电子科技大学
University of Electronic Science and Technology of China

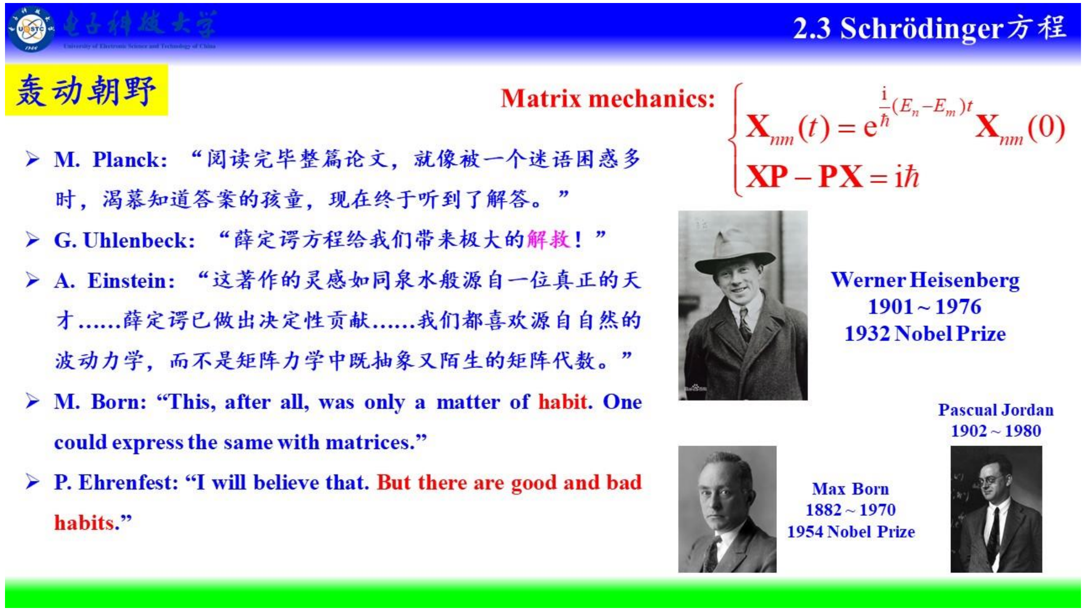
量子力学与统计物理

张希仁，孙启明

2021

光电科学与工程学院

整体结构

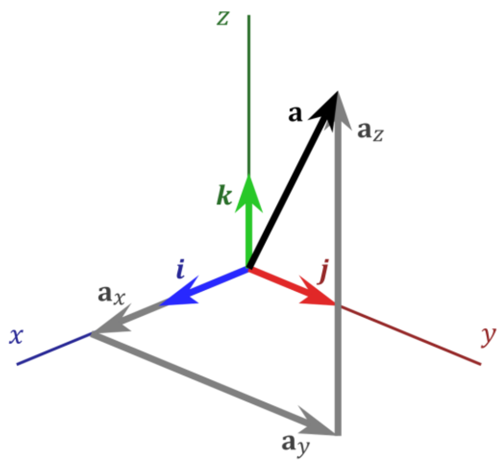


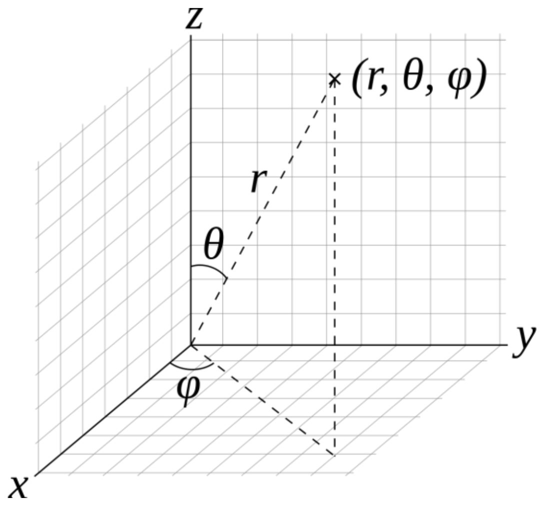
第四章 态和力学量的表象

● 态、算符、公式的矩阵表述

➢ 幺正变换、狄拉克符号简介

引入





$$\mathbf{A}=a_x\vec{i}+a_y\vec{j}+a_z\vec{k}$$
$$=\sum_{m=1}^{3}a_m\vec{e}_m$$
$$=[a_x,a_y,a_z]$$
$$=[a_r,a_\theta,a_\varphi]$$
$$=\sum_{n=1}^{3}a_n\vec{e}_n$$
$$=a_r\vec{e}_r+a_\theta\vec{e}_\theta+a_\varphi\vec{e}_\varphi=\mathbf{A}$$

回忆测量公设：表示力学量的厄密算符的本征函数系组成完备系，体系任一状态下的波函数Ψ可以展开为某一厄密算符的所有本征函数的线性叠加……

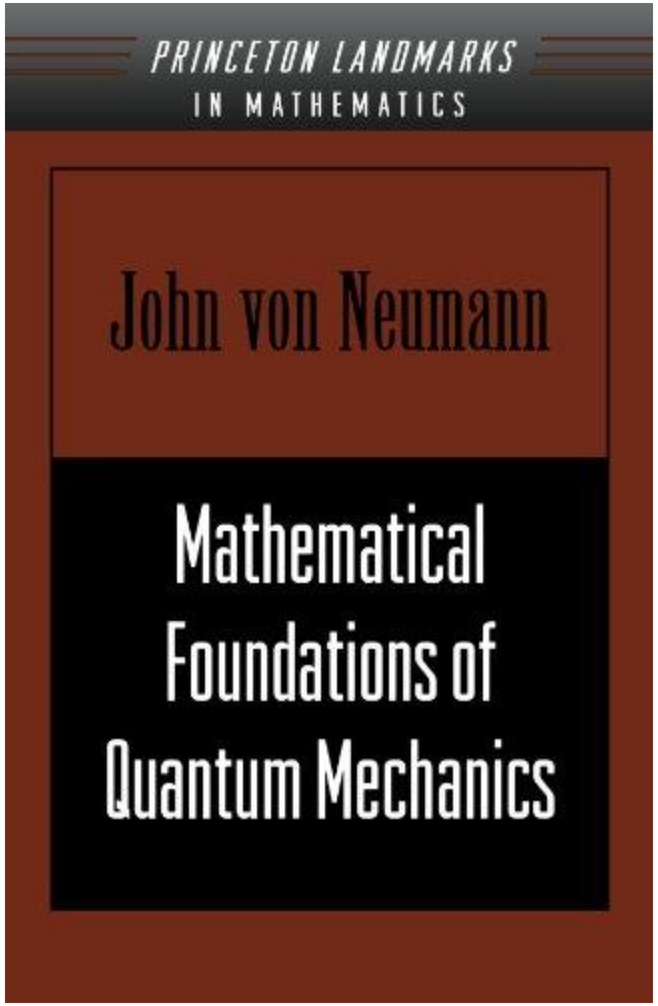
离散谱：
$$\begin{cases}\Psi=\sum_n c_n\psi_n\\ c_n=(\psi_n,\Psi)\end{cases}$$

连续谱：
$$\begin{cases}\Psi=\int_\infty c(\lambda)\psi_\lambda \mathrm{d}\lambda\\ c(\lambda)=(\psi_\lambda,\Psi)\end{cases}$$

Representation

- 在量子力学中，态和力学量的具体表示方式，称为表象。
- 某力学量算符$\hat{O}$的本征函数系$\{\psi_n\}$，可以看成是复Hilbert空间的一组正交归一完备的基矢，有$(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}$。

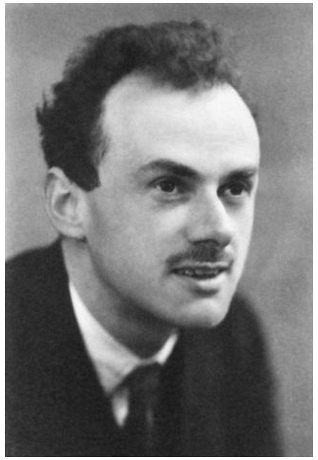
Hilbert space



David Hilbert
1862 ~ 1943

John von Neumann
1903 ~ 1957

Paul Dirac
1902 ~ 1984



天衣岂无缝，
匠心剪接成。
千古寸心事，
欧高黎嘉陈。

Hilbert空间对Euclid空间的推广：

- ➢ 维度；
- ➢ 数域；
- ➢ 函数基。

保留：

- ✓ 长度；
- ✓ 夹角；
- ✓ 极限。

Representation

- 在量子力学中，态和力学量的具体表示方式，称为表象。
- 某力学量算符$\hat{O}$的本征函数系$\{\psi_n\}$，可以看成是复Hilbert空间的一组正交归一完备的基矢，有$(\psi_m,\psi_n) = \delta_{mn}$。
- 按测量公设（隐含了态叠加原理），任意一个量子态Ψ，可以展开为$\{\psi_n\}$的线性叠加，因此Ψ可以看成是该Hilbert空间的一个矢量，也可称为态矢量，简称态矢。
- 把量子态Ψ按照$\hat{O}$的本征函数系$\{\psi_n\}$展开的表示方法，称为Ψ在力学量$\hat{O}$中的表象。

$$\begin{cases}\Psi = \sum_n c_n\psi_n \\ c_n = (\psi_n, \Psi)\end{cases}$$

$$\Psi = \begin{cases}\int_\infty c(\mathbf{p},t)\dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}^3\mathbf{p} \\ \int_\infty \Psi(\mathbf{r}',t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathrm{d}^3\mathbf{r}'\end{cases}$$

$c(\mathbf{p},t)$为Ψ在动量表象中的表示

$\Psi(\mathbf{r}',t)$为Ψ在坐标表象中的表示

波函数的矩阵表述

- 在某一力学量O的表象中，波函数如何表示？
- 设力学量算符$\hat{O}$具有离散谱，本征值为$\{O_n\}$，本征函数系$\{\psi_n\}$；
- 按测量公设，任意一个量子态Ψ，可以展开为$\{\psi_n\}$的线性叠加；
- $|c_n|^2$的意义：Ψ态下测量力学量$\hat{O}$得到O_n的概率；
- 将$\{c_n\}$写为列向量形式，该列向量即为Ψ在O表象中的表达式。

$$\mathbf{A} = a_x\vec{i} + a_y\vec{j} + a_z\vec{k} = [a_x, a_y, a_z]$$

$$\begin{cases} \Psi = \sum_n c_n \psi_n \\ c_n = (\psi_n, \Psi) \end{cases}$$

$$(\Psi, \Psi) = 1 \Rightarrow \sum_n |c_n|^2 = 1$$

$$\Psi = [\psi_1 \quad \psi_2 \quad \cdots \quad \psi_n \quad \cdots] \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix}$$

离散谱 vs 连续谱

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n + \int_\infty c(\lambda)\psi_\lambda \mathrm{d}\lambda$$

$$(\Psi, \Psi) = 1 \ \Rightarrow \ \sum_n |c_n|^2 + (c, c) = 1$$

注意，这里标积的积分变量是λ！

不仅无穷多，而且不可数！

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 & \psi_2 & \cdots & \psi_n & \cdots & \psi_\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \\ c_\lambda \end{bmatrix}$$

简便起见，后面我们局限于离散谱的讨论。

$$\Psi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix}$$

定义矩阵的共轭：

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^*$$

于是：

$$\Psi^\dagger = \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* & \cdots \end{bmatrix}$$

于是归一化表达式又可以写为：

$$\Psi^\dagger \Psi = 1$$

力学量算符的矩阵表述

$$\hat{O}\psi = \phi$$

- $\hat{O}$算符在U表象中如何表示该式？
- 写出U表象的基矢组$\{u_n\}$，将函数们展开；
- 投影一下（用u_m去做内积）；
- 写成矩阵形式，搞定。

$$\begin{cases} \psi = \sum_n a_n u_n \\ \phi = \sum_n b_n u_n \end{cases} \Rightarrow \sum_n b_n u_n = \hat{O}\sum_n a_n u_n$$

$$\left(u_m, \sum_n b_n u_n\right) = \left(u_m, \sum_n a_n \hat{O} u_n\right)$$

$$\sum_n b_n (u_m, u_n) = b_m = \sum_n a_n \left(u_m, \hat{O} u_n\right) \equiv \sum_n O_{mn} a_n$$

从线性代数的视角来审视：

- 算符 —— 一个线性变换，把一个矢量变为另一个矢量；
- 算符作用于波函数 —— 矢量被矩阵乘；
- 算符的矩阵表述 —— 算符是怎么改变每一个基矢的。

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

厄密算符与厄密矩阵的联系

$$O_{mn}=\left(u_m,\hat{O}u_n\right) \qquad O_{mn}^{*}=\left(u_m,\hat{O}u_n\right)^{*}=\left(\hat{O}u_n,u_m\right)=\left(u_n,\hat{O}u_m\right)=O_{nm}$$

$$\therefore\quad \mathbf{O}^{\dagger}=\mathbf{O}$$

- 定义厄密矩阵：转置+复共轭操作后不变的矩阵。
- 直接推论：表述力学量算符的矩阵都是厄密矩阵。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2+\mathrm{i} & 0 \\ 0 & -1 & -\mathrm{i} & 0 \\ 2-\mathrm{i} & \mathrm{i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} ✓ \qquad \begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -\mathrm{i} & 0 \\ -2 & \mathrm{i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} ✗ \qquad \begin{bmatrix} 0 & 0 & 2+\mathrm{i} & 0 \\ 0 & -\mathrm{i} & 0 & 0 \\ 2-\mathrm{i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} ✗$$

算符在自身表象的矩阵

- 算符Ô在U表象中表示为：$O_{mn}=\left(u_m,\hat{O}u_n\right)$
- 算符Ô在O表象中表示为：$O_{mn}=\left(\psi_m,\hat{O}\psi_n\right)=\left(\psi_m,\lambda_n\psi_n\right)=\lambda_n\left(\psi_m,\psi_n\right)=\lambda_n\delta_{mn}$

在别个屋头，别扭

$$\begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots & O_{1n} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ O_{n1} & \vdots & \vdots & O_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

在自己屋头，安逸

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \lambda_n & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

在第五、第六章中将看到，求解薛定谔方程的过程其实就是把哈密尔顿算符的矩阵对角化的过程。

量子力学公式的矩阵表述

$$\overline{O}=\left(\Psi,\hat{O}\Psi\right) \Leftrightarrow \overline{O}=\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \Leftrightarrow \overline{O}=\Psi^{\dagger}\mathbf{O}\Psi$$

$$\hat{O}\psi=\lambda\psi \Leftrightarrow \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} O_{11}-\lambda & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix}=0$$

- 求解久期方程可以得到本征值数组$\{\lambda_n\}$；
- 再将$\{\lambda_n\}$逐个代入矩阵，逐个求属于不同λ_n的本征矢。

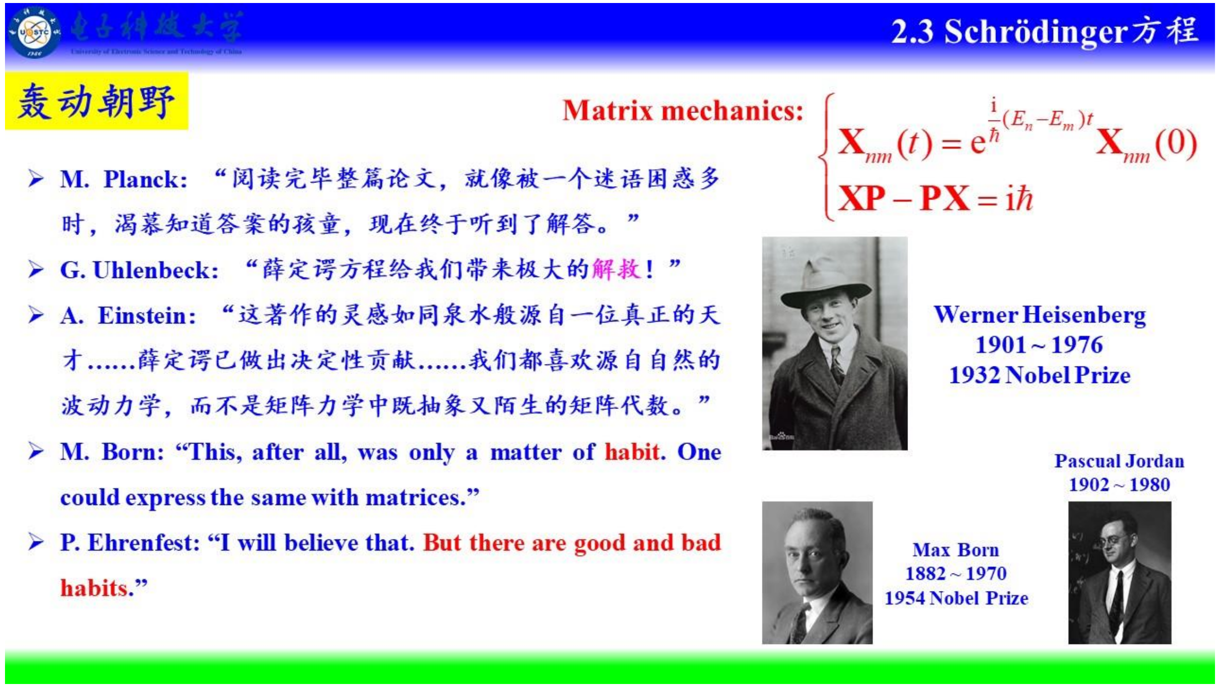
有非零解的充要条件：

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

量子力学公式的矩阵表述

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi \Leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

展开系数随时间的演化问题，将在第六章有探讨。



$$\begin{cases} \mathbf{XP}-\mathbf{PX}=\mathrm{i}\hbar \\ \mathbf{X}_{nm}(t)=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_n-E_m)t}\mathbf{X}_{nm}(0) \end{cases}$$

- 算符对易特性其实等价于矩阵乘法是否满足交换律；
- 上面第二个式子是第六章要学习的重点之一。

4.1节作业

- 周教材第116页习题4.1、4.5；
- 在动量表象中，写出坐标算符、动量算符、哈密顿算符、平均值公式、以及薛定谔方程的表述形式。