的分量算符，$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$ 是泡利矩阵。将 $\hat{S}_z$ 的表达式代入哈密顿量：

$$\hat{H}_\mathrm{single} = g\frac{\mu_\mathrm{B}B}{\hbar}\left(\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\right) = \frac{1}{2}g\mu_\mathrm{B}B\hat{\sigma}_z$$

为了简化书写，我们定义一个能量 $\epsilon_0 = \frac{1}{2}g\mu_\mathrm{B}B$。则单粒子哈密顿量可写为：

$$\hat{H}_\mathrm{single} = \epsilon_0\hat{\sigma}_z$$

能级

哈密顿量 $\hat{H}_\mathrm{single}$ 的本征态是自旋向上态 $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 和自旋向下态 $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$。它们分别是 $\hat{\sigma}_z$ 算符本征值为 +1 和 -1 的本征态。对应的能量本征值为：

- 对于自旋向上 $|\uparrow\rangle$ $(\sigma_z = +1)$:

$$E_\uparrow = \epsilon_0\cdot(+1) = +\epsilon_0 = +\frac{1}{2}g\mu_\mathrm{B}B$$

- 对于自旋向下 $|\downarrow\rangle$ $(\sigma_z = -1)$:

$$E_\downarrow = \epsilon_0\cdot(-1) = -\epsilon_0 = -\frac{1}{2}g\mu_\mathrm{B}B$$

因此，每个粒子只有这两个可能的能量状态。

单粒子配分函数

系统与温度为 T 的热库达到热平衡，处于正则系综。单个粒子的配分函数 Z_1 由其所有可能状态的玻尔兹曼因子 $e^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)}$ 求和得到：

$$Z_1 = \sum_{\text{states } i} e^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)}$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数。对于这个二能级系统：

$$Z_1 = e^{-E_\downarrow/(k_\mathrm{B}T)} + e^{-E_\uparrow/(k_\mathrm{B}T)} = e^{-(-\epsilon_0)/(k_\mathrm{B}T)} + e^{-(+\epsilon_0)/(k_\mathrm{B}T)}$$

$$Z_1 = e^{\epsilon_0/(k_\mathrm{B}T)} + e^{-\epsilon_0/(k_\mathrm{B}T)}$$

这个表达式可以使用双曲余弦函数 $\cosh(x) = \frac{e^x+e^{-x}}{2}$ 来简化。令 $x = \frac{\epsilon_0}{k_\mathrm{B}T} = \frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}$，则：

$$Z_1 = 2\cosh\left(\frac{\epsilon_0}{k_\mathrm{B}T}\right) = 2\cosh\left(\frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}\right)$$

N 粒子总配分函数

由于题目假设 N 个粒子是独立的且可分辨的（例如，它们被固定在晶格的不同位置上），整个系统的总配分函数 Z_N 等于单粒子配分函数 Z_1 的 N 次方：

$$Z_N = (Z_1)^N = \left[2\cosh\left(\frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}\right)\right]^N$$

(注意：如果粒子是不可分辨的全同费米子或玻色子，计算方式会不同。)

亥姆霍兹自由能

亥姆霍兹自由能 F 与正则系综配分函数 Z_N 的关系由下式给出：

$$F = -k_\mathrm{B}T\ln Z_N$$

将我们得到的 Z_N 代入：

$$F = -k_\mathrm{B}T\ln\left\{\left[2\cosh\left(\frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}\right)\right]^N\right\}$$

利用对数的基本性质 $\ln\left(a^N\right) = N\ln(a)$，我们可以简化上式：

$$F = -Nk_\mathrm{B}T\ln\left[2\cosh\left(\frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}\right)\right]$$

结论

对于一个由 N 个独立的、可分辨的自旋 1/2 粒子组成的系综，在均匀外磁场 B 中，当系统与温度为 T 的热库达到热平衡时，其亥姆霍兹自由能 $F(T,B,N)$ 为：

$$F(T,B,N) = -Nk_\mathrm{B}T\ln\left[2\cosh\left(\frac{g\mu_\mathrm{B}B}{2k_\mathrm{B}T}\right)\right]$$