《高等量子力学》第 4 讲

第二章：量子动力学

本章讨论量子力学中的态和力学量的时间演化。在非相对论量子力学中，与其它力学量用算符表示不一样，时间只是一个参量，仍然是一个经典量，不是算符。

1. 时间演化和 *Schroedinger* 方程

1）时间平移算符

初始态 $|\alpha,t_0\rangle$

从 t_0 到 t 的时间演化 $|\alpha,t\rangle=\hat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle$ ， $\langle\alpha,t|=\langle\alpha,t_0|\hat{U}^{+}(t,t_0)$

将 $|\alpha,t_0\rangle$ 和 $|\alpha,t\rangle$ 按力学量算符 $\hat{A}$ 的本征态 $|a\rangle$ 展开

$$|\alpha,t_0\rangle=\sum_a|a\rangle\langle a|\alpha,t_0\rangle$$

$$|\alpha,t\rangle=\sum_a|a\rangle\langle a|\alpha,t\rangle$$

显然，处于某一确定本征态 $|a\rangle$ 的几率不一定守恒，

$$|\langle a|\alpha,t_0\rangle|^2\neq|\langle a|\alpha,t\rangle|^2\text{。}$$

但归一化条件

$$\langle\alpha,t|\alpha,t\rangle=\langle\alpha,t_0|\alpha,t_0\rangle=1$$

导致总的几率守恒

$$\sum_a|\langle a|\alpha,t\rangle|^2=\sum_a|\langle a|\alpha,t_0\rangle|^2=1$$

和时间平移算符是么正算符

$$\hat{U}^{+}(t,t_0)\hat{U}(t,t_0)=1\text{。}$$

要求时间平移算符满足结合律

$$\hat{U}(t_2,t_0)=\hat{U}(t_2,t_1)\hat{U}(t_1,t_0)\qquad(t_2>t_1>t_0)\text{ 。}$$

无限小时间平移算符可写成

$$\hat{U}(t+dt,t)=1-i\hat{\Omega}(t)dt\ ,$$

$\hat{U}$ 的么正性$\hat{U}^{+}\hat{U}=1$要求$\hat{\Omega}$是厄米算符，

$$\hat{\Omega}^{+}=\hat{\Omega}\ 。$$

考虑到$\hat{U}$ 无量纲，$\hat{\Omega}$具有频率ω的量纲。由 Planck－Einstein 的能量频率关系 $E=\hbar\omega$，可令，

$$\hat{\Omega}=\hat{H}/\hbar\ ,$$

$$\hat{U}(t+dt,t)=1-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t)dt\ ,$$

即**时间平移算符由力学量哈密顿算符生成。**

2）时间演化方程

由时间平移算符的结合律：

$$\hat{U}(t+dt,t_0)=\hat{U}(t+dt,t)\hat{U}(t,t_0)=(1-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t)dt)\hat{U}(t,t_0)\ ,$$

即

$$i\hbar\frac{\hat{U}(t+dt,t_0)-\hat{U}(t,t_0)}{dt}=\hat{H}(t)\hat{U}(t,t_0)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t,t_0)=\hat{H}(t)\hat{U}(t,t_0)$$

这就是**量子力学的基本时间演化方程**。

将方程右乘初始状态$|\alpha,t_0\rangle$，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle=\hat{H}(t)\hat{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t\rangle=\hat{H}(t)|\alpha,t\rangle$$

这就是**态的时间演化方程，*Schroedinger* 方程**。

下面讨论基本演化方程的解。如果哈密顿算符不含时间，例如在沿Z方向常磁场中的磁相互作用 $\hat{H}=\hat{J}_z B$，基本演化方程的解为

$$\hat{U}(t,t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}。$$

如果哈密顿算符含时间，但不同时间的 $\hat{H}$ 对易，例如磁场强度变化但方向不变时的磁相互作用 $\hat{H}(t)=\hat{J}_z B(t)$，基本演化方程的解为

$$\hat{U}(t,t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')dt'},$$

如果哈密顿算符含时间，且不同时间的 $\hat{H}$ 不对易，例如磁场强度和方向都变化时的磁相互作用 $\hat{H}(t)=\hat{\vec{J}}\cdot\vec{B}(t)$,

$$\hat{U}(t,t_0)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\ldots\int_{t_0}^{t_{n-1}}dt_n\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\ldots\hat{H}(t_n),$$

称为 **Dyson 级数**。

以下主要考虑哈密顿算符不含时间的情形。

3）定态

如果体系初始时处于哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征态，

$$|\alpha,t_0\rangle=|E\rangle,\qquad \hat{H}|E\rangle=E|E\rangle,$$

$$|\alpha,t\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|\alpha,t_0\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}|\alpha,t_0\rangle$$

表明态随时间的变化只改变一个相位，任意力学量 $\hat{A}$ 的平均值

$$\begin{aligned}\langle\alpha,t|\hat{A}|\alpha,t\rangle&=\langle\alpha,t_0|e^{\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}|\alpha,t_0\rangle\\&=\langle\alpha,t_0|\hat{A}|\alpha,t_0\rangle\end{aligned}$$

不随时间变化。故称**能量本征态为定态**。

如果体系初始时不处于定态，则 t 时刻处于定态$|E\rangle$的几率幅

$$\langle E|\alpha,t\rangle=\langle E|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|\alpha,t_0\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}\langle E|\alpha,t_0\rangle$$

有几率守恒

$$|\langle E|\alpha,t\rangle|^2=|\langle E|\alpha,t_0\rangle|^2$$

说明：**如果体系初始时处于定态，则永远处于定态，如果体系初始时不处于定态，则永不处于定态。**

4）电子自旋进动

考虑电子自旋磁矩与外磁场相互作用。设外磁场在 Z 方向，在电子的静止坐标系，

$$\hat{H}=-\left(\frac{e}{mc}\right)\hat{\vec{s}}\cdot\vec{B}=-\frac{eB}{mc}\hat{s}_z=\omega\hat{s}_z,\qquad \omega=-\frac{eB}{mc}>0$$

$\hat{s}_z,\hat{H}$ 有共同本征态$|s_z^{\pm}\rangle$

$$\hat{s}_z|s_z^{\pm}\rangle=\pm\frac{\hbar}{2}|s_z^{\pm}\rangle,\qquad \hat{H}|s_z^{\pm}\rangle=\pm\frac{\hbar}{2}\omega|s_z^{\pm}\rangle。$$

时间演化算符

$$\hat{U}(t,0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}=e^{-\frac{i}{\hbar}\omega\hat{s}_z t}。$$

设体系初始时处于$\hat{s}_x$的本征态$|s_x^+\rangle$，在任意时刻，态

$$|\alpha,t\rangle=\hat{U}(t,0)|s_x^+\rangle,$$

由于$\left[\hat{s}_x,\ \hat{H}\right]\neq 0$，$|\alpha,t\rangle$不再是$\hat{s}_x$的本征态。利用

$$|s_x^+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}|s_z^+\rangle+\frac{1}{\sqrt{2}}|s_z^-\rangle,$$

体系处于$\left|s_x^+\right\rangle$的几率为

$$
\begin{aligned}
\left|\left\langle s_x^+ \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 &= \left|\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle s_z^+\right| + \frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle s_z^-\right|\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\omega \hat{s}_z t}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left|s_z^+\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|s_z^-\right\rangle\right)\right|^2 \\
&= \left|\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle s_z^+\right| + \frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle s_z^-\right|\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{2}\omega t}\left|s_z^+\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i}{2}\omega t}\left|s_z^-\right\rangle\right)\right|^2 \\
&= \cos^2\frac{\omega t}{2}
\end{aligned}
$$

由总的几率守恒，体系处于态$\left|s_x^-\right\rangle$的几率，

$$
\left|\left\langle s_x^- \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 = 1 - \left|\left\langle s_x^+ \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 = \sin^2\frac{\omega t}{2},
$$

在任意时刻的平均值

$$
\begin{aligned}
\left\langle \hat{s}_x \right\rangle &= \sum_{s_x} s_x \left|\left\langle s_x \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 \\
&= \frac{\hbar}{2}\left|\left\langle s_x^+ \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 - \frac{\hbar}{2}\left|\left\langle s_x^- \middle| \alpha,t\right\rangle\right|^2 \\
&= \frac{\hbar}{2}\left(\cos^2\frac{\omega t}{2} - \sin^2\frac{\omega t}{2}\right) \\
&= \frac{\hbar}{2}\cos\omega t
\end{aligned}
$$

同理， $\left\langle \hat{s}_y \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin\omega t, \qquad \left\langle \hat{s}_z \right\rangle = 0$

5）能量时间不确定关系

由 $$\left\langle (\Delta\hat{x})^2 \right\rangle \left\langle (\Delta\hat{p})^2 \right\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4},$$

有 $$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \qquad \Delta A \equiv \sqrt{\left\langle \left(\Delta\hat{A}\right)^2 \right\rangle}$$

由狭义相对论 $x_{\mu}=(t,x)$， $p_{\mu}=(E,p)$，

可猜想 $\Delta t\cdot\Delta E\geq\frac{\hbar}{2}$，

即**能量时间不确定关系**。

如何证明这一关系？而且，在经典力学→量子力学中，$x,p,E\rightarrow\hat{x},\hat{p},\hat{H}$，但$t$仍然是一个经典量。那么，$\Delta t$是什么意思？

$$\Delta E\equiv\sqrt{\left\langle\left(\Delta\hat{H}\right)^{2}\right\rangle},\quad\left\langle\left(\Delta\hat{H}\right)^{2}\right\rangle=\left\langle\left(\hat{H}-\langle\hat{H}\rangle\right)^{2}\right\rangle,\quad\left\langle\left(\Delta t\right)^{2}\right\rangle=?$$

对于任意力学量$\hat{O}$，由

$$\left\langle\hat{O}\right\rangle=\langle\alpha,t|\hat{O}|\alpha,t\rangle,$$

有
$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{O}\right\rangle=\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha,t|\right)\hat{O}|\alpha,t\rangle+\langle\alpha,t|\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}|\alpha,t\rangle+\langle\alpha,t|\hat{O}\left(\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t\rangle\right)$$

由
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t\rangle=\hat{H}|\alpha,t\rangle,$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha,t|=\langle\alpha,t|\hat{H},$$

有

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{O}\right\rangle=-\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha,t|\hat{H}\hat{O}|\alpha,t\rangle+\langle\alpha,t|\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}|\alpha,t\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha,t|\hat{O}\hat{H}|\alpha,t\rangle$$
$$=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{O},\hat{H}\right]\right\rangle+\left\langle\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}\right\rangle$$

若力学量$\hat{O}$不显含时间，

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{O}\right\rangle=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{O},\hat{H}\right]\right\rangle,$$

那么，$\hat{O}$，$\hat{H}$ 的不确定关系为

$$\left\langle \left(\Delta\hat{O}\right)^2 \right\rangle \left\langle \left(\Delta\hat{H}\right)^2 \right\rangle \geq \left(\frac{1}{2i} \left\langle \left[\hat{O}, \hat{H} \right] \right\rangle \right)^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{d\left\langle \hat{O} \right\rangle}{dt} \right)^2,$$

$$\Delta O \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\left\langle \hat{O} \right\rangle}{dt} \right|,$$

$$\frac{\Delta O}{\left| \frac{d\left\langle \hat{O} \right\rangle}{dt} \right|} \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

与 $$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

比较，有

$$\Delta t = \Delta O / \left| \frac{d\left\langle \hat{O} \right\rangle}{dt} \right|,$$

Δt **的物理意义是力学量** $\hat{O}$ **的平均值变化一个标准方差** ΔO **所需的时间。显然，** Δt **与所测力学量** $\hat{O}$ **有关。**