量子力学

Chapter1. 量子力学体系的态与力学量

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 10, 2023

目录

Stern-Gerlach 实验

我们现在正式开始**量子力学**课程的学习之旅.

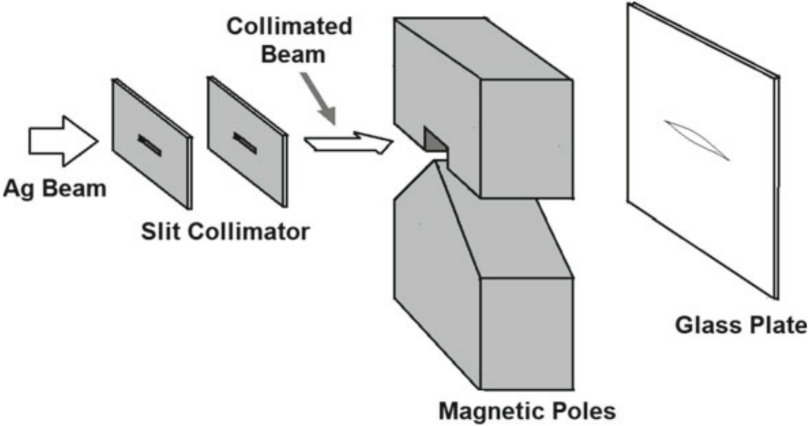
鉴于某些同学已经或多或少地开启了自学模式, 且主力参考书是

1. J. J. Sakurai *et al*, Modern quantum mechanics, 3e, CUP, 2021
2. J. S. Townsend, A modern approach to quantum mechanics, 2e, USIBOOKS, 2012

从节省时间成本和活跃学习气氛两方面考虑, 本次课程我们舍弃从分析电子双缝干涉现象出发的传统路线, 也从分析 Stern-Gerlach 实验开始我们的学习.

Stern-Gerlach 实验是量子物理发展史上的一个重大事件:

- 1922 年.
- 电中性粒子在非均匀磁场中的运动.
- 电子携带着一种内禀的角动量, 称为自旋.



Stern-Gerlach 实验:

一束中性银原子进入到非均匀磁场中运动方向发生偏折的现象.

按照经典电动力学，

- 一个电中性粒子若在外磁场中受力，它必然携带着非零的磁偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$:

$$\boldsymbol{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B})$$

- 银原子虽然是电中性粒子，但它由带正电的原子核与 47 个带负电的核外电子构成. 因为原子核很重，银原子的核磁矩在 SG 实验中的作用可以忽略不计.此外，基态情形下 46 个内层电子的总磁矩等于零. 所以，**基态银原子的磁矩来源于其价电子的磁矩.**
- 一个带电粒子具有磁矩，意味着它具有轨道角动量:

$$\mu = \frac{IA}{c} = \frac{1}{c}\left(\frac{q}{T}\right)\pi r^2 = \frac{q}{2c}\left(\frac{2\pi r}{T}\right)r = \frac{qvr}{2c} = \frac{qL}{2Mc}$$

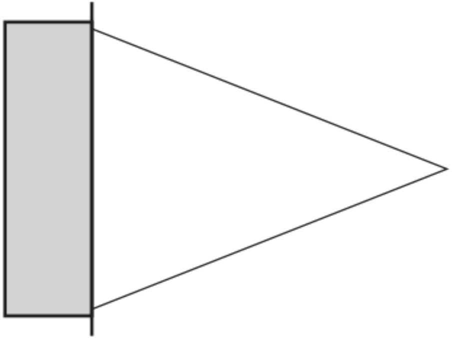
这里取了高斯单位制. 上式写成矢量形式，并把它推广到一般带电体，即为:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{gq}{2Mc}\boldsymbol{L}$$

在 Stern-Gerlach 实验中，$\boldsymbol{B} = B(z)\boldsymbol{e}_3$，

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{e}_3 \mu_3 \frac{\partial B(z)}{\partial z} = \boldsymbol{e}_3 \left[\frac{gq}{2Mc} \frac{\partial B(z)}{\partial z} \right] L_3$$

- 如果经典力学正确，$L_3 = |\boldsymbol{L}| \cos\theta$ 的取值是连续的（$0 \leqslant \theta \leqslant \pi$）. 预期观测屏上银原子的分布是带状连续分布：

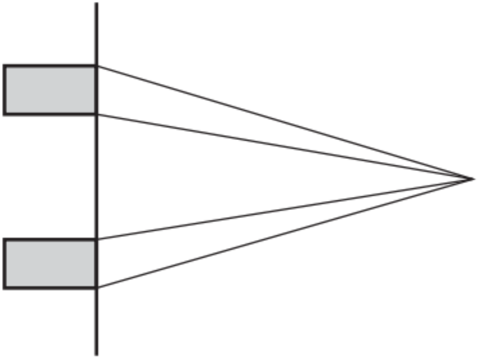


- 按照量子物理(例如 Bohr 创立的旧量子论)中的轨道角动量理论,

$$L_3 = 0, \ \pm \hbar, \ \pm 2\hbar, \ \cdots$$

预期观测屏上银原子的分布是奇数条线分布.

- Stern-Gerlach 实验的实际结果是:观测屏上银原子分布形成两条线.



Stern-Gerlach 实验使人们认识到:

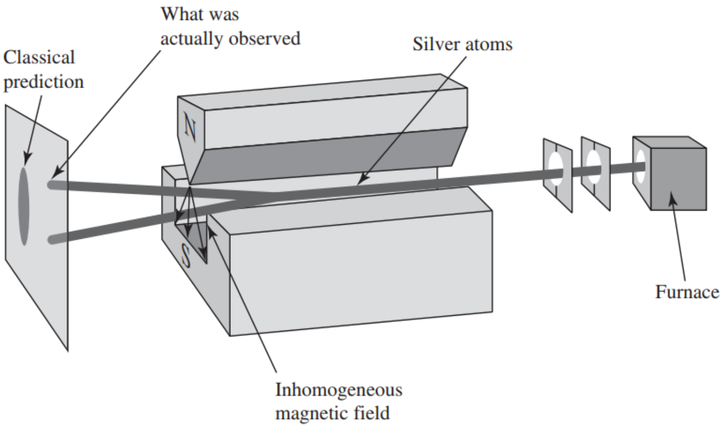
1. 电子除了携带着轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 之外, 还携带着一种内禀角动量 $\boldsymbol{S}$, 称之为电子的自旋角动量.
2. 电子自旋角动量最本质的属性在于它在任一方向上的投影只有两个可能的取值, 例如

$$S_3 = \pm\frac{\hbar}{2}$$

   因此, **不能把自旋误解为自转.** 自转角动量本质上仍然是轨道角动量, 它在任一方向上的投影有奇数个可能取值.
3. 电子自旋磁矩与自旋角动量的关系是:

$$\boldsymbol{\mu}_S = \frac{q}{Mc}\boldsymbol{S}$$

   相当于 g 因子 $g = 2$.
4. 电子的总角动量 $\boldsymbol{J}$ 是其轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 与自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 的矢量和, 它的取值也是量子化的.



$\mathcal{Q}$:

考虑 Stern-Gerlach 实验中的一个银原子. 当它最终落在观测屏上后, 实验表明其价电子或者处在 $S_3 = \hbar/2$ 的自旋态, 或者处在 $S_3 = -\hbar/2$ 的自旋态. **那么, 银原子在登陆观测屏之前其价电子处在什么自旋态?**

Stern-Gerlach 实验的启迪

为了方便分析此问题，首先做一些约定：

1. SG$\boldsymbol{n}$：非均匀磁场沿着单位矢量为

$$\boldsymbol{n} = \cos\theta \boldsymbol{e}_3 + \sin\theta\cos\phi \boldsymbol{e}_1 + \sin\theta\sin\phi \boldsymbol{e}_2$$

   的轴线方向的 Stern-Gerlach 装置.

2. $|\pm\boldsymbol{n}\rangle$：银原子中价电子自旋角动量在 $\boldsymbol{n}$ 轴方向的分量 $S_n = \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{S}$ 取值为 $\pm\hbar/2$ 的自旋态. 电子若处在 $|+\boldsymbol{n}\rangle$，它必定不会处在 $|-\boldsymbol{n}\rangle$. 反之亦然. 换言之，这两个自旋态是互斥的.

从 Stern-Gerlach 实验结果可知：当通过 SG$\boldsymbol{z}$ 对某特定电子的自旋态测量完成之后，即当某银原子落在了观测屏上之后，其价电子所处的自旋态及其概率分别为

$$\text{或者}\ |+\boldsymbol{z}\rangle\ (p_+ = 0.5); \qquad \text{或者}\ |-\boldsymbol{z}\rangle\ (p_- = 0.5)$$

这里约定观测屏上两条亮斑的强度相同.

我们现在尝试回答前面提出的问题：**银原子在登陆观测屏之前其价电子处在什么自旋态？**

一种朴素的观点认为：银原子通过 SGz 前后尚未登陆观测屏时，其价电子的自旋态应当是

$$|\Psi\rangle = p_{+}\,|+z\rangle + p_{-}\,|-z\rangle$$

倘若遵循这一观点，则我们不得不接受如下逻辑链：

- 电子自旋态的全体形成一个二维矢量空间 $\mathcal{H}_2$，$|\pm \boldsymbol{n}\rangle$ 形成了 $\mathcal{H}_2$ 的一组完备基矢量.
- 可以在 $\mathcal{H}_2$ 中引入任意两个自旋态 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 的内积 $\langle\psi|\varphi\rangle$ 或者 $\langle\varphi|\psi\rangle$，使得 $|\pm \boldsymbol{n}\rangle$ 成为彼此正交的单位基矢量：

$$\langle \pm \boldsymbol{n}|\pm \boldsymbol{z}\rangle = 1, \qquad \langle \pm \boldsymbol{n}|\mp \boldsymbol{n}\rangle = 0$$

$\langle \pm \boldsymbol{n}|\mp \boldsymbol{n}\rangle = 0$ 反映了电子自旋态 $|+\boldsymbol{n}\rangle$ 与 $|-\boldsymbol{n}\rangle$ 之间的互斥性.

- 求 $|\Psi\rangle$ 与基矢量 $|\pm z\rangle$ 的内积，可以把银原子价电子自旋角动量第三分量取值为 $S_3 = \pm\hbar/2$ 的概率分别表达为：

$$p_{\pm} = \langle \pm z|\Psi\rangle$$

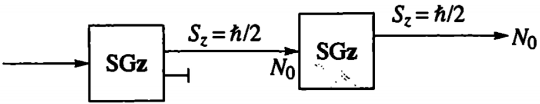
所以，这个朴素观点实际上把自旋态态矢量 $|\Psi\rangle$ 解释成了银原子在观测屏上的概率分布.

$\mathcal{Q}$:

1. 对态矢量$|\Psi\rangle$ 的这一质朴诠释是否能够经受住实验的检验呢?

让我们以 Stern-Gerlach 实验为依托考察几个思想实验，藉此窥探上面这个问题的正确答案.

考察第一个实验:



(a)

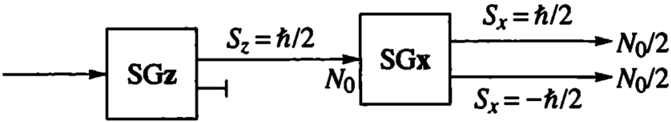
- 因为挡板的作用, 通过第一个 SGz 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
- 通过第二个 SGz 对此自旋态进行测量, 仍得到 $|+z\rangle$. 换言之, $|+z\rangle$ 中的确没有 $|-z\rangle$ 的成分.

1. 此实验的确证实了 $\mathcal{H}_2$ 空间中基矢量 $|+z\rangle$ 与 $|-z\rangle$ 之间的互斥性:

$$\langle \pm z | \mp z \rangle = 0, \qquad \rightsquigarrow \quad \langle \pm n | \mp n \rangle = 0$$

但该实验没有触及叠加态 $|\Psi\rangle = p_+ |+z\rangle + p_- |-z\rangle$表达式及其概率诠释是否合理的问题.

第二个实验:



(b)

- 因为挡板的作用，通过第一个 SGz 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
- 通过第二个 SGx 对此自旋态进行测量，以 0.5 的概率分别得到 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$. 换言之，$|+z\rangle$ 中同时包含着自旋态 $|+x\rangle$ 与 $|-x\rangle$ 的成分.
- 依照前面对态矢量的质朴见解，

$$|+z\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+x\rangle + |-x\rangle\Big]$$

但这里涌现出新问题:怎么表达 $|-z\rangle$ 呢?

1. 倘若以

$$|-z\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+x\rangle + |-x\rangle\Big]$$

表达存在上挡板情形下的实验结果，则 $|-z\rangle = |+z\rangle$. 这个推论无法与正交性条件

$$\langle +z|-z\rangle = 0$$

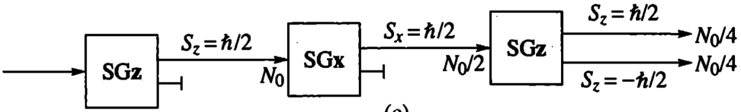
相容.

2. 欲保证正交条件 $\langle +z|-z\rangle = 0$，可以尝试取

$$|-z\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+x\rangle - |-x\rangle\Big]$$

倘若如此，怎么理解此分解式右端第二项 $|-x\rangle$ 前的系数 $p'_- = -1/2$ 呢？ 接受 p'_- 取负数还能把 $|-z\rangle$ 诠释为银原子在检测屏上的分布概率吗？

第三个实验:



(c)

- 进入到第二个 SGx 的银原子处在 $|+z\rangle$, 其中不含 $|-z\rangle$ 的成分. 但因为挡板的作用, 从 SGx 出射的银原子处在自旋态 $|+x\rangle$.

- 此银原子进入第三个 SGz 时处在自旋态 $|+x\rangle$. 但它从第三个 SGz 出射之后, 或者以 0.5 的概率处在新的自旋态 $|+z\rangle$, 或者以 0.5 的概率处在 $|-z\rangle$. 所以,

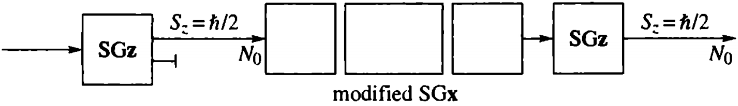
$$|+x\rangle=\frac{1}{2}\Big[\,|+z\rangle+|-z\rangle\Big]$$

- 现在的问题是设法用 $|\pm z\rangle$ 组合出 $|-x\rangle$. 计及 $\langle+x|-x\rangle=0$, 我们猜测:

$$|-x\rangle=\frac{1}{2}\Big[\,|+z\rangle-|-z\rangle\Big]$$

但叠加态的这一表达明显与态矢量的质朴概率诠释相悖.

第四个实验:



- 因为挡板的作用,通过第一个 SGz 制备的银原子自旋态是 $|+z\rangle$.
- 处在 $|+z\rangle$ 的银原子进入到第二个修正版的 mSGx 中[1]. 银原子束在修正版的 mSGx 内部虽然也会分解成两束,但在从此 mSGx 出射时会合二为一,使银原子仍处在进入时的自旋态,即 $|+z\rangle$.

- 所以,当使用第三个 SGz 对银原子的 S_3 进行测量时,将确定地得到测量值 $S_3=\hbar/2$,即银原子处在自旋态 $|+z\rangle$.

[1]修正版的 SG 装置是 Feynman 首先设想的,详见 The Feynman Lectures on Physics, Vol3, Chapter 5.

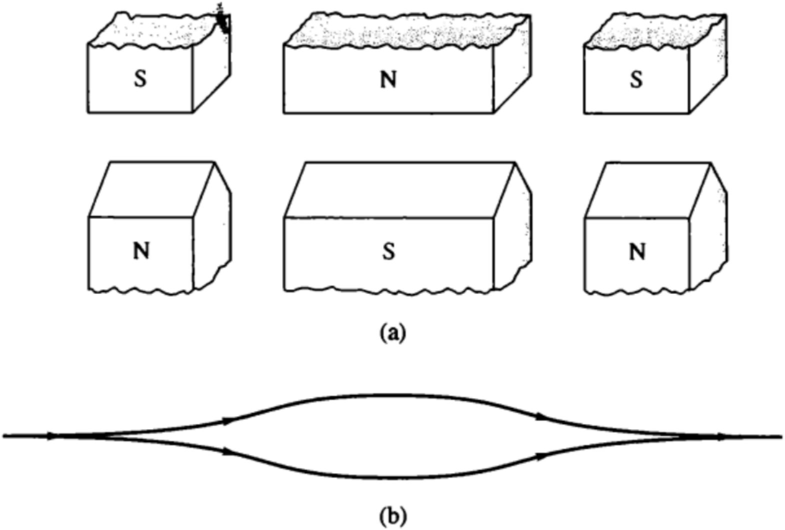


Figure 1.4 (a) The three magnets of a modified Stern–Gerlach device. (b) The paths that a spin-up and spin-down particle would follow in traversing the device.

- 表面上看，前面的猜想确实可以解释这个实验结果. 用第一个 SGz 制备的处在自旋态 $|+z\rangle$ 的银原子进入到修正版的 SGx 装置后，将以 0.5 的相同概率分解为 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$:

$$|+z\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+x\rangle + |-x\rangle\Big]$$

- 因为 mSGx 无挡板，上述 $|+x\rangle$ 和 $|-x\rangle$ 均顺利通过 mSGx，并进入到第三个 SGz 中. 按照之前的猜想，

$$|+x\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+z\rangle + |-z\rangle\Big], \qquad |-x\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+z\rangle - |-z\rangle\Big]$$

- 因为第三个 SGz 无挡板，银原子从此装置出射后在观测屏上的概率分布预期为:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{2}\Big[\,|+x\rangle + |-x\rangle\Big] = \frac{1}{2}\,|+z\rangle$$

  这个结果在定性上似乎符合实验，但那个红色的前置因子 $\frac{1}{2}$ 该做何解?

顿悟 (Insight):

1. 须知负概率是无意义的. 鉴于态矢量

$$|\Psi\rangle = c_+ \,|+\boldsymbol{n}\rangle + c_- \,|-\boldsymbol{n}\rangle$$

中叠加系数 $c_\pm$ 的取值不限于非负实数[2], 我们实际上不能逻辑自洽地把态矢量 $|\Psi\rangle$ 诠释为银原子在检测屏上的分布概率.

量子力学的解决方案:

- 电子自旋态的全体形成定义了内积的二维线性空间 $\mathcal{H}_2$ 的观念是合理的. 一般情形下电子自旋态态矢量的确可以表为 $\mathcal{H}_2$ 中基矢量的线性叠加:

$$|\Psi\rangle = c_+ \,|+\boldsymbol{n}\rangle + c_- \,|-\boldsymbol{n}\rangle, \qquad c_\pm \in \mathbb{C}$$

但 $|\Psi\rangle$ 以及 $c_\pm$ 不是电子的分布概率.

---

[2] 为了保证 $\langle \pm\boldsymbol{n}|\mp\boldsymbol{n}\rangle = 0$, $c_\pm$ 的定义域实际上是整个复数域 $\mathbb{C}$.

- 量子力学建议把态矢量

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\boldsymbol{n}\rangle + c_- |-\boldsymbol{n}\rangle$$

称为银原子在观测屏上的概率幅 (amplitude)分布. $c_\pm = \langle \pm\boldsymbol{n}|\Psi\rangle$ 称为处在量子态 $|\Psi\rangle$ 下 (价) 电子自旋角动量 S_n 取值为 $\pm\hbar/2$ 的概率幅.

- 一般情形下, 任意两个不同的态矢量 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 之间的内积 $\langle\varphi|\psi\rangle$ 称为电子从 $|\psi\rangle$ 态跃迁到 $|\varphi\rangle$ 态的概率幅.

- 量子力学认为: 当银原子的价电子处在量子态

$$|\Psi\rangle = c_+ |+\boldsymbol{n}\rangle + c_- |-\boldsymbol{n}\rangle$$

则在观测屏上找到银原子的概率是

$$\Big\| |\Psi\rangle \Big\|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle$$

特别地, 在观测屏上找到价电子自旋角动量 S_n 取值 $\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$ 的银原子的概率分别是 $\|c_+\|^2$ 与 $\|c_-\|^2$.

- 叠加态的存在加上态矢量的概率幅诠释，正是量子力学对德布罗意预言并被电子衍射实验证实的实物粒子波动性的解读. 当电子处在叠加态

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$$

电子在观测屏上的分布概率不是态矢量 $|\Psi\rangle$ 本身，而是其模平方：

$$\begin{aligned}
\left\| |\Psi\rangle \right\|^2 &= \langle\Psi|\Psi\rangle \\
&= \Big[c_1^* \langle\phi_1| + c_2^* \langle\phi_2|\Big]\Big[c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle\Big] \\
&= \|c_1\|^2 \langle\phi_1|\phi_1\rangle + \|c_2\|^2 \langle\phi_2|\phi_2\rangle + c_1^* c_2 \langle\phi_1|\phi_2\rangle + c_1 c_2^* \langle\phi_2|\phi_1\rangle
\end{aligned}$$

概率分布最后两项是所谓“干涉”项，它们的存在恰好能说明电子衍射实验中显示出来的明暗相间干涉条纹. 所以，**电子的波动性正是概率幅的相加性.** 请注意：

$$P_\Psi \neq \|c_1\|^2 P_{\phi_1} + \|c_2\|^2 P_{\phi_2}$$

上式中我们使用 P_ξ 表示电子处在量子态 $|\xi\rangle$ 的概率.

量子态

在牛顿力学中，经典体系的状态由每一时刻体系的位置坐标与动量指定：

$$\left\{\boldsymbol{r}(t),\ \boldsymbol{p}(t)\right\}$$

与此不同，量子力学假设 (Postulate 1)：

1. 量子力学体系的状态由 Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 中的矢量 $|\Psi\rangle$ 描写.

- $\mathcal{H}$ 是复数域上定义了内积运算的线性矢量空间.
- $\mathcal{H}$ 可以是有限维的，也可以是无限维的. 无限维情形下，$\mathcal{H}$ 的基矢可以是离散化的，也可以是连续分布的.
- $|\Psi\rangle$ 称为体系的态矢量，它包含了关于体系所有可以知道的信息.
- 对于任一非零复数 c 而言，

$$|\Psi\rangle \sim c\,|\Psi\rangle$$

一言蔽之，只有态矢量 $|\Psi\rangle$ 的“方向”而不是其大小才有意义.

量子力学进一步假设 (Postulate 2):

1. 如果 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是体系的两个可能的量子态,则二者的任意复数线性组合

$$c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$$

也是体系的一个态矢量,也描写了体系的一个可能的量子态.

- 这个假设称为量子力学的态叠加原理. 它是量子力学中微观粒子波动性的主要表现方式,是量子测量、量子计算的基石.
- 态叠加原理意味着态矢量 $|\Psi\rangle$ 服从的方程必须是关于 $|\Psi\rangle$ 的线性方程,例如:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{\mathscr{O}}|\Psi\rangle$$

是一个与态叠加原理相容的线性方程. 但 $|\Psi\rangle$ 的非线性方程,例如

$$\frac{\partial}{\partial t}\sqrt{|\Psi\rangle} = \hat{\mathscr{O}}\sqrt{|\Psi\rangle}$$

明显与态叠加原理相冲突 (从而被量子力学剔除).

Hilberrt 空间中矢量的内积

如前述,$\mathcal{H}$ 空间是复数域 $\mathbb{C}$ 上的定义了内积的线性矢量空间. 两个矢量 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 之间的内积记为:

$$\langle\psi|\varphi\rangle \ \in \ \mathbb{C}$$

其满足的数学性质规定如下:

- 内积运算一般情形下不满足交换律,

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^* \qquad \rightsquigarrow \ \langle\varphi|\psi\rangle \neq \langle\psi|\varphi\rangle$$

- 倘若 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 的内积为零,$\langle\psi|\varphi\rangle = 0$, 则称此二矢量正交. 倘若 $|\psi\rangle$ 与 $\mathcal{H}$ 中所有的矢量正交,

$$\langle\psi|\varphi\rangle = 0, \qquad \forall\ |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$$

则有 $|\psi\rangle = 0$, 即 $|\psi\rangle$ 为零矢量[3].

[3]请注意零矢量不是 $|0\rangle$, 而是 0.

- 矢量 $|\psi\rangle$ 与自身的内积取值为非负的实数,
$$\langle\psi|\psi\rangle \geqslant 0$$
此式中的等号仅在 $|\psi\rangle = 0$ 这一特殊情形下才成立.
- $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ 称为矢量 $|\psi\rangle$ 的模.

1. 鉴于量子态空间中存在等价性 $|\psi\rangle \sim c|\psi\rangle$, 量子力学体系的态矢量原则上可以归一化:
$$|\Psi\rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}}\right]|\psi\rangle$$
虽然 $|\Psi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 等价[4], 但其模为 $\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle} = 1$.

习惯上把
$$\mathcal{N} := \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}}$$
称为态矢量 $|\psi\rangle$ 的归一化常数.

---

[4] 所以, Hilbert 空间中的零矢量不是量子力学体系的态矢量.

对偶的 Hilbert 空间

$\widetilde{\mathcal{H}}$:

对应于 $\mathcal{H}$ 中的任一矢量 $|\psi\rangle$, 存在着一个从 $\mathcal{H}$ 到复数域 $\mathbb{C}$ 的线性映射

$$\langle\psi| : \qquad |\varphi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle\psi|\varphi\rangle$$

这样的线性映射称为 Dirac 左矢, 其全体也在复数域上形成了一个线性矢量空间 $\widetilde{\mathcal{H}}$. 我们称其为 Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 的对偶空间.

- $\widetilde{\mathcal{H}}$ 与 $\mathcal{H}$ 是两个彼此独立的线性矢量空间.
- 虽然 $\mathcal{H}$ 是量子力学体系的态矢量空间, 但 $\widetilde{\mathcal{H}}$ 不是. 换言之, $\langle\Psi|$ 不是态矢量.
- $\widetilde{\mathcal{H}}$ 与 $\mathcal{H}$ 之间存在着对偶对应 (Dual Correspondence),

$$\begin{array}{ccc} \langle\Psi| & \overset{DC}{\longleftrightarrow} & |\Psi\rangle \\ c_1\langle\Psi| + c_2\langle\Phi| & \overset{DC}{\longleftrightarrow} & c_1^*|\Psi\rangle + c_2^*|\Phi\rangle \end{array}$$

对偶对应的标准数学术语称为“厄米共轭”(Hermitian Conjugate), 记作 †:

$$|\Psi\rangle^\dagger = \langle\Psi|, \qquad \langle\Psi|^\dagger = |\Psi\rangle, \qquad c^\dagger = c^*$$

一般情形下,

$$\boxed{(c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle)^\dagger = c_1^*\langle\Psi_1| + c_2^*\langle\Psi_2|}$$

1. 取 $c = \langle\Psi|\Phi\rangle$, 我们可以把厄米共轭的性质 $c^\dagger = c^*$ 重新表达为:

$$\Big[\langle\Psi|\Phi\rangle\Big]^\dagger = c^\dagger = c^* = \langle\Psi|\Phi\rangle^* = \langle\Phi|\Psi\rangle = \Big[|\Phi\rangle\Big]^\dagger\Big[\langle\Psi|\Big]^\dagger$$

亦即,

$$\boxed{(\mathscr{A}\mathscr{B})^\dagger = \mathscr{B}^\dagger\mathscr{A}^\dagger}$$

式中 $\mathscr{A} = \langle\Psi|$, $\mathscr{B} = |\Phi\rangle$.

推广上式,我们定义厄米共轭运算具有如下重要性质:

$$\boxed{(\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2\cdots\mathscr{A}_N)^\dagger=\mathscr{A}_N^\dagger\cdots\mathscr{A}_2^\dagger\mathscr{A}_1^\dagger}$$

式中的 $\mathscr{A}_i$ $(i=1,\ 2,\ \cdots,\ N)$ 可以是右矢,可以是左矢,也可以是由右矢的内积、外积[5]构造的左矢、右矢的乘积组合.

线性算符:

$\mathcal{H}$ 空间的矢量之间存在着一种映射,称为线性算符. 换言之,线性算符 $\hat{A}$ 是 $\mathcal{H}$ 上的一种操作,它作用于矢量 $|\Psi\rangle\in\mathcal{H}$ 上并将其转变为 $\mathcal{H}$ 中的另一矢量 $|\Phi\rangle$,

$$\hat{A}:\qquad |\Psi\rangle\quad\rightsquigarrow\ \hat{A}|\Psi\rangle=|\Phi\rangle$$

且具有性质:

$$\hat{A}\left(c_1|\Psi_1\rangle+c_2|\Psi_2\rangle\right)=c_1\left(\hat{A}|\Psi_1\rangle\right)+c_2\left(\hat{A}|\Psi_2\rangle\right)$$

[5]Dirac 右矢的外积是 $\mathcal{H}$ 或者 $\widetilde{\mathcal{H}}$ 上的算符,定义见下.

我们介绍一些常见的线性算符.

- 倘若线性算符 $\hat{I}$ 对于 $\mathcal{H}$ 中的任一右矢的作用满足规则,

  $$\hat{I}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$$

  则称$\hat{I}$是 $\mathcal{H}$ 中的单位算符.

- 倘若线性算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 与 $\hat{\mathscr{B}}$ 的作用规则分别是,

  $$\hat{\mathscr{A}}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle, \quad \hat{\mathscr{A}}|\Omega\rangle = |\Delta\rangle, \quad \hat{\mathscr{B}}|\Psi\rangle = |\Omega\rangle, \quad \hat{\mathscr{B}}|\Phi\rangle = |\Lambda\rangle$$

  则按下式定义乘积算符 $\hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}}$ 和 $\hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}}$:

  $$\hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}}|\Psi\rangle = |\Delta\rangle, \quad \hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}}|\Psi\rangle = |\Lambda\rangle$$

  一般情形下 $|\Delta\rangle \neq |\Lambda\rangle$. 因此, 算符的乘积一般不对易,[6]

  $$\hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}} \neq \hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}}$$

[6]即算符乘积一般不满足交换律.

算符的对易子:

算符乘积的不对易性诱导出了量子力学中算符对易子 $\left[\hat{\mathscr{A}}, \hat{\mathscr{B}}\right]$ 的概念，它常常形式化地定义为:

$$\left[\hat{\mathscr{A}}, \hat{\mathscr{B}}\right] = \hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}} - \hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}}$$

其确切定义是:

$$\left[\hat{\mathscr{A}}, \hat{\mathscr{B}}\right] |\Psi\rangle = \hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}}|\Psi\rangle - \hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}}|\Psi\rangle$$

式中出现的 $|\Psi\rangle$ 要求是 $\mathcal{H}$ 中的任意一个右矢.

- 倘若算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 与 $\hat{\mathscr{B}}$ 对易且二者的乘积等于单位算符,

$$\hat{\mathscr{A}}\hat{\mathscr{B}} = \hat{\mathscr{B}}\hat{\mathscr{A}} = \hat{I}$$

  则称 $\hat{\mathscr{A}}$ 与 $\hat{\mathscr{B}}$ 互为逆算符, 记作:

$$\hat{\mathscr{A}}^{-1} = \hat{\mathscr{B}}, \quad \hat{\mathscr{B}}^{-1} = \hat{\mathscr{A}}$$

- 量子力学中也出现了一些算符的函数. 例如在没有观测者介入的情形下, 量子态态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演化方式是:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

此处 $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符,

$$e^{-it\hat{H}/\hbar}$$

是 $\hat{H}$ 的函数. 我们要求线性算符的函数也是 $\mathcal{H}$ 中的线性算符. 为了满足这一要求, 算符的函数通常通过泰勒级数定义. 若普通函数 $F(\zeta)$ 在 $\zeta = 0$ 邻域内有泰勒展开,

$$F(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!}\zeta^n$$

则算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的函数算符 $\hat{F}(\hat{\mathscr{A}})$ 按下式定义:

$$\hat{F}(\hat{\mathscr{A}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{\mathscr{A}}^n, \qquad \rightsquigarrow \qquad \boxed{e^{-it\hat{H}/\hbar} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it/\hbar)^n}{n!}\hat{H}^n}$$

$\hat{A}$ 的厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$:

倘若 $\hat{A}$ 是 $\mathcal{H}$ 上具有性质

$$\hat{A}\,|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

的线性算符，则其厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 定义在对偶 Hilbert 空间 $\tilde{\mathcal{H}}$ 上且具有性质:

$$\langle\Psi|\,\hat{A}^\dagger = \langle\Phi|$$

即 $\hat{A}^\dagger$(向左) 作用于左矢 $\langle\Psi|$, 将其转变成了另一左矢 $\langle\Phi|$.

- 线性算符可以通过右矢的外积 $|i\rangle\langle j|$ 或者外积的线性组合实现，其一般形式为:

$$\boxed{\hat{A} = \sum_{ij} c_{ij}\,|i\rangle\langle j|}$$

取其厄米共轭, 有:

$$\hat{A}^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^*\Big[\,|i\rangle\langle j|\,\Big]^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^*\,(\langle j|)^\dagger\,(|i\rangle)^\dagger = \sum_{ij} c_{ij}^*\,|j\rangle\langle i|$$

显然, $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^\dagger$ 具有完全相同的数学结构.

1. 当把算符 $\hat{A}$ 表达为右矢外积的线性叠加,

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \left[\sum_{ij} c_{ij}|i\rangle\langle j|\right]|\Psi\rangle = \sum_{ij} c_{ij}|i\rangle\langle j|\Psi\rangle = \sum_i \left[\sum_j c_{ij}\langle j|\Psi\rangle\right]|i\rangle$$

显然, $\hat{A}|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$. 若令 $\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$, 我们有:

$$\langle\Phi| = \sum_i |i\rangle^\dagger \left[\sum_j c_{ij}\langle j|\Psi\rangle\right]^\dagger = \sum_i \langle i| \left[\sum_j c_{ij}^*\langle\Psi|j\rangle\right] = \sum_{ij} c_{ij}^*\langle\Psi|j\rangle\langle i|$$

不难看出:

$$\langle\Psi|\hat{A}^\dagger = \langle\Psi|\left[\sum_{ij} c_{ij}^*|j\rangle\langle i|\right] = \sum_{ij} c_{ij}^*\langle\Psi|j\rangle\langle i| = \langle\Phi|$$

2. 鉴于 $\hat{A}$ 与 $\hat{A}^\dagger$ 具有完全相同的数学结构,我们没有必要过分强调算符从属的 Hilbert 空间. 特别地,在矩阵元

$$\langle i|\hat{\mathscr{O}}|j\rangle$$

的计算中,不必刻意固守算符 $\hat{\mathscr{O}}$ 的作用方向.

事实上，厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 也可以等价地定义为：

$$\boxed{\langle\alpha|\hat{A}^\dagger|\beta\rangle := \langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle^*}$$

式中要求 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 是 $\mathcal{H}$ 中的任意两个右矢. 下面检验前后两个定义的一致性. 设

$$\hat{A}\,|\alpha\rangle = |\Psi\rangle$$

则按之前 $\hat{A}^\dagger$ 的定义，在 $\widetilde{\mathcal{H}}$ 中必然存在着左矢

$$\langle\Psi| = \langle\alpha|\,\hat{A}^\dagger$$

如此，内积 $\langle\beta|\Psi\rangle$ 的厄米性意味着：

$$\langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle = \langle\beta|\Psi\rangle = \langle\Psi|\beta\rangle^* = \langle\alpha|\hat{A}^\dagger|\beta\rangle^*$$

此式正是 $\hat{A}^\dagger$ 的后一种定义. 证毕. 计算矩阵元 $\langle\alpha|\hat{A}^\dagger|\beta\rangle$ 时，既可以把 $\hat{A}^\dagger$ 看作 $\widetilde{\mathcal{H}}$ 中的算符向左作用于 $\langle\alpha|$，也可以将其当作 $\mathcal{H}$ 中的算符向右作用于 $|\beta\rangle$. 当然，矩阵元 $\langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle$ 的计算也是类似的.

现在举例说明右矢内积、外积的差异. 考虑某个 2 维 $\mathcal{H}$ 空间中的两个右矢 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$,

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, \qquad |b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- $\widetilde{\mathcal{H}}$ 中与其对偶的左矢分别为:

$$\langle a| = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & -i \end{bmatrix}, \qquad \langle b| = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & -1 \end{bmatrix}$$

- 右矢之间的内积分别为:

$$\langle a|b\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \begin{bmatrix} 1 & -i \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}(1+i)$$

与

$$\langle b|a\rangle = \frac{1}{2}(1-i), \quad \langle a|a\rangle = \langle b|b\rangle = 1$$

不同右矢之间的内积取复数且满足厄米性 $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$, 但同一右矢与自身的内积均为正实数.

- 右矢之间的外积均为 2×2 矩阵. 外积 $|a\rangle\langle b|$ 的具体形式计算如下:

$$|a\rangle\langle b| = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ i & -i \end{bmatrix}$$

同理有:

$$|b\rangle\langle a| = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -i \\ -1 & i \end{bmatrix}, \quad |a\rangle\langle a| = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{bmatrix},$$

$$|b\rangle\langle b| = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

我们看到:

$$\Big[|a\rangle\langle b|\Big]^{\dagger} = |b\rangle\langle a|, \quad \Big[|a\rangle\langle a|\Big]^{\dagger} = |a\rangle\langle a|, \quad \Big[|b\rangle\langle b|\Big]^{\dagger} = |b\rangle\langle b|.$$

$\mathcal{H}$ 空间中同一右矢与自身的外积, 形成了一类满足特殊性质的算符 $\hat{X}$, $\hat{X} = \hat{X}^{\dagger}$.

厄米算符：

倘若线性算符 $\hat{X}$ 具有性质，

$$\hat{X} = \hat{X}^\dagger$$

或者等价地，对于 $\mathcal{H}$ 中的任意两个右矢 $|\Psi\rangle$ 和 $|\Phi\rangle$，矩阵元等式

$$\langle\Psi|\hat{X}|\Phi\rangle = \langle\Phi|\hat{X}|\Psi\rangle^*$$

均成立，则称 $\hat{X}$ 为厄米算符.

1. 厄米算符对应的矩阵是厄米矩阵，其对角矩阵元均为实数：
$$\langle\Psi|\hat{X}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{X}|\Psi\rangle^*$$

2. 厄米算符的构造不唯一，例如：
$$\hat{X}_1 = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{X}_2 = \frac{1}{2}\Big[|\alpha\rangle\langle\beta| + |\beta\rangle\langle\alpha|\Big],$$
$$\hat{X}_3 = \frac{1}{2i}\Big[|\alpha\rangle\langle\beta| - |\beta\rangle\langle\alpha|\Big].$$

算符的本征值与本征矢量：

线性算符的一般作用特点是 $\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$, $|\Phi\rangle \neq C|\Psi\rangle$.

倘若 $\mathcal{H}$ 中存在着某些特殊的右矢 $|a_i\rangle$ $(i = 1,\ 2,\ \cdots,\ N)$ 使得：

$$\boxed{\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle}$$

则称此式为线性算符 $\hat{A}$ 的本征值方程，其中的复数 a_i 称为 $\hat{A}$ 的本征值，右矢 $|a_i\rangle$ 称为 $\hat{A}$ 属于本征值 a_i 的本征矢量.

1. $\hat{A}$ 的本征值的全体称为 $\hat{A}$ 的本征值谱.
2. 倘若 a_i 与所属的本征矢量 $|a_i\rangle$ 形成一一对应，则称 a_i 非简并.
3. 倘若属于 a_i 的本征矢量不唯一 (其数目 $f \geqslant 2$),

$$\hat{A}|a_{i\alpha}\rangle = a_i|a_{i\alpha}\rangle; \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, f$$

   则称 a_i 是简并的，其简并度为 $D(a_i) = f$.

现在考察厄米算符的本征值与本征矢量的性质.

线性算符 $\hat{A}$ 属于本征值 a_i 和 a_j 的本征值方程分别为:

$$\hat{A}\left|a_{i\alpha}\right\rangle = a_i\left|a_{i\alpha}\right\rangle, \qquad \hat{A}\left|a_{j\beta}\right\rangle = a_j\left|a_{j\beta}\right\rangle$$

前者与 $\left|a_{j\beta}\right\rangle$ 的内积给出,

$$\left\langle a_{j\beta}\middle|\hat{A}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = a_i\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle$$

后者与 $\left|a_{i\alpha}\right\rangle$ 的内积则给出 $\left\langle a_{i\alpha}\middle|\hat{A}\middle|a_{j\beta}\right\rangle = a_j\left\langle a_{i\alpha}\middle|a_{j\beta}\right\rangle$. 求其复共轭, 有:

$$\left\langle a_{j\beta}\middle|\hat{A}^{\dagger}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = \left\langle a_{i\alpha}\middle|\hat{A}\middle|a_{j\beta}\right\rangle^* = \left[a_j\left\langle a_{i\alpha}\middle|a_{j\beta}\right\rangle\right]^* = a_j^*\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle$$

如果 $\hat{A}$ 是厄米算符, $\hat{A}^{\dagger} = \hat{A}$, 上式可改写为:

$$\left\langle a_{j\beta}\middle|\hat{A}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = a_j^*\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle$$

比较本页的两个深蓝色方程, 我们看到:

$$\boxed{(a_i - a_j^*)\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = 0}$$

上式有一个特例：

$$(a_i - a_i^*)\langle a_{i\alpha}|a_{i\alpha}\rangle = 0$$

约定 $|a_{i\alpha}\rangle$ 是 $\mathcal{H}$ 中的任一非零矢量，$\langle a_{i\alpha}|a_{i\alpha}\rangle > 0$. 如此，上式的成立意味着：$a_i = a_i^*$. 亦即：

- 厄米算符的本征值均为实数.

我们进而可以把前面那个公式重新表为：

$$\boxed{(a_i - a_j)\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = 0}$$

由此知，倘若 $a_i \neq a_j$，则必有 $\left\langle a_{j\beta}\middle|a_{i\alpha}\right\rangle = 0$. 换言之，

- 厄米算符属于不同本征值的本征矢量彼此正交.

$\mathcal{Q}$: $\boxed{\langle a_{i\beta}|a_{i\alpha}\rangle = ?}$

算符本征值简并的解除:

算符 $\hat{A}$ 的本征值存在简并,

$$\hat{A}\left|a_{i\alpha}\right\rangle = a_i\left|a_{i\alpha}\right\rangle, \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, f$$

意味着至少存在一个新的、与 $\hat{A}$ 对易的线性算符 $\hat{B}$,

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0$$

使得 $\left|a_{i\alpha}\right\rangle$ 变成 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的共同本征右矢:

$$\hat{A}\left|a_{i\alpha}\right\rangle = a_i\left|a_{i\alpha}\right\rangle, \quad \hat{B}\left|a_{i\alpha}\right\rangle = b_\alpha\left|a_{i\alpha}\right\rangle$$

换言之,虽然本征矢量 $\left|a_{i\alpha}\right\rangle$ 与本征值 a_i 没有形成一一对应,但它与本征值集合 $\{a_i,\ b_\alpha\}$ 形成了一一对应. 简并解除.

- 倘若 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 均为厄米算符,则必有:

$$\left\langle a_{i\alpha}\middle|a_{j\beta}\right\rangle = c_{i\alpha}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}$$

通常可通过本征右矢的归一化把所有的非零常数 $c_{i\alpha}$ 均取为 1.

现在,我们介绍量子力学的第三条基本假设 (Postulate 3):

1. 量子力学体系的力学量由态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性厄米算符表示. 对于有资格表示体系力学量的厄米算符而言,其本征矢量的全体形成 $\mathcal{H}$ 的一组完备基. 在任一量子态下测量此力学量,总是以一定的概率得到对应厄米算符的某一个本征值.

- 力学量算符本征矢量的全体形成态矢量空间的一组完备基.

$$\hat{\mathscr{A}} = \hat{\mathscr{A}}^\dagger, \qquad \hat{\mathscr{A}}\,|a_i\rangle = a_i\,|a_i\rangle, \qquad |\Psi\rangle = \sum_i c_i\,|a_i\rangle$$

值得注意的是,数学上厄米算符的定义仅仅是:$\hat{\mathscr{A}} = \hat{\mathscr{A}}^\dagger$. 因此,在量子力学中我们不能无条件地把厄米算符等同于力学量算符. 仅仅用厄米性条件

$$\hat{\mathscr{A}} = \hat{\mathscr{A}}^\dagger$$

不足以界定力学量算符,必须把本征矢量的存在与完备性添加到力学量算符的定义中.

- 倘若在态矢量空间中找到了某个满足厄米性条件

$$\hat{\mathscr{B}} = \hat{\mathscr{B}}^{\dagger}$$

的线性厄米算符 $\hat{\mathscr{B}}$，但发现 $\hat{\mathscr{B}}$ 不存在完备的本征矢量集合，则 $\hat{\mathscr{B}}$ 不是量子力学意义下的力学量算符，它不表示任何力学量，无法对它进行任何物理测量.

- 假设量子力学体系处在归一化的叠加态：

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle, \qquad \langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_i |c_i|^2 = 1$$

对力学量 $\mathscr{A}$ 的测量将导致量子态的坍塌，态矢量 $|\Psi\rangle$ 随机地以概率 $|c_i|^2$ 跃迁到算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征态 $|a_i\rangle$ 上，

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \quad \xrightarrow{\quad |c_i|^2 \quad} \quad |a_i\rangle$$

换言之，在 $|\Psi\rangle$ 态下对体系力学量 $\mathscr{A}$ 的测量一般不会有确定的测量值，而是以概率 $|c_i|^2$ 测得 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征值 a_i.

约定力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的各个本征矢量 $|a_i\rangle$ 均已经归一化，则本征矢量之间的内积满足正交归一条件：

$$\langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}$$

借助此式，我们看到

$$\langle a_i|\Psi\rangle = \sum_j c_j \langle a_i|a_j\rangle = \sum_j c_j\delta_{ij} = c_i$$

态矢量 $|\Psi\rangle$ 按 $\hat{\mathscr{A}}$ 本征矢量集合的展开式又可等价地表为：

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i|a_i\rangle = \sum_i \langle a_i|\Psi\rangle|a_i\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle = \left[\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\right]|\Psi\rangle$$

鉴于 $|\Psi\rangle$ 的任意性，上式意味着：

$$\sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

此式称为力学量算符本征矢量系的完备性公式，它提供了单位算符 $\hat{I}$ 一个显示的表达式，因而是量子力学中极有用的算符恒等式之一.

投影算符

考虑某量子力学体系，设其力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征值方程为：

$$\hat{\mathscr{A}}\,|a_i\rangle = a_i\,|a_i\rangle$$

体系所处的任一量子态 $|\Psi\rangle$ 均可表达为 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征态矢量集合的线性叠加：

$$|\Psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle$$

如前述，在 $|\Psi\rangle$ 态下对力学量 $\mathscr{A}$ 的测量过程，就是态矢量 $|\Psi\rangle$ 以概率 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$ 坍塌到 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征态 $|a_i\rangle$ 的随机跃迁，

$$|\Psi\rangle \quad \xrightarrow{\quad |\langle a_i|\Psi\rangle|^2 \quad} \quad |a_i\rangle$$

这一随机过程在数学上可以描写成是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一个投影:

$$\hat{\Lambda}_i: \quad |\Psi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad |a_i\rangle \approx \hat{\Lambda}_i\,|\Psi\rangle$$

$\hat{\Lambda}_i$ 称为算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 本征态 $|a_i\rangle$ 的投影算符，其显示表达式为：

$$\hat{\Lambda}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$$

不难验证，

$$\hat{\Lambda}_i |\Psi\rangle = |a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle = c_i |a_i\rangle$$

式中出现的系数 $c_i = \langle a_i|\Psi\rangle$ 可以诠释为随机跃迁 $|\Psi\rangle \to |a_i\rangle$ 发生的概率幅.[7] 按照 Postulate 1，$|a_i\rangle$ 与 $\hat{\Lambda}_i |\Psi\rangle$ 在物理上是完全等价的.

投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 具有如下性质：

- $\hat{\Lambda}_i$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性厄米算符，

$$\hat{\Lambda}_i = \hat{\Lambda}_i^{\dagger}$$

- $\hat{\Lambda}_i$ 与自身的乘积仍是 $\hat{\Lambda}_i$，

$$\hat{\Lambda}_i^2 = \hat{\Lambda}_i$$

  这条性质虽然看上去有些平凡，但它却是投影算符的特征属性 (非常重要).

[7] 跃迁 $|\Psi\rangle \to |a_i\rangle$ 发生的概率是概率幅的模平方，即 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$.

设投影算符 $\hat{\Lambda}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$ 的本征值方程为，

$$\hat{\Lambda}_i |\omega\rangle = \omega |\omega\rangle$$

则性质 $\hat{\Lambda}_i^2 = \hat{\Lambda}_i$ 意味着：

$$\omega |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i^2 |\omega\rangle = \hat{\Lambda}_i \Big[\hat{\Lambda}_i |\omega\rangle\Big] = \omega^2 |\omega\rangle$$

亦即，

$$(\omega - \omega^2) |\omega\rangle = 0$$

1. 投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 有、且仅有两个本征值，分别为 $\omega_1 = 1$ 与 $\omega_2 = 0$.
2. 本征值 $\omega_1 = 1$ 不简并，$\hat{\Lambda}_i$ 属于 ω_1 的本征矢量是：

$$|\omega_1\rangle = |a_i\rangle$$

3. 本征值 $\omega_2 = 0$ 可以是简并的，$\hat{\Lambda}_i$ 属于 ω_2 的本征矢量是：

$$|\omega_2\rangle = |a_j\rangle, \quad j \neq i$$

4. 计及 $\{|a\rangle_i\}$ 的完备性，我们断言：$\hat{\Lambda}_i$ 是力学量算符.

$\mathscr{Q}$：既然 $\{|a_i\rangle\}$ 是力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 与 $\hat{\Lambda}_i$ 的共同本征右矢集合，这是否意味着此二算符对易？

为了回答这一问题，我们首先注意到：

$$\hat{\mathscr{A}} = \hat{I}\,\hat{\mathscr{A}}\,\hat{I} = \left[\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\right]\hat{\mathscr{A}}\left[\sum_j |a_j\rangle\langle a_j|\right] = \sum_{ij} |a_i\rangle\left[\langle a_i|\hat{\mathscr{A}}|a_j\rangle\right]\langle a_j|$$

因为 $|a_i\rangle$ 是 $\hat{\mathscr{A}}$ 属于本征值 a_i 的本征右矢，

$$\langle a_i|\hat{\mathscr{A}}|a_j\rangle = \langle a_i|a_j|a_j\rangle = a_j\langle a_i|a_j\rangle = a_j\delta_{ij}$$

我们有：

$$\boxed{\hat{\mathscr{A}} = \sum_i a_i\,|a_i\rangle\langle a_i|}$$

由此知 $\hat{\mathscr{A}}$ 的确与 $\hat{\Lambda}_i$ 对易，$\hat{\mathscr{A}}\hat{\Lambda}_i = \hat{\Lambda}_i\hat{\mathscr{A}}$：

$$\left[\sum_j a_j\,|a_j\rangle\langle a_j|\right]|a_i\rangle\langle a_i| = a_i\,|a_i\rangle\langle a_i| = |a_i\rangle\langle a_i|\left[\sum_j a_j\,|a_j\rangle\langle a_j|\right]$$

回到正题，我们继续讨论投影算符 $\hat{\Lambda}_i$ 的性质.

- $\hat{\Lambda}_i$ 在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的迹等于 1.

  迹 (trace) 定义为算符对角矩阵元之和. 所以，

$$\mathrm{tr}(\hat{\Lambda}_i) = \sum_j \langle a_j|\hat{\Lambda}_i|a_j\rangle = \sum_j \langle a_j|\Big[\,|a_i\rangle\langle a_i|\,\Big]|a_j\rangle = \sum_j \delta_{ij}\delta_{ji} = \delta_{ii} = 1$$

- 力学量算符所有本征态的投影算符之和等于单位算符：

$$\sum_i \hat{\Lambda}_i = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

  此式正是本征态集合 $\{|a_i\rangle\}$ 的完备性条件.

纯态及其密度算符

纯态：

- 倘若体系所处的量子态可以用一个态矢量描写，则称此量子力学体系处在纯态.[8]

纯态的密度算符：

- 假设某量子力学体处在纯态，其量子态可以用一个归一化的态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写，

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

现在要指出的是，此量子态也可以等价地用态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的如下线性算符描写，

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$\hat{\rho}$ 称为纯态 $|\Psi\rangle$ 的密度算符.

[8]纯态是本课程主要讨论的对象.

纯态密度算符具有如下性质：

1. $\hat{\rho}$ 是厄米算符，

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \qquad \rightsquigarrow \qquad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$$

2. $\hat{\rho}$ 实际上是纯态 $|\Psi\rangle$ 的投影算符，

$$\hat{\rho}^2 = \Big[|\Psi\rangle\langle\Psi|\Big]\Big[|\Psi\rangle\langle\Psi|\Big] = |\Psi\rangle\Big[\langle\Psi|\Psi\rangle\Big]\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \hat{\rho}$$

此性质意味着 $\hat{\rho}$ 有两个本征值，$\rho_1 = 1$ 和 $\rho_2 = 0$.

3. $\hat{\rho}$ 在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的迹为：

$$\mathrm{tr}(\hat{\rho}) = 1$$

证明如下. 取某力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的正交归一本征右矢集合

$$\Big\{|a_i\rangle\Big\}, \qquad \hat{\mathscr{A}}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle, \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

作为 $\mathcal{H}$ 的基，我们有：

$$\mathrm{tr}(\hat{\rho}) = \sum_i \langle a_i|\hat{\rho}|a_i\rangle = \sum_i \langle a_i|\Psi\rangle\langle\Psi|a_i\rangle = \sum_i \langle\Psi|a_i\rangle\langle a_i|\Psi\rangle$$

亦即，

$$\mathrm{tr}(\hat{\rho}) = \langle\Psi| \left[\sum_i |a_i\rangle\langle a_i| \right] |\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

证毕. 结合 $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ 与 $\mathrm{tr}(\rho) = 1$，纯态的密度算符具有性质：

$$\boxed{\mathrm{tr}\left(\hat{\rho}^2\right) = 1}$$

将来我们可以看到，这是纯态与混合态[9]之间的特征性差别.

$\mathscr{Q}$: 既然纯态可以用一个态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写，再引入密度算符 $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ 描写它是不是有些多余？

我的拙见：

- 密度算符对于纯态的描写而言的确不是必须的.
- 但使用密度算符在某些情形下可以简化纯态下力学量平均值的计算.

[9]不能用一个态矢量描写的量子态称为混合态.

力学量的平均值

考虑纯态情形下体系力学量系综平均值，即所谓“期望值”的计算.

假设体系已经被制备在归一化态矢量 $|\Psi\rangle$ 描写的量子态. 现在对力学量 $\mathscr{A}$ 进行测量.

- 能测量 $\mathscr{A}$ 意味着厄米算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 具有如下性质：

$$\hat{\mathscr{A}}\,|a_i\rangle = a_i\,|a_i\rangle, \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

即 $\hat{\mathscr{A}}$ 是体系的一个力学量算符.

- 测量 $\mathscr{A}$ 的过程是态矢量 $|\Psi\rangle$ 的随机坍塌过程

$$|\Psi\rangle \quad \xrightarrow{\quad |\langle a_i|\Psi\rangle|^2 \quad} \quad |a_i\rangle$$

换言之，在 $|\Psi\rangle$ 态下测量力学量 $\mathscr{A}$ 一般不会有确定的测量值. 我们以概率 $|\langle a_i|\Psi\rangle|^2$ 测得 $\hat{\mathscr{A}}$ 的本征值 a_i $(i = 1, 2, \cdots)$. 所以，$|\Psi\rangle$ 态下 $\mathscr{A}$ 的系综平均值为：

$$\boxed{\langle\mathscr{A}\rangle_\Psi = \sum_i a_i \left|\langle a_i|\Psi\rangle\right|^2}$$

平均值 $\langle \mathscr{A} \rangle_\Psi$ 的计算公式可改写为:

$$\begin{aligned}
\langle \mathscr{A} \rangle_\Psi &= \sum_i a_i \left| \langle a_i | \Psi \rangle \right|^2 = \sum_i a_i \langle a_i | \Psi \rangle \langle \Psi | a_i \rangle \\
&= \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle \, \langle \Psi | a_i | a_i \rangle \\
&= \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle \, \langle \Psi | \hat{\mathscr{A}} | a_i \rangle \\
&= \sum_i \, \langle \Psi | \hat{\mathscr{A}} | a_i \rangle \langle a_i | \Psi \rangle \\
&= \langle \Psi | \, \hat{\mathscr{A}} \left[\sum_i | a_i \rangle \langle a_i | \right] | \Psi \rangle \\
&= \, \langle \Psi | \hat{\mathscr{A}} \cdot \hat{I} | \Psi \rangle
\end{aligned}$$

亦即,

$$\boxed{\langle \mathscr{A} \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{\mathscr{A}} | \Psi \rangle}$$

它正是我们在求力学量系综平均值时默认的出发点.

借助于 $|\Psi\rangle$ 态的密度算符 $\hat{\rho}=|\Psi\rangle\langle\Psi|$, 也可以有另一个非常实用的力学量系综平均值计算公式:

$$\boxed{\langle\mathscr{A}\rangle_{\Psi}=\mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{\mathscr{A}}\right)}$$

下面是此论断的理由:

$$\langle\mathscr{A}\rangle_{\Psi}=\sum_{i}a_{i}\left|\langle a_{i}|\Psi\rangle\right|^{2}=\sum_{i}\langle a_{i}|\Psi\rangle\,\langle\Psi|\hat{\mathscr{A}}|a_{i}\rangle=\sum_{i}\langle a_{i}|\hat{\rho}\hat{\mathscr{A}}|a_{i}\rangle=\mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{\mathscr{A}}\right)$$

若体系态矢量空间的维数有限，则求迹运算具有性质

$$\mathrm{tr}(\alpha\beta)=\mathrm{tr}(\beta\alpha)$$

此情形下也可把力学量系综平均值的计算公式等价地表为:

$$\langle\mathscr{A}\rangle_{\Psi}=\mathrm{tr}\left(\hat{\mathscr{A}}\hat{\rho}\right)$$