

# 量子力学应用 (2)      双态系统与氨分子

1925年海森堡建立了矩阵力学

1926年薛定谔建立了波动力学

量子力学的两种等价形式

离散能级系统用矩阵表述更方便

## 量子力学应用 (2)      双态系统与氨分子

### ◆ 补充量子力学公式的矩阵表述

到目前为止，体系的状态都用坐标  $(x, y, z)$  的函数表示，也就是说描写状态的波函数是坐标的函数。力学量则用作用于坐标函数的算符表示。但是这种描述方式在量子力学中并不是唯一的，这正如几何学中选用坐标系不是唯一的一样。坐标系有直角坐标系、球坐标系、柱坐标系等，但它们对空间的描写是完全等价的。

波函数也可以选用其它变量的函数，力学量则相应的表示为作用于这种函数上的算符。

例如前面我们把波函数用某一力学量  $Q$  的本征函数展开，即在以  $Q$  的本征函数为基矢的 Hilbert 空间展开。 $\{a_i\}$  称波函数(态矢量)在  $Q$  表象中的表示

**表象的定义：**量子力学中态和力学量的具体表示方式称为表象。

## 一、态函数的矩阵表示

讨论  $\hat{Q}$  具有分立本征值的情况

设 算符  $Q$  的本征值为:  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$   
相应本征函数为:  $u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x)$

将  $\Psi(x, t)$  按  $Q$  的本征函数展开:

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) u_n(x)$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(x) \Psi(x, t) dx$$

若  $\Psi, u_n$  都是归一化的, 则  $a_n(t)$  也是归一化的。

$$\sum_n |a_n(t)|^2 = 1$$

态函数写成列矩阵形式

$$\Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

态函数  $\Psi(x, t)$  在  $Q$  表象中的表示

## 一、态函数的矩阵表示

插入:  $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$

转置矩阵

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{21} \\ A_{12} & A_{22} \end{pmatrix}$$

共轭矩阵

$$A^+ = \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* \end{pmatrix}$$

若  $A^+ = A$  厄密矩阵

厄密算符的对角矩阵元为实数

$$A_{12} = A_{21}^*$$

## 一、态函数的矩阵表示

$$\Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$\Psi^+ = (a_1(t)^* \quad a_2(t)^* \quad \cdots \quad a_n(t)^*) \quad \text{行矩阵}$$

归一化可写为

$$\Psi^+ \Psi = (a_1(t)^* \quad a_2(t)^* \quad \cdots \quad a_n(t)^*) \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$= \sum_n a_n(t)^* a_n(t) = 1$$

$$\Psi^+ \Psi = 1$$

## 二、力学量算符的矩阵表示

坐标表象:  $\Phi(x,t) = \hat{F}(x, \hat{p})\Psi(x,t)$   
 $= \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})\Psi(x,t)$

Q表象:  $\Psi(x,t) = \sum_m a_m(t) u_m(x)$   
 $\Phi(x,t) = \sum_m b_m(t) u_m(x)$

代入  $\sum_m b_m(t) u_m(x) = \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \sum_m a_m(t) u_m(x)$

左乘  $u_n^*(x)$  并对  $x$  积分  $\sum_m b_m(t) \int u_n^* u_m(x) dx = \sum_m [\int u_n^* \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx] a_m(t)$

→  $b_n(t) = \sum_m F_{nm} a_m(t)$

$$F_{nm} \equiv \int u_n^*(x) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

Q表象中算符作用的表达方式

简写成

$$\Phi = F\Psi$$

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

简写成

$$\Phi = F\Psi$$

$$F_{nm} \equiv \int u_n^*(x) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

力学量算符在Q表象中的矩阵元

✓ 力学量算符的矩阵性质1: 是厄密矩阵

$$F^+ = F$$

$$F_{nm} = F_{mn}^*$$

$$F_{nm} \equiv \int u_n^*(x) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx = \int (\hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_n(x))^* u_m(x) dx = \left[ \int u_m(x)^* (\hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_n(x)) dx \right]^*$$

## 力学量算符在自身表象中的形式

$$\hat{Q}u_n(x) = Q_n u_n(x)$$

Q的矩阵元

$$\begin{aligned} Q_{nm} &= \int u_n^*(x) \hat{Q} u_m(x) dx \\ &= Q_m \int u_n^*(x) u_m(x) dx \\ &= Q_m \delta_{nm} \end{aligned}$$

$$Q = \begin{pmatrix} Q_1 & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & Q_2 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots Q_n \end{pmatrix}$$

- ✓ 力学量算符的矩阵性质2: 算符在自身表象中是一对角矩阵, 对角元素就是算符的本征值。



### 三、量子力学公式的矩阵形式

#### 1. 本征方程的矩阵形式

$$\hat{F} \psi(x) = \lambda \psi(x)$$

矩阵形式  $F \psi = \lambda \psi$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = 0$$

一个齐次线性方程组

## 1. 本征方程的矩阵形式

方程组有不全为零解的条件是系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \text{久期方程}$$

求解此久期方程得到一组  $\lambda$  值:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  就是  $F$  的本征值。

将其分别代入原齐次线性方程组就能得到相应于各  $\lambda_i$  的本征态(矢)

$$\begin{pmatrix} a_{1i} \\ a_{2i} \\ \vdots \\ a_{ni} \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

求解微分方程的问题就化成了求解代数方程根的问题。

## 2. Schrodinger方程的矩阵形式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$H_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{H} u_n(x) dx$$

两个矩阵表示：态函数 算符

两个公式：本征方程、 Schrodinger方程

$$\Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$F_{nm} \equiv \int u_n^*(x) \hat{F}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_m(x) dx$$

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

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

F的本征值、本征矢

态矢量随时间的演化  $\{a_i(t)\}$

## ◆ 离散能级系统和双态系统

设量子系统有N个离散的能级。

N态系统的薛定谔方程

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$H_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{H} u_n(x) dx$$

$$\hat{Q}u_n(x) = Q_n u_n(x)$$

## ◆ 离散能级系统和双态系统

如果离散系统有两个能级间隔相差很小，其它能级间隔比这两个能级间隔大几个数量级，在特定情况下无需考虑它们与其它能级之间的跃迁，只考虑外界作用对这两个能级的影响。这时可以用双态量子系统模型来解析这个多态量子系统。

现考虑双态系统，通过求解Schrodinger方程来解得量子态的时间演化。

I 在哈密顿算符自身表象中解薛定谔方程

II 在一般表象中解薛定谔方程

# I 在哈密顿算符 $\hat{H}$ 自身表象中解双态系统薛定谔方程

能量表象正交归一化基矢:  $\psi_n(x)$       $\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$     $n=1,2$

$$\Psi(x, t) = \sum_n b_n(t) \psi_n(x) \quad \text{代入S-eq} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi$$

$$\longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} \quad H_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx$$

$$\longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} \longrightarrow i\hbar \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} = E_n b_n(t) \quad n=1,2$$

$$\longrightarrow b_n(t) = b_n(0) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad n=1,2$$

$$\Psi(x, t) = b_1(t) \psi_1(x) + b_2(t) \psi_2(x) = b_1(0) e^{-i \frac{E_1 t}{\hbar}} \psi_1(x) + b_2(0) e^{-i \frac{E_2 t}{\hbar}} \psi_2(x) \quad \text{非定态}$$

$$\Psi(x,t) = b_1(t)\psi_1(x) + b_2(t)\psi_2(x) = b_1(0)e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}\psi_1(x) + b_2(0)e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}\psi_2(x)$$

讨论： 若  $t = 0$ ，  $\Psi(x, t)$  在  $\psi_1(x)$  态 初始条件

$$\text{则 } b_1(0) = 1, \quad b_2(0) = 0$$

$$\Psi(x,t) = e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}\psi_1(x) \quad \text{定态}$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\psi_1(x)|^2 = 1$$



## II 在一般表象中解双态系统薛定谔方程 氨分子的等价双态模型

氨分子(NH<sub>3</sub>)结构是一个四面体, 三个H原子形成等边三角形底面, N原子在其顶点上, 这是N原子的一个平衡位置, N原子还有镜像对称的平衡位置。

N原子在三个H原子形成的势场中运动

计算可得系统能级分布

$$E_{l1} = E_0 + A$$

$$E_{l2} = E_0 - A$$

$$E_{h1} = E_1 + A_1$$

$$E_{h2} = E_1 - A_1$$

$$E_{\alpha} \quad \text{其它能级}$$

$$|2A| \approx 10^{-4} eV$$

$$|2A_1| \approx 5 \times 10^{-3} eV$$

$$E_1 - E_0 \approx 0.12 eV$$

$$E_{\alpha} \gg E_0 + A$$

热平衡时T

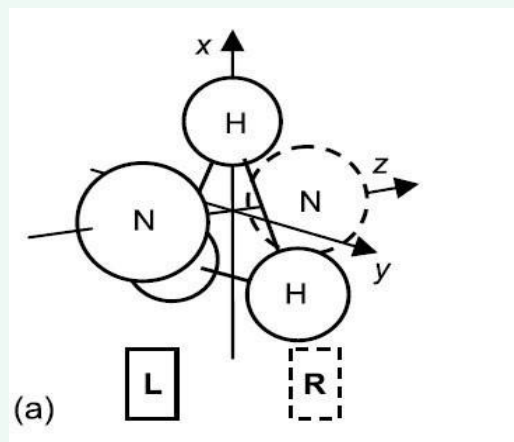
$$N_{E_n} = e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

$$T = 300 K$$

$$k_B T = 0.025 eV$$

$$\frac{N_{E_{l2}}}{N_{E_{l1}}} = e^{-\frac{2|A|}{k_B T}} \approx 1$$

$$\frac{N_{E_{h1}}}{N_{E_{l2}}} = e^{-5}$$



氨分子处在 $E_{l1}E_{l2}$ 以外的概率极低, 可近似为两能级系统

## II 在一般表象中解双态系统薛定谔方程 氨分子的等价双态模型

氨分子中N原子有两个镜像对称的平衡位置，它们具有相同的能量 $E_0$

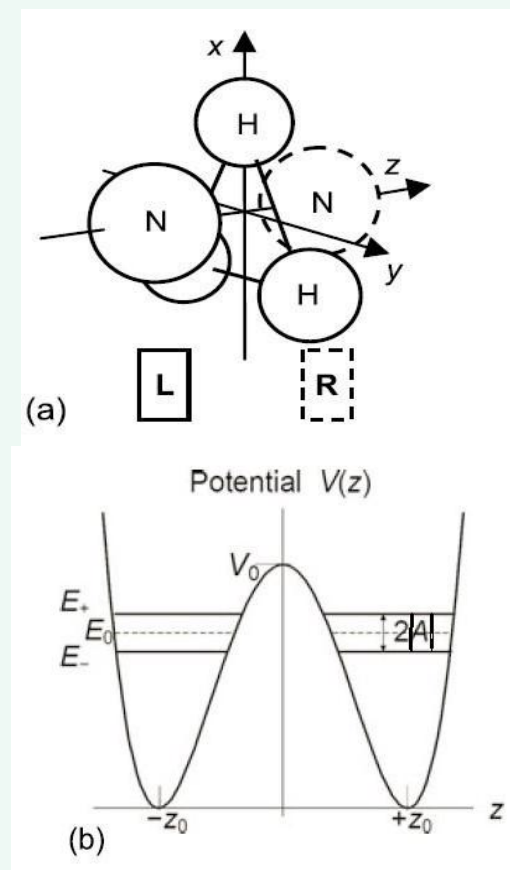
海森堡不确定关系使得分子最小能量不为零，又由于隧道效应，当N原子运动总能量 $E_0$ 小于势垒高度 $V_0$ 时也能穿越势垒。

如果N原子初始在左态 $\chi_L$ ，则由于隧道效应，可以穿过势垒而出现在右态 $\chi_R$ 。

求左态穿越到右态几率 求解Schrodinger方程

系统任一量子态可以用两个能量本征态展开

也可取两个独立的量子态 $\chi_L, \chi_R$ 作为基矢展开



以  $\chi_L$  和  $\chi_R$  为正交归一基矢  $\chi_L = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$   $\chi_R = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$   $H_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx$

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \chi_n(x) \quad n = L, R$$

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

一般表象下哈密顿算符的矩阵是非对角化的

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_L(t) \\ a_R(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & A \\ A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_L(t) \\ a_R(t) \end{pmatrix} \quad A \text{ 是与隧穿有关的负实数}$$

哈密顿算符自身表象

令  $a_{L,R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1 \pm b_2)$   $\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 + A & 0 \\ 0 & E_0 - A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix}$

哈密顿算符本征值 本征态

$\rightarrow b_n(t) = b_n(0) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad E_1 = E_0 \pm A \quad \psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_L + \chi_R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$\downarrow$   $a_{L,R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1 \pm b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( b_1(0) e^{-i \frac{(E_0 + A)t}{\hbar}} \pm b_2(0) e^{-i \frac{(E_0 - A)t}{\hbar}} \right) \quad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_L - \chi_R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

以  $\chi_L$  和  $\chi_R$  为正交归一基矢  $\chi_L = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$   $\chi_R = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \chi_n(x) \quad n = L, R$$

$$\Psi(x, t) = a_L(t) \chi_L(x) + a_R(t) \chi_R(x)$$

讨论: 若  $t = 0$ ,  $\Psi(x, t)$  在  $\chi_L(x)$  态 初始条件

$$\text{则 } a_L(0) = 1, \quad a_R(0) = 0 \quad \longrightarrow \quad b_1(0) = b_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$a_{L,R} = \frac{1}{2} \left( e^{-i \frac{(E_0 + A)t}{\hbar}} \pm e^{-i \frac{(E_0 - A)t}{\hbar}} \right) = \frac{1}{2} e^{-i \frac{E_0 t}{\hbar}} \left( e^{-i \frac{At}{\hbar}} \pm e^{i \frac{At}{\hbar}} \right) \quad \begin{aligned} a_L(t) &= e^{-i \frac{E_0 t}{\hbar}} \cos \frac{At}{\hbar} \\ a_R(t) &= -ie^{-i \frac{E_0 t}{\hbar}} \sin \frac{At}{\hbar} \end{aligned}$$

---

$$a_{L,R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1 \pm b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( b_1(0) e^{-i \frac{(E_0 + A)t}{\hbar}} \pm b_2(0) e^{-i \frac{(E_0 - A)t}{\hbar}} \right)$$

以  $\chi_L$  和  $\chi_R$  为基

$$\Psi(x, t) = a_L(t) \chi_L(x) + a_R(t) \chi_R(x)$$

讨论: 若  $t = 0$ ,  $\Psi(x, t)$  在  $\chi_L(x)$  态 初始条件

$$a_L(t) = e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} \cos \frac{At}{\hbar} \quad P_L(t) = |a_L(t)|^2 = \cos^2 \frac{At}{\hbar} \quad \text{找到粒子处于L态的几率}$$

$$a_R(t) = -ie^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} \sin \frac{At}{\hbar} \quad P_R(t) = |a_R(t)|^2 = \sin^2 \frac{At}{\hbar} \quad \text{找到粒子处于R态的几率}$$

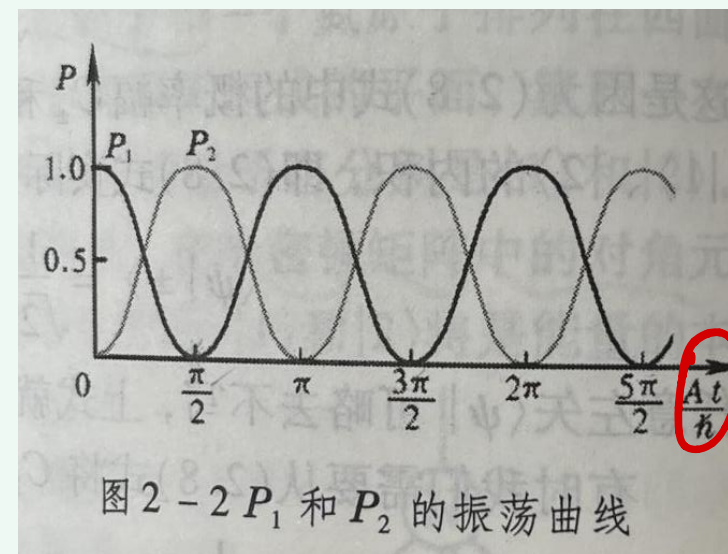
左右双态的随时间演化  $\chi_L$  和  $\chi_R$  为非定态

---

$$a_{L/R} = \frac{1}{2} \left( e^{-i\frac{(E_0 + A)t}{\hbar}} \pm e^{-i\frac{(E_0 - A)t}{\hbar}} \right) = \frac{1}{2} e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} \left( e^{-i\frac{At}{\hbar}} \pm e^{i\frac{At}{\hbar}} \right)$$

$$P_1(t) = |a_1(t)|^2 = \cos^2 \frac{At}{\hbar}$$

$$P_2(t) = |a_2(t)|^2 = \sin^2 \frac{At}{\hbar}$$



以周期  $\frac{\pi\hbar}{|A|}$  在  $\chi_L$  和  $\chi_R$  间震荡

下面看看哈密顿矩阵非对角元A的意义

取短时间近似  $P_1(t) \approx 1 - \left(\frac{At}{\hbar}\right)^2$

$\left(\frac{At}{\hbar}\right)^2$  量子系统从左态转出的几率，也是它转入右态的几率

$P_2(t) \approx \left(\frac{At}{\hbar}\right)^2$

$\left|\frac{A}{\hbar}\right|$  量子态左右转移单位时间的几率幅

## 应用：氨分子微波激射（MASER）、氨钟（ammonia clock）

### Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

由前面已知氨分子的两个本征态能级靠得很近，它们到其它能级间隔很大。在特定情况只考虑这两能级，近似为双态系统。

$$\begin{array}{lcl} E_A = E_0 - A & \text{-----} & \psi_A \\ & \updownarrow \Delta E = 2|A| & \\ E_S = E_0 + A & \text{-----} & \psi_S \end{array}$$

系统与光(电磁场)相互作用会产生电子的跃迁而吸收或发射光子(受激吸收或受激辐射)

$$2|A| = 10^{-4} eV \quad \nu = \frac{2|A|}{h} \approx 24 GHz \quad \text{微波段}$$

$$T = 300K \quad k_B T = 0.025 eV \gg 2|A| \quad \frac{N_A}{N_S} = e^{-\frac{2|A|}{k_B T}} \approx 1 \quad \therefore N_A \approx N_S$$

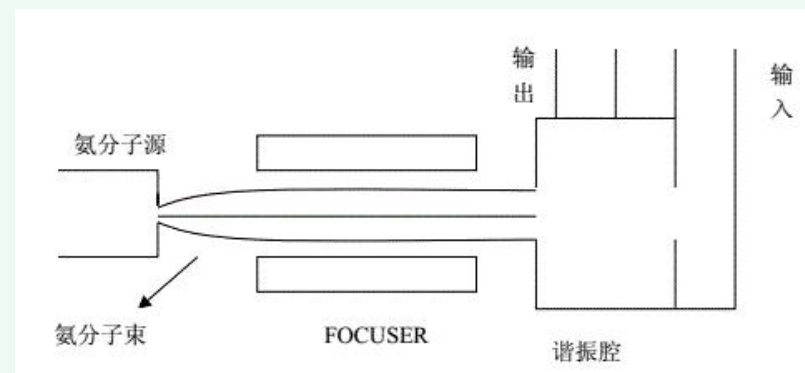
如何把处于激发态的氨分子分离出来，实现粒子数反转分布？

通过加非均匀电场，低能态与高能态氨分子受力不同从而分开。

## 应用：氨分子微波激射（MASER）、氨钟（ammonia clock）

### Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

1954年，美国哥伦比亚大学的汤斯使来自氨分子源的氨分子束经过加有**非均匀电场**的聚焦器，氨分子束发生偏转，**分离出高能级的氨分子**，然后把**这些分子引入谐振腔内发生受激辐射，产生电磁波激射（发射）和放大。**



由于微波激射频率仅仅取决氨分子能级类型和本身的特性，因而具有极高的稳定度 ( $\nu_0=24\text{GHz}, \Delta\nu/\nu_0=10^{-13}$ )，可以作为频率标准，称作**量子频标**。量子频标可作为精确时间计量标准，即**氨分子钟**。



### 3-1 求等价双态系统哈密顿矩阵

表象A

$$H^{(A)} = \begin{pmatrix} E_0 & A \\ A & E_0 \end{pmatrix}$$

本征值和本征矢，以及使之对角化的幺正变换。 $\Psi^{(A)} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$

表象B

$$H^{(B)} = S^\dagger H^{(A)} S$$

$$\Psi^{(B)} = S^\dagger \Psi^{(A)}$$

$$S \Psi^{(B)} = \Psi^{(A)}$$

$$a_{L/R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1 \pm b_2)$$

解

本征方程

$$\begin{pmatrix} E_0 & A \\ A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_0 - \lambda & A \\ A & E_0 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0$$

有非零解的条件

$$\begin{vmatrix} E_0 - \lambda & A \\ A & E_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

得本征值

$$\lambda_1 = E_0 + A \quad \lambda_2 = E_0 - A$$

$$\lambda_1 = E_0 + A$$

$$\begin{pmatrix} E_0 - \lambda_1 & A \\ A & E_0 - \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -A & A \\ A & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$x_1 = x_2$$

得归一化本征矢

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_2 = E_0 - A$$

$$\begin{pmatrix} E_0 - \lambda_2 & A \\ A & E_0 - \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & A \\ A & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$x_1 = -x_2$$

得归一化本征矢

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

得幺正变换

$$S^\dagger S = I$$

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

验证

$$S^\dagger H S = \begin{pmatrix} E_0 + A & 0 \\ 0 & E_0 - A \end{pmatrix}$$

3-2 如果双态不等价, 即  $H_{11} \neq H_{22}$ , 则哈密顿矩阵

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & A \\ A & E_2 \end{pmatrix}$$

取  $\frac{E_1+E_2}{2} = E_0$ ,  $\frac{E_1-E_2}{2} = \sqrt{3}A$ , 两定态能级间隔比原来加大还是减小? 用原基矢  $|1\rangle$

和  $|2\rangle$  表示定态态矢? 任意态矢在新表象中几率幅  $b_{\pm}$  与在原表象中几率幅  $a_1, a_2$  的关系如何?

解: 解得  $E_1 = E_0 + \sqrt{3}A$   $E_2 = E_0 - \sqrt{3}A$   $H = \begin{pmatrix} E_0 + \sqrt{3}A & A \\ A & E_0 - \sqrt{3}A \end{pmatrix}$

本征方程  $\begin{pmatrix} E_0 + \sqrt{3}A & A \\ A & E_0 - \sqrt{3}A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$

有非零解的条件  $\begin{vmatrix} E_0 + \sqrt{3}A - \lambda & A \\ A & E_0 - \sqrt{3}A - \lambda \end{vmatrix} = 0$

得本征值  $\lambda_1 = E_0 + 2A$   $\lambda_2 = E_0 - 2A$

两定态能级差  $4A$  比原来能级差  $2\sqrt{3}A$  加大了

$\lambda_1 = E_0 + 2A$   $\begin{pmatrix} E_0 + \sqrt{3}A - \lambda_1 & A \\ A & E_0 - \sqrt{3}A - \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(2-\sqrt{3})A & A \\ A & -(2+\sqrt{3})A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0$   $(\sqrt{3}-2)x_1 + x_2 = 0$  得归一化本征矢  $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{3}} \\ \sqrt{2-\sqrt{3}} \end{pmatrix}$

$\lambda_2 = E_0 - 2A$   $\begin{pmatrix} E_0 + \sqrt{3}A - \lambda_2 & A \\ A & E_0 - \sqrt{3}A - \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (2+\sqrt{3})A & A \\ A & (2-\sqrt{3})A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0$   $(2+\sqrt{3})x_1 + x_2 = 0$  得归一化本征矢  $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2-\sqrt{3}} \\ -\sqrt{2+\sqrt{3}} \end{pmatrix}$

$$S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{3}} & \sqrt{2-\sqrt{3}} \\ \sqrt{2-\sqrt{3}} & -\sqrt{2+\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

验证  $S^+ H S = \begin{pmatrix} E_0 + 2A & 0 \\ 0 & E_0 - 2A \end{pmatrix}$

3-2 如果双态不等价, 即  $H_{11} \neq H_{22}$ , 则哈密顿矩阵

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & A \\ A & E_2 \end{pmatrix}$$

取  $\frac{E_1+E_2}{2} = E_0$ ,  $\frac{E_1-E_2}{2} = \sqrt{3}A$ , 两定态能级间隔比原来加大还是减小? 用原基矢  $|1\rangle$

和  $|2\rangle$  表示定态态矢? 任意态矢在新表象中几率幅  $b_{\pm}$  与在原表象中几率幅  $a_1, a_2$  的关系如何?

解:

$$S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{3}} & \sqrt{2-\sqrt{3}} \\ \sqrt{2-\sqrt{3}} & -\sqrt{2+\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

$$\text{新表象中基矢 } \psi_{\alpha} = \sum_{n=1}^2 S_{n\alpha}(t) \chi_n(x)$$

$$\begin{aligned} \psi_{+} &= S_{11}(t) \chi_1(x) + S_{21}(t) \chi_2(x) \\ &= \frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2} \chi_1(x) + \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} \chi_2(x) \end{aligned}$$

$$\psi_{-} = \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} \chi_1(x) - \frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2} \chi_2(x)$$

新表象中态矢

$$\begin{pmatrix} b_{+} \\ b_{-} \end{pmatrix} = S^+ \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{3}} & \sqrt{2-\sqrt{3}} \\ \sqrt{2-\sqrt{3}} & -\sqrt{2+\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$