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是等价的。

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, ..., Q_n

相应本征函数为：$u_1(x)$, $u_2(x)$, ..., $u_n(x)$

将Ψ(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Ψ, 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Ψ(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

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

行矩阵

归一化可写为

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

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

$$\boxed{\Psi^+\Psi = 1}$$

二、力学量算符的矩阵表示

坐标表象：$\Phi(x,t)=\hat{F}(x,\hat{p})\Psi(x,t)$

$$=\hat{F}(x,-i\hbar\tfrac{\partial}{\partial x})\Psi(x,t)$$

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

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

$$\longrightarrow b_n(t)=\sum_m F_{nm}a_m(t)$$

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

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 $\Phi = F\Psi$

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

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 $F^{+} = F$

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

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

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

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

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

✓ 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

方程组有不完全为零解的条件是系数行列式等于零

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

久期方程

求解此久期方程得到一组λ值：λ_1，λ_2，...，λ_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λ_i的本征态(矢)

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

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

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

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

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

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

两个矩阵表示：态函数 算符

两个公式：本征方程、 Schrodinger方程

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

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

$$F\psi = \lambda\psi$$

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

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

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

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

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

◆ 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：$\psi_n(x)$ $\quad \hat{H}\psi_n(x)=E_n\psi_n(x) \quad n=1,2$

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

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

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

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

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

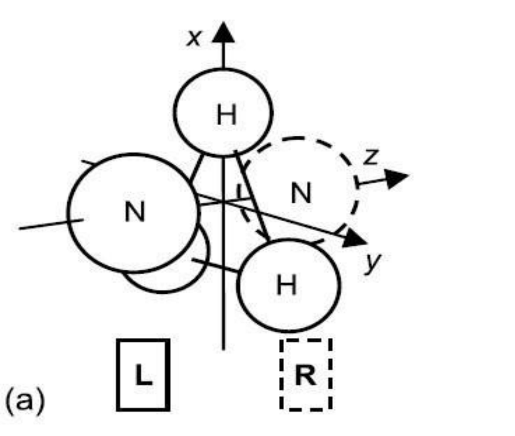
则 $b_1(0)=1$, $b_2(0)=0$

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

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

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_3)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_α 其它能级

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

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

$$E_1 - E_0 \approx 0.12 eV$$

$$E_\alpha >> E_0 + A$$

热平衡时T

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

$$T = 300\ K \qquad k_B T = 0.025\ eV$$

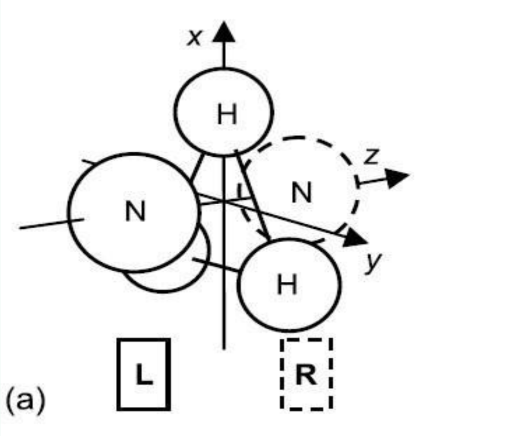
$$\frac{N_{E_{l2}}}{N_{E_{l1}}} = e^{-\frac{2|A|}{k_B T}} \approx 1 \qquad \frac{N_{E_{h1}}}{N_{E_{l2}}} = e^{-5}$$

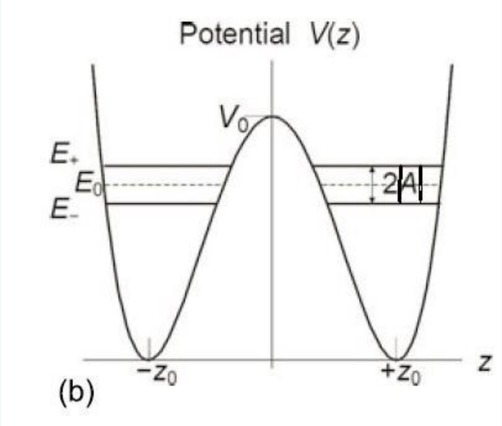
氨分子处在$E_{l1}E_{l2}$以外的概率极低，可近似为两能级系统

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χ_L，则由于隧道效应，可以穿过势垒而出现在右态χ_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 χ_L,χ_R作为基矢展开

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

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

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

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

一般表象下哈密顿算符的矩阵是非对角化的

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}a_L(t)\\a_R(t)\end{pmatrix}=\underline{\begin{pmatrix}E_0 & A\\A & E_0\end{pmatrix}}\begin{pmatrix}a_L(t)\\a_R(t)\end{pmatrix}$$

A是与隧穿有关的负实数

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

哈密顿算符自身表象

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}b_1(t)\\b_2(t)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_0+A & 0\\0 & E_0-A\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b_1(t)\\b_2(t)\end{pmatrix}$$

哈密顿算符本征值 本征态

$$b_n(t)=b_n(0)e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}$$

$$E_{\frac{1}{2}}=E_0\pm A$$

$$\psi_s=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_L+\chi_R)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_L-\chi_R)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$$

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

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

$$\Psi(x,t)=\sum_n a_n(t)\chi_n(x) \qquad \mathrm{n}=\mathrm{L},\ \mathrm{R}$$

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

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

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

$$a_{\substack{L\\R}}=\frac{1}{2}\left(e^{-i\frac{(E_0+A)t}{\hbar}}\pm e^{-i\frac{(E_0-A)t}{\hbar}}\right)=\frac{1}{2}e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\left(e^{-i\frac{At}{\hbar}}\pm e^{i\frac{At}{\hbar}}\right)$$

$$a_L(t)=e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\cos\frac{At}{\hbar}$$

$$a_R(t)=-ie^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\sin\frac{At}{\hbar}$$

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

以 χ_L 和χ_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

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

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

左右双态的随时间演化 χ_L和 χ_R为非定态

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

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

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

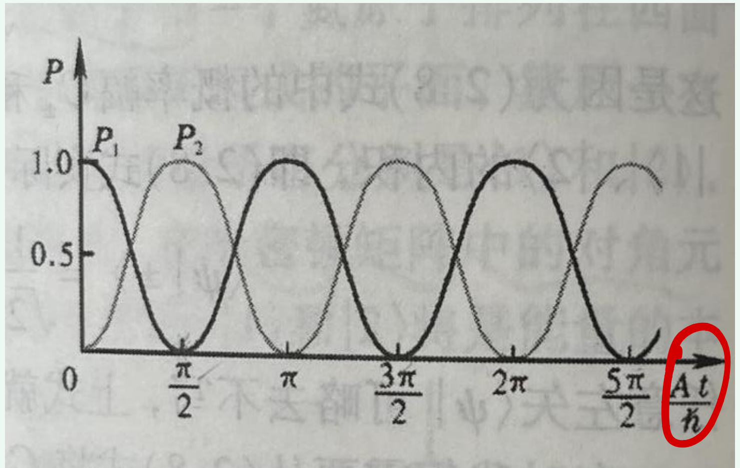


图2-2 P_1 和 P_2 的振荡曲线

以周期$\frac{\pi\hbar}{|A|}$在 χ_L 和χ_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

$$P_1(t) \approx 1 - \left(\frac{At}{\hbar}\right)^2$$

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

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

$\left|\frac{A}{\hbar}\right|$ 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 Amplication 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。

$$E_A = E_0 - A \qquad \psi_A$$

$$\Delta E = 2|A|$$

$$E_s = E_0 + A \qquad \psi_s$$

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)

$$2|A| = 10^{-4} eV \qquad \nu = \frac{2|A|}{h} \approx 24GHz$$

微波段

$$T = 300K \qquad k_B T = 0.025eV >> 2|A| \qquad \frac{N_A}{N_s} = e^{-\frac{2|A|}{k_B T}} \approx 1 \qquad \therefore N_A \approx N_s$$

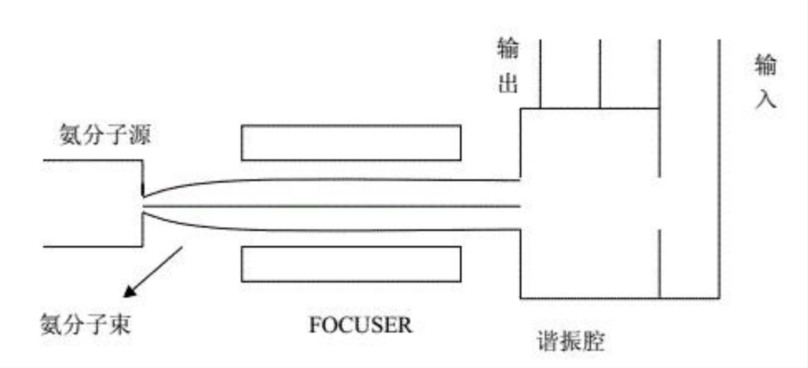
如何把处于激发态的氨分子分离出来，实现粒子数反转分布？

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 Amplication 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焦聚器，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(ν_0=24GHz,$\Delta\nu/\nu_0$=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

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

本征值和本征矢，以及使之对角化的幺正变换。

表象A $\Psi^{(A)}=\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}$

表象B $\Psi^{(B)}=\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}$

$$\boxed{\begin{gathered}H^{(B)}=S^{+}H^{(A)}S\\ \Psi^{(B)}=S^{+}\Psi^{(A)}\end{gathered}}$$

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

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

解

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

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

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

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

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

得幺正变换 $S^{+}S=I$ $\quad S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}$

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

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？

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

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

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

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 $\lambda_1 = E_0 + 2A \quad \lambda_2 = E_0 - 2A$

两定态能级差 $4A$ 比原来能级差 $2\sqrt{3}A$ 加大了

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

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

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:

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

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

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

新表象中态矢

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