量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电信息学院　王智勇

第四章：表象与矩阵力学

量子力学的三种表述：

Solved

第一种表述： Schrödinger 的波动力学

第二种表述： Heisenberg 的矩阵力学

更为普遍的表述：

就是 R. P. Feynman 发展起来的“路径积分表述方法”

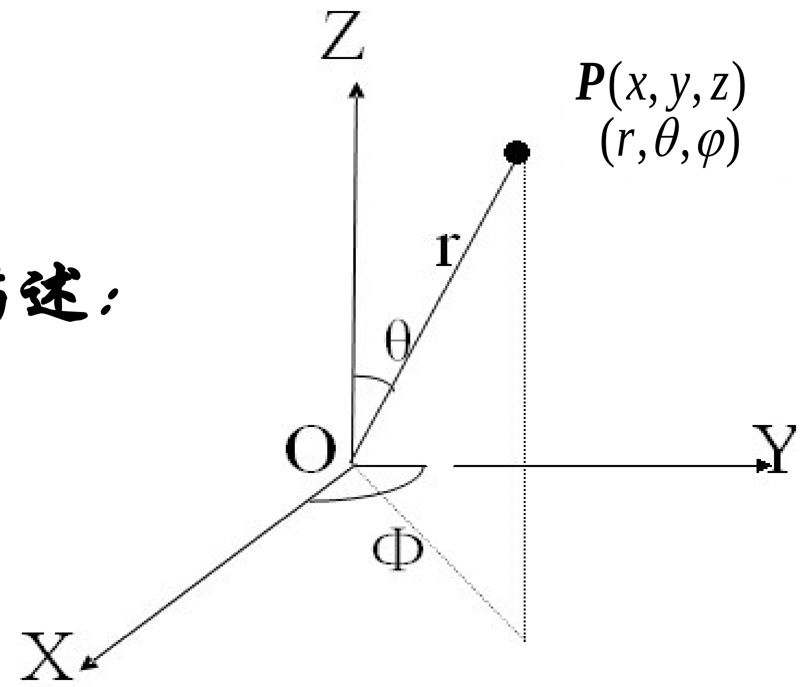
第一讲：态的表象

类比

几何空间一矢量可以有多种描述：

直角坐标基矢：$\{\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z\}$

球坐标基矢：$\{\boldsymbol{e}_r, \boldsymbol{e}_\theta, \boldsymbol{e}_\varphi\}$



$$\boldsymbol{P} = \sum_i^3 a_i \boldsymbol{e}_i = a_x \boldsymbol{e}_x + a_y \boldsymbol{e}_y + a_z \boldsymbol{e}_z$$

$$= \sum_n^3 a_n \boldsymbol{e}_n = a_r \boldsymbol{e}_r + a_\theta \boldsymbol{e}_\theta + a_\varphi \boldsymbol{e}_\varphi$$

针对不同问题，选取不同的坐标系，可以简化问题的处理过程！

前面我们学习的波函数、力学量算符和薛定谔方程等都是以**位置**为自变量的，

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}$$

$$\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{A} = f(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r},t)]\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

它们能不能采用其他力学量的基矢作基底呢？

量子力学就象几何学一样，可以在不同的基底上进行表述，称为表象理论

定义：量子力学中选取一组基矢作基底，就称选取一种表象

常用的表象（基矢）

- 位置表象
- 动量表象
- 能量表象
- 角动量表象
- 粒子数表象

以力学量算符的本征态集合作为基矢集合

1. 动量表象中的波函数

$\psi(\boldsymbol{r},t)$ 位置表象中的波函数，

$c(\boldsymbol{p},t)$ 动量表象中的波函数。

$$\psi(\boldsymbol{r},t) \Leftrightarrow c(\boldsymbol{p},t)$$

傅里叶变换

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int c(\boldsymbol{p},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \quad c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi_{\boldsymbol{p}}^{*}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

展开操作

投影操作

变换因子：$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=\dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp(\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})$

是动量算符本征函数

同一态函数可在多个表象中进行描述

$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ —— 测得力学量 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 为$\boldsymbol{r}$的概率

$|c(\boldsymbol{p},t)|^2$ —— 测得力学量 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 为$\boldsymbol{p}$的概率

••• —— •••

关系：$c(\boldsymbol{p},t)$ 是 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在动量表象中的投影（系数）

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int c(\boldsymbol{p},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p},\ c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

如何求其他表象中的波函数？

以力学量算符 $\hat{Q}$ 的本征态集合作为基矢集合时的描述，称为$\boldsymbol{Q}$表象下的描述

2. 任意表象下的波函数的具体形式

设$a(q,t)$是任一表象Q中的波函数，则

$|a(q,t)|^2$ 表示测得力学量 $\hat{Q}$ 为q的概率

动量表象

连续

本征函数系：$\{\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int c(\boldsymbol{p},t)\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

$$c(\boldsymbol{p},t)=\int \psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

Q表象

连续

本征函数系：$\{u_q(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int a(q,t)u_q(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q$$

$$a(q,t)=\int u_q^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

为简单起见：$a(q,t)=\int u_q^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=a_q(t)$

$\hat{Q}$ 具有分立的本征谱： $\{u_1(\boldsymbol{r}), u_2(\boldsymbol{r}) \ldots, u_n(\boldsymbol{r}), \ldots\}$

$$\int u_n^*(\boldsymbol{r}) u_m(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta_{nm}$$

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\boldsymbol{r})$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}, t) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

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

即：只要知道 $\hat{Q}$ 的本征函数系，就能写出 Q 表象中波函数的具体形式。

改写成矩阵形式：

基矢

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r})=(a_1(t),a_2(t),\ldots,a_N(t))=\begin{pmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\ \vdots\\a_N(t)\end{pmatrix}$$

展开系数(坐标)

$$\xrightarrow{\text{类比}}\boldsymbol{r}=\sum_i r_i\boldsymbol{e}_i=(r_1,r_2,r_3)=\begin{pmatrix}r_1\\r_2\\r_3\end{pmatrix}$$

$\hat{Q}$ 的本征谱含有连续部分：$\{u_n(\boldsymbol{r}), u_q(\boldsymbol{r})\}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n a_n(t) u_n(\boldsymbol{r}) + \int a_q(t) u_q(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}q$$

$$a_n(t) = \int u_n^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r},t) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$a_q(t) = \int u_q^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r},t) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$\sum_n a_n^*(t) a_n(t) + \int a_q^*(t) a_q(t) \mathrm{d}q = 1$$

改写成矩阵形式：

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r})+\int a(q,t)u_q(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q$$

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

量子态的
函数形式

Q表象下展开
的系数矩阵

量子态的
矩阵形式

$$\psi(\mathbf{r},t) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \\ a_q(t) \end{pmatrix} = \psi$$

$\psi(\mathbf{r},t)$ 称为坐标表象中的状态波函数

$c(\mathbf{p},t)$ 称为动量表象中的状态波函数

ψ Q表象下的状态波函数（矩阵表示）

归一化公式的矩阵形式

共轭矩阵＝转置+复共轭

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

有：

$$\psi^\dagger\psi=\begin{pmatrix}a_1^*(t) & a_2^*(t) & \cdots & a_n^*(t) & \cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1(t)\\a_2(t)\\\vdots\\a_n(t)\\\vdots\end{pmatrix}=\sum_i a_i^*(t)a_i(t)=1$$

$$\psi^\dagger\psi=\sum_i a_i^*(t)a_i(t)=1$$

3. 实例

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_p t-px)]$$

例1. 求平面波在动量表象中的具体形式

$$c(p,t)=\int\psi_p^*(x)\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$\psi(x,t)=\psi_{p'}(x)\exp(-\mathrm{i}E_{p'}t/\hbar)$$

$$\psi_{p'}(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'x)$$

$$=\int\psi_p^*(x)\psi_{p'}(x)\exp(-\mathrm{i}E_{p'}t/\hbar)\mathrm{d}x$$

$$=\exp(-\mathrm{i}E_{p'}t/\hbar)\int\psi_p^*(x)\psi_{p'}(x)\mathrm{d}x$$

$$=\delta(p-p')\exp(-\mathrm{i}E_{p'}t/\hbar)$$

$$=c(p)\exp(-\mathrm{i}E_{p'}t/\hbar)$$

$$c(p)=\delta(p-p')$$

动量算符的本征函数

在自身表象中是δ函数

例2. 粒子处于如下波函数描写的能量基态（$n=1$）时：

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \qquad (0<x<a)$$

求态函数在能量和动量表象中的具体表示形式。

解：(1) 能量表象：

能量本征函数 $$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x=\sum_n a_n\psi_n(x)$$

$$a_n=\int\psi_n^*(x)\psi_1(x)\mathrm{d}x=\delta_{1n}$$

能量算符的本征函数在自身表象中也取δ函数形式。

具体地看

ψ_1态 $$a_n = \int \psi_n^*(x)\psi_1(x)\mathrm{d}x = \delta_{1n}$$

ψ_m态 $$a_n = \int \psi_n^*(x)\psi_m(x)\mathrm{d}x = \delta_{mn}$$

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \psi_m = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

第m行

一般结论：力学量算符的本征函数在自身表象中是δ函数。

(2) 动量表象：

动量本征函数 $$\psi_p(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px)$$

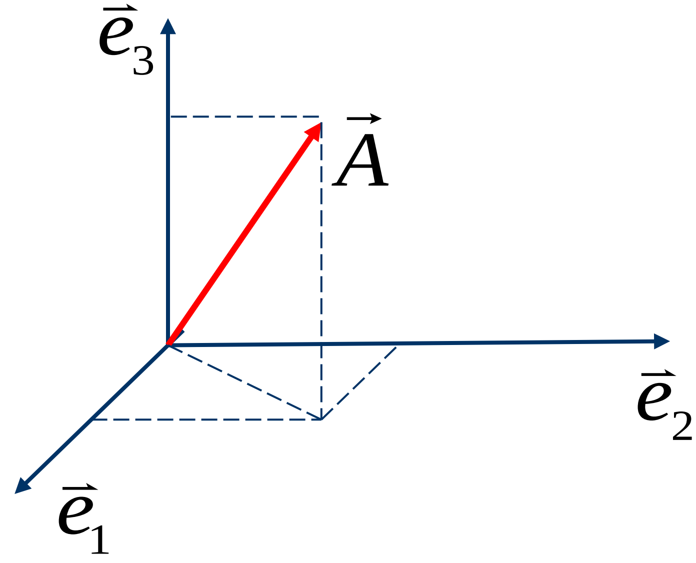
$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x=\int_0^a c(p)\psi_p(x)\mathrm{d}p$$

$$c(p)=\int\psi_p^*(x)\psi_1(x)\mathrm{d}x$$

$$c(p)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px)\sin\frac{\pi}{a}x\mathrm{d}x$$

$$=\sqrt{\frac{a\pi}{\hbar}}\frac{1+\exp(\mathrm{i}pa/\hbar)}{\pi^2-p^2a^2/\hbar^2}$$

4. Hilbert空间



考察三维矢量空间

基矢构成完备集： $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$

正交归一条件： $\vec{e}_n \cdot \vec{e}_m = \delta_{nm}$

任一矢量都可以通过基矢展开（投影）：

$$\vec{A} = \sum_{i=1}^{3} a_i \vec{e}_i = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3 \Longleftrightarrow \vec{A} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

矢量与展开系数所构成的坐标矩阵有对应关系

考察量子力学的态空间

本征函数构成完备集：$\{u_1, u_2, \ldots, u_n\}$

正交归一化条件：$(u_m,\ u_n) = \delta_{mn}$

任一态函数都可以在这个完备集上展开：

$$\Psi = \sum_n a_n(t)u_n = a_1(t)u_1 + a_2(t)u_2 + \ldots + a_n(t)u_n \Longleftrightarrow \Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

态函数与展开系数所构成的坐标矩阵有对应关系

矢量空间与态空间的对应

	矢量空间	量子力学态空间
维度	3	N
完备集	基矢集$\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$	本征函数集$\{u_1, u_2, \ldots, u_N\}$
正交归一	$\vec{e}_m \cdot \vec{e}_n = \delta_{mn}, \ (m, n = 1, 2, 3)$	$(u_m, u_n) = \delta_{mn}, \ (m, n = 1, 2, \ldots, N)$
完备性	$\vec{P} = \sum_{i=1}^{3} A_i \vec{e}_i$	$\Psi = \sum_{n=1}^{N} a_n(t) u_n$
投影系数	$A_i = \vec{e}_i \cdot \vec{P}$	$a_n(t) = (u_n, \psi)$
矩阵表示	$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix}$	$\Psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$
归一化	对于单位矢量有 $\boldsymbol{P}^{\dagger} \boldsymbol{P} = 1$	$\boxed{\Psi^{\dagger} \Psi = 1}$

结　论

1．选定一个特定力学量Q表象，就相当于在矢量空间选定一种**坐标系**，力学量算符$\hat{Q}$的正交归一完备本征函数系$\{u_n\}$构成这个坐标系的基矢基底。

2．任意态函数ψ就相当于矢量空间的一个矢量，在Q 基底上的**展开系数矩阵**称为ψ在Q表象中的表示

3．选取不同力学量表象，相当于选定不同**坐标系**

4. 力学量算符的本征函数系，张开成一个定义了内积的完备矢量空间，称为Hilbert空间。波函数相当于Hilbert空间的一个矢量，称为态矢量，可用该空间的任一组完备基上的展开**系数矩阵**来表示(更严格的论述，是基于状态矢量的Dirac符号表示，后面将会讲到)

作业：已知空间转子处于如下状态

$$\Psi=\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi)+\frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)$$

试问：（1）Ψ是否是 L^2 的本征态？

（2）Ψ是否是 L_z 的本征态？

（3）求 L^2 的平均值；

（4）在 Ψ 态中分别测量 L^2 和 L_z 时得到的可能值及其相应的几率。

解：

(1)
$$\hat{L}^2\Psi=\hat{L}^2\left(\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi)+\frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right)$$
$$=\frac{1}{3}\left(1(1+1)\hbar^2Y_{11}\right)+\frac{2}{3}\left(2(2+1)\hbar^2Y_{21}\right)$$
$$=2\hbar^2\left(\frac{1}{3}Y_{11}+2Y_{21}\right)\qquad\neq\lambda\Psi$$

Ψ 没有确定的 L^2 的本征值，故 Ψ 不是 L^2 的本征态。

(2) $$\hat{L}_z\Psi = \hat{L}_z\left(\frac{1}{3}Y_{11}(\vartheta,\varphi)+\frac{2}{3}Y_{21}(\vartheta,\varphi)\right)$$

$$=\frac{1}{3}\hbar Y_{11}+\frac{2}{3}\hbar Y_{21}$$

$$=\hbar\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)=\hbar\Psi$$

Ψ是 L_z 的本征态，本征值为 $\hbar$。

(3) 求 L^2 的平均值

方法 I $$\overline{F}=\int\psi^*(x)\hat{F}\psi(x)dx$$ （ψ 已归一化）

验证归一化： $$1=c^2\int\psi^*\psi d\Omega=c^2\int\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)^*\left(\frac{1}{3}Y_{11}+\frac{2}{3}Y_{21}\right)d\Omega$$

$$=c^2\int\left(\frac{1}{9}Y_{11}*Y_{11}+\frac{4}{9}Y_{21}*Y_{21}+\frac{2}{9}Y_{11}*Y_{21}+\frac{2}{9}Y_{21}*Y_{11}\right)d\Omega$$

$$=c^2\left(\frac{1}{9}+\frac{4}{9}\right)=\frac{5}{9}c^2 \quad\Rightarrow\quad c=\frac{3}{\sqrt{5}}$$

归一化波函数

$$\Psi = c\left(\frac{1}{3}Y_{11} + \frac{2}{3}Y_{21}\right) = \frac{3}{\sqrt{5}}\left(\frac{1}{3}Y_{11} + \frac{2}{3}Y_{21}\right) = \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})$$

$$\overline{L^2} = \int \Psi^* \hat{L}^2 \Psi d\Omega = \int \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})^* \hat{L}^2 \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})d\Omega$$

$$= \frac{1}{5}\int (Y_{11} + 2Y_{21})^* (2\hbar^2 Y_{11} + 6\hbar^2 2Y_{21})d\Omega = \frac{1}{5}\int \left(2\hbar^2 |Y_{11}|^2 + 24\hbar^2 |Y_{21}|^2\right)d\Omega$$

$$= \frac{1}{5}[2\hbar^2 + 24\hbar^2] = \frac{26}{5}\hbar^2$$

方法 II

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{5}}(Y_{11} + 2Y_{21})$$

利用 $\overline{F} = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n$

$$\overline{L^2} = \left|\frac{1}{\sqrt{5}}\right|^2 2\hbar^2 + \left|\frac{2}{\sqrt{5}}\right|^2 6\hbar^2 = \frac{26}{5}\hbar^2$$

(4) 测量值

$$L^2 = \begin{cases} 2\hbar^2 \\ 6\hbar^2 \end{cases} \qquad \text{相应几率} \quad \begin{cases} 1/5 \\ 4/5 \end{cases}$$

$L_z = \hbar$ 几率 1

作业：

（1） 求坐标算符x的本征函数，及其本征函数在自身表象中的具体形式。

（2） 证明：一般力学量算符的本征函数在自身表象中都具有δ函数的形式。