量子力学的矩阵形式与狄拉克(Dirac)符号

系统表象

力学量 $\hat{Q}$，设它的本征值是离散的，本征值集为

$$\{q_1, q_2, \cdots\},$$

本征函数系为

$$\{u_1(x), u_2(x), \cdots\},$$

先假设所有本征值都是非简并的，这个本征函数系的正交归一性就是

$$\left(u_m(x), u_n(x)\right) = \delta_{mn}$$

如果是连续本征值系统，那么：

$$\left(u_q(x), u_{q'}(x)\right) = \delta(q - q')$$

在 $\hat{Q}$ 表象中，态函数 ψ 可表示为列矩阵形式

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

它称为Q表象中的态矢量

这就是系统在 $\hat{Q}$ 表象中的“波函数”。

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

厄密共轭态矢量：

$$\psi^{+}(t)=\left(a_n^{*}(t),a_n^{*}(t),\cdots a_n^{*}(t),\cdots\right)$$

$$\psi^{+}(t)\psi(t)=\sum_n\left|a_n(t)\right|^2=\int\psi^{*}(x,t)\psi(x,t)dx$$

这个式子的运算是矩阵乘法，即行乘以列

这些方法和概念不难推广到连续谱和多自由度情形

有时直接称 $\psi(x,t)$ 是态矢量

$u_n(x)$ 是表象的基矢量或基底

$a_n(t)$ 是态矢量的分量或投影

算符的矩阵表示

坐标表象中算符表示为 $\hat{F}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$

算符作用式 $\boldsymbol{\varphi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t)}$ ，变换到Q表象中为

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

$$\varphi(x,t)=\sum_n b_n(t)u_n(x)$$

代入上面的方程得: $\sum_n b_n(t)u_n(x)=\sum_n a_n(t)\hat{F}u_n(x)$

左乘以 $u_m^*(x)$ 并积分:

$$b_m(t)=\sum_n a_n(t)\int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)dx$$

现在记 $$F_{mn}=\int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)dx$$

于是 $$b_m(t)=\sum_n F_{mn}a_n(t)$$

也可以写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

简写为 $\varphi(\mathbf{t})=\mathbf{F}\psi(\mathbf{t})$

在离散表象中算符用（方）矩阵代表

算符的厄米性在矩阵形式中的表现：

$$F_{mn}^{*}=\int u_m(x)[\hat{F}u_n(x)]^{*}dx=\int u_n^{*}(x)[\hat{F}u_m(x)]dx=F_{nm}$$

即： $\boxed{\mathrm{F}^{+}=\mathrm{F}}$

恒等算符（或称为单位算符）：

$$\hat{I}\psi=\psi,\quad \forall\,\psi$$

其在任何离散表象中的矩阵都是单位矩阵，即是

$$\mathrm{I}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

表象变换

仍以一维情形为例。

设我们再取另一个与算符 $\hat{Q}$ 函数独立的算符 $\hat{R}$，

求出它的本征值集 $\{r_n\}$ 和本征 函数系 $\{v_n(x)\}$，

我们就构造了 $\hat{R}$ 表象。

原来的基底 $\{u_n(x)\}$ 也可以用新的基底 $\{v_n(x)\}$ 来展开，

$$u_n = \sum_m v_m S_{mn},$$

$$S_{mn} = (v_m, u_n)$$

u_1

$(v_1 \cdots u_m)S$

如果一个态ψ在$\hat{Q}$表象中的矩阵元是$\{a_n\}$，

在$\hat{R}$表象中的矩阵元是$\{a_n'\}$，那么

$$\psi=\sum_{n} a_{n} u_{n}=\sum_{m,n} S_{mn} a_{n} v_{m}=\sum_{m} a_{m}' v_{m},$$

$$a_{m}'=\sum_{n} S_{mn} a_{n},$$

把$\{a_n\}$和$\{a_n'\}$都排成矩阵，就有

$$\psi'=S\psi,\quad S\equiv\left(S_{mn}\right)$$

注意，基底的变换和矩阵元的变换用的是互相转置的矩阵。

矩阵 $S=(S_{mn})$ 应该满足什么条件？

考虑到量子力学里的基本可观察量是态矢量的内积，

我们应该要求在表象变换下内积保持不变。

设态 ψ 和态 ϕ 在 $\hat{Q}$ 表象中的矩阵元分别是 $\{a_n\}$ 和 $\{b_n\}$，在 $\hat{R}$ 表象中的矩阵元分别是 $\{a_n'\}$ 和 $\{b_n'\}$，那么

$$(\varphi,\psi)=\sum_{n} b_n^* a_n = \sum_{l} b_l'^* a_l' = \sum_{lmn} S_{lm}^* b_m^* S_{ln} a_n ,$$

$$\sum_{l} S_{lm}^* S_{ln} = \delta_{mn}$$

矩阵 S 的厄米共轭矩阵 S^+ 满足

$$\left(S^+\right)_{mn} = S_{nm}^*, \qquad 于是\ \ S^+S = SS^+ = I$$

$$S^{\dagger}=S^{-1}.$$

满足这个条件的矩阵称为幺正矩阵

$$\boxed{\text{表象变换是幺正变换}}$$

在表象变换下，一个算符所对应的矩阵的变换是

$$\boxed{\mathrm{F}'=\mathrm{SFS}^{+}=\mathrm{SFS}^{-1}}$$

幺正变换不改变任何量子力学方程，即，如果

$$\phi=F\psi,$$

那么也有

$$\phi'=S\phi=SF\psi=SFS^{-1}S\psi=F'\psi'.$$

幺正变换不改变态矢量的内积，

因而算符的本征值、力学量的几率分布和平均值等等都保持不变。

幺正变换完全不改变量子力学理论的结构和理论对实验观察的预言。

量子力学理论的幺正不变性，即量子力学理论的表象无关性

幺正变换不变性是量子力学的最根本的不变性

量子力学的矩阵形式

离散表象中的量子力学诸方程

坐标表象与离散表象的关系和对比如下表

	坐标表象	离散表象
态	波函数 $\Psi(x,t)$ 复共轭波函数 $\Psi^*(x,t)$	列矢量 $\Psi(t)$ 行矢量 $\Psi^+(t)$
算符	$\hat{F}\left(x,-i\hbar\partial_x\right)$	矩阵 $F=(F_{mn})$
算符作用于态	$\phi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t)$	（矩阵乘法） $\Phi(t)=F\Psi(t)$
态的标积	$\int\phi^*(x)\psi(x)dx$	（矩阵乘法） $\Phi^+\Psi$

(1) 态的归一：$\Psi^{+}\Psi=1$, 两态正交：$\Phi^{+}\Psi=0$

(2) 力学量的平均值（若 Ψ 已归一）：$\overline{F}=\Psi^{+}F\Psi$

(3) 本征方程：$F\psi=\lambda\psi,$

(4) 含时间的薛定鄂方程：$i\hbar\frac{d\psi}{dt}=H\psi(t)$

乘法均理解为矩阵（包括列、行矢量）乘法

离散表象中的本征方程的解法

设

$$\psi=\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad F=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

本征方程：
$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

简写为
$$\left(F-\lambda I\right)\psi = 0$$

这是一个齐次线性方程组，它有非零解的充要条件是：

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

或简记为 $\left|\mathbf{F}-\boldsymbol{\lambda}\mathbf{I}\right|=0,$ 即久期方程。

如果$\hat{\mathrm{F}}$是n×n矩阵，则它是关于λ的n次代数方程

根据“代数基本定理”， 在复数域内，n次代数方程一定有n个根，这些根就是本征值。k 重根算 k 个根

矩阵 $\hat{F}$ 的厄米性保证了久期方程的根都是实数

把这些本征值记为 $\{\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n\}$，再代回方程，假设没有重根

$$\begin{pmatrix} F_{11}-\lambda_i & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda_i & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}=0, \quad (i=1,2\cdots n)$$

就可以对各个本征值求出 $\{a_1,a_2,\cdots,a_n\}$,

但有一个整体的常数因子未定，再利用归一化条件把它定出，就完全得到了归一化的本征矢量

例子：矩阵 $F = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 的“对角化”

归一化的本征态矢量是：

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$$

现在我们把 ψ_1, ψ_2 排成一个方矩阵，

$$U = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

它的厄米共轭是： $$U^{+} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$U^{+}U = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I$$

满足条件 $U^+U = I$

的矩阵U称为“幺正(unitary)矩阵”。此外，

$$\mathrm{U^+FU} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

矩阵U把算符（矩阵）F对角化了，对角元素正是它的本征值。这个运算也称为F的幺正变换。

设已经求出了属于本征值 $\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n\}$（没有重根）

的归一化本征矢量分别为 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n\}$，

现在把它们排成一个矩阵（注意每一个 ψ 都是 n 个分量的列矢量）

$$S = \big((\psi_1), (\psi_2), \cdots, (\psi_n)\big),$$

它的 Hermitian 共轭矩阵是（注意每一个 $\psi^\dagger$ 都是 n 个分量的行矢量）

$$S^\dagger = \begin{pmatrix} (\psi_1^\dagger) \\ (\psi_2^\dagger) \\ \vdots \\ (\psi_n^\dagger) \end{pmatrix}.$$

首先我们发现 $$S^{\dagger}S=\begin{pmatrix}(\psi_1^{\dagger})\\(\psi_2^{\dagger})\\\vdots\\(\psi_n^{\dagger})\end{pmatrix}\big((\psi_1),(\psi_2),\cdots,(\psi_n)\big)$$

$$=\begin{pmatrix}\psi_1^{\dagger}\psi_1 & \psi_1^{\dagger}\psi_2 & \cdots & \psi_1^{\dagger}\psi_n\\ \psi_2^{\dagger}\psi_1 & \psi_2^{\dagger}\psi_2 & \cdots & \psi_2^{\dagger}\psi_n\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_n^{\dagger}\psi_1 & \psi_n^{\dagger}\psi_2 & \cdots & \psi_n^{\dagger}\psi_n\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & 1 & \cdots & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots & 1\end{pmatrix},$$

正是 $\{\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n\}$ 的正交归一关系，所以 S 是幺正矩阵。

对F做幺正变换：

$$S^{\dagger}FS=\begin{pmatrix}(\psi_1^{\dagger})\\(\psi_2^{\dagger})\\\vdots\\(\psi_n^{\dagger})\end{pmatrix}(F)\big((\psi_1),(\psi_2),\cdots,(\psi_n)\big)$$

$$=\begin{pmatrix}(\psi_1^{\dagger})\\(\psi_2^{\dagger})\\\vdots\\(\psi_n^{\dagger})\end{pmatrix}\big(\lambda_1(\psi_1),\lambda_2(\psi_2),\cdots,\lambda_n(\psi_n)\big)$$

$$
=\begin{pmatrix}
\lambda_1\psi_1^\dagger\psi_1 & \lambda_2\psi_1^\dagger\psi_2 & \cdots & \lambda_n\psi_1^\dagger\psi_n \\
\lambda_1\psi_2^\dagger\psi_1 & \lambda_2\psi_2^\dagger\psi_2 & \cdots & \lambda_n\psi_2^\dagger\psi_n \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
\lambda_1\psi_n^\dagger\psi_1 & \lambda_2\psi_n^\dagger\psi_2 & \cdots & \lambda_n\psi_n^\dagger\psi_n
\end{pmatrix}
$$

$$
=\begin{pmatrix}
\lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\
0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & \lambda_n
\end{pmatrix},
$$

这个幺正变换正好把矩阵 F **对角化**了，对角元素就是它的本征值。求解本征方程的问题又被称为算符（矩阵）的**对角化问题**，

找到了从矩阵的一般表象（不是对角矩阵）到
它自身的表象（是对角矩阵）的那个幺正变换

求算符本征值问题归结为寻找一个幺正变换把F从某个的表象变换到其自身表象，使F的矩阵表示对角化

练习：幺正变换不改变矩阵*F*的迹

Dirac符号

不同的量子力学表象所表达的物理内容是完全相同的，但是在表面上看来，不同表象中的量子力学方程的形式却可能很不一样。为了避免不同表象带来的形式上的差异，Dirac引进了一种与表象无关的符号体系，被称为Dirac符号

量子体系的状态用态矢量代表。态矢量有

左矢(bra) $\langle \,|$

右矢(ket) $|\, \rangle$

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^{\dagger}, \quad |\psi\rangle = \langle\psi|^{\dagger}$$

可以把†（Hermitian共轭）看成一种“形式运算”，即转置加复共轭

两个态的标积 ：

$$\langle \varphi | \psi \rangle$$ 是一个数

满足关系

$$\langle \varphi | \psi \rangle^* = \langle \varphi | \psi \rangle^+ = \langle \psi | \varphi \rangle$$ 互为共轭复数

假定（注意$\langle \psi | \psi \rangle$一定是实数）

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0,$$

其中=号只对$|\psi\rangle = 0$成立.

态的归一是 $$\langle \psi | \psi \rangle = 1,$$

两态正交是 $$\langle \phi | \psi \rangle = 0.$$

算符（例如 F ）对右矢的作用直接写为 $F|\psi\rangle$，

结果还是个右矢

算符 F 也可以作用于左矢，写为 $\langle\psi|F$，

结果还是一个左矢

$$|\phi\rangle\langle\psi| \quad \text{是一个算符}$$

任何算符F都有它的Hermitian共轭算符，记为 $F^{\dagger}$，

定义为 $\left(\langle\varphi|F|\psi\rangle\right)^{+} = \langle\psi|F^{\dagger}|\varphi\rangle, \quad \text{for } \forall\, |\psi\rangle, |\varphi\rangle$

如果

$$F|\psi\rangle = |\phi\rangle,$$

那么

$$\langle\psi|F^{\dagger} = \langle\phi|$$

算符乘积的 Hermitian 共轭满足等式

$$(FG)^{\dagger} = G^{\dagger}F^{\dagger}$$

如果算符 F 有性质

$$\boxed{F = F^{\dagger}}$$

它就称为自 Hermitian 共轭算符，或简称为 **Hermitian 算符**。

对于Hermitian算符有关系：

$$\left(\langle\varphi|F|\psi\rangle\right)^{+}=\langle\psi|F|\varphi\rangle$$

$\langle\psi|F|\psi\rangle$ 是实数

算符的本征方程是 $$F|\psi_{\lambda}\rangle=\lambda|\psi_{\lambda}\rangle.$$

或者写成左矢量的形式

$$\langle\psi_{\lambda}|F=\langle\psi_{\lambda}|\lambda,$$

力学量（算符）的平均值

$$\overline{F}=\langle\psi|F|\psi\rangle \qquad |\psi\rangle \text{ 已经归一}$$

$$\overline{F} = \frac{\langle\psi|F|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad |\psi\rangle \text{没有归一}$$

基矢量集 $\{|n\rangle, n=1,2,\cdots\}$的正交归一性可表为 ：

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad (m,n=1,2,\cdots)$$

完备性可表为

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = I, \text{（}I\text{是单位算符）}$$

上式中的某一项

$$P_n = |n\rangle\langle n|$$

称为属于态$|n\rangle$的**投影算符**。它的主要性质是

$$P_n^2 = P_n, \quad \sum_n P_n = I.$$

对于连续谱，狄拉克态矢的正交归一表示为

$$\langle \lambda_1 | \lambda_2 \rangle = \delta(\lambda_1 - \lambda_2)$$

比如坐标算符x的本征方程为：

$x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0)$ ，狄拉克符号表示：$x|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$

练习：验证 $\langle x_1 | x_2 \rangle = \delta(x_1 - x_2)$

完备性算符在坐标表象中的表现：

$$\begin{aligned}\langle x_1 | x_2 \rangle &= \sum_n \langle x_1 | n \rangle \langle n | x_2 \rangle \\ &= \sum_n \psi_n(x_1)\psi_n^*(x_2) \\ &= \delta(x_1 - x_2)\end{aligned}$$

这正是本征函数ψ_n完备性的必要条件

态矢量$|\psi\rangle$在表象$\{|n\rangle\}$中的分解是

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \qquad c_n = \langle n|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum |n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

算符F在表象$\{|n\rangle\}$中的矩阵元是

$$F_{mn} = \langle m|F|n\rangle$$

而算符F本身可以写为

$$F = \sum_{m,n} |m\rangle\langle m|F|n\rangle\langle n| = \sum_{m,n} F_{mn} |m\rangle\langle n|$$

所以，如果取 F 自己的表象，则有

$$F = \sum_n f_n |n\rangle\langle n|$$

其中 $\{ f_n (n = 1, 2, \cdots)\}$ 是 F 的本征值，

$\{|n\rangle \ (n = 1, 2, \cdots)\}$ 是对应的本征态。

态矢量在具体表象中的表示

在F表象中（基矢量$|\mathrm{k}\rangle$）, 任何一个态矢量$|\psi\rangle$可以用基矢量$|\mathrm{k}\rangle$展开：

$$\boxed{|\psi\rangle=\sum_k a_k\,|k\rangle}$$

利用基矢量的正交归一性，

$$\boxed{a_k=\langle k|\psi\rangle}$$

代表$|\psi\rangle$在基矢量$|k\rangle$上的“投影”。

$\{a_k\} = \{\langle k|\psi\rangle\}$是态$|\psi\rangle$在$F$表象中的表示。

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k\|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle|k\rangle$$

在连续谱时，完备性关系表示为：

$$\int dx|x\rangle\langle x| = I,$$

$$\int dp|p\rangle\langle p| = I$$

在具体的表象下，态矢量的标积为：

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k||\psi\rangle = \sum_k a_k |k\rangle,$$

$$|\varphi\rangle = \sum_j |j\rangle\langle j||\varphi\rangle = \sum_j b_j |j\rangle$$

$$\Rightarrow$$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_{j,k} b_j^* a_k \langle j|k\rangle$$

$$= \sum_{j,k} b_j^* a_k \delta_{jk}$$

$$= \sum_k b_k^* a_k$$

$$= \begin{pmatrix} b_1^*, & b_2^*, & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

算符在具体表象下的表示

算符代表着对态的一种运算：

$$|\varphi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle$$

在F表象中，

$$\begin{aligned}\langle k|\varphi\rangle &= \langle k|\hat{L}|\psi\rangle \\ &= \sum_j \langle k|\hat{L}|j\rangle\langle j|\psi\rangle\end{aligned}$$

即

$$b_k = \sum_j L_{kj} a_j$$

其中 $L_{kj} = \langle k|\hat{L}|j\rangle$ 为F表象的矩阵表示