第四章 量子力学的矩阵形式与表象理论

一、态和力学量的表象

1 态矢量

1.1 态的表象

- 坐标表象：

$$\Psi(\vec{r},t)=\int c(\vec{p},t)\varphi_p(x)dp$$

其中

$$\varphi_p(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

- 动量表象：

$$c(\vec{p},t)=\int\Psi(\vec{r},t)\varphi_p^*(x)dp$$

其中

$$\varphi_p^*(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$$

1.2 Q表象

- 态矢量：设力学量Q的本征函数系为$\{u_n(x)\}$，若$\Psi(x,t)=\sum_n a_n(t)u_n(x)$，则在Q表象中的态矢量为

$$\Psi(t)=[a_1(t),a_2(t),\cdots,a_n(t),\cdots]^T$$

- 分量：

$$a_n(t)=(u_n(x),\Psi(x_t))=\int u_n^*(x)\Psi(x,t)dx$$

- 归一化条件：$\Psi^H(t)\Psi(t)=\sum_n|a_n(t)|^2=1$
- 注：$|a_n|^2$表示对Ψ态测量力学量Q所得结果为q_n的概率

2 算符矩阵

2.1 矩阵元素

设力学量Q的本征函数系为$\{u_n(x)\}$，则算符$\hat{F}$对应的矩阵元素为

$$\begin{aligned}F_{m,n}&=(u_m(x),\hat{F}u_n(x))\\&=\int u_m^*(x)\hat{F}(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_n(x)dx\end{aligned}$$

2.2 性质

- 力学量矩阵是厄米矩阵，即对角元素为实数，非对角元素共轭对称；
- 力学量算符在自身表象中为对角矩阵，其对角元素就是其本征值。

2.3 实例

- 坐标表象中的矩阵元素

$$\begin{aligned}F_{x'x''}&=\int\Psi_{x'}^*(x)\hat{F}(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi_{x''}(x)dx\\&=\int\delta(x-x')\hat{F}(x,-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\delta(x-x'')dx\\&=\hat{F}(x',-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'})\delta(x'-x'')\end{aligned}$$

3 表象变换

3.1 态矢量的变换

- 力学量Q的本征函数为$\{u_n\}$，体系状态为$\Psi=\sum_n a_nu_n$，则态矢量为

$$a=(a_1,a_2,\cdots,a_n,\cdots)^T$$

- 力学量Q'的本征函数为$\{u'_m\}$，体系状态为$\Psi = \sum_m a_m u_m$，则态矢量为

$$a' = (a'_1, a'_2, \cdots, a_m, \cdots)^T$$

- 表象变换：$a' = Sa$，其中幺正矩阵S的矩阵元素为

$$S_{m,n} = (u'_m, u_n)$$

3.2 算符矩阵的变换

- 力学量F在Q表象(本征函数为$\{u_n\}$)下的矩阵元素为

$$F_{m,n} = (u_m, \hat{F} u_n)$$

- 力学量F在Q表象(本征函数为$\{u'_\alpha\}$)下的矩阵元素为

$$F'_{\alpha,\beta} = (u'_\alpha, \hat{F} u'_\beta)$$

- 表象变换：

$$u'_\alpha = \sum_m S_{m,\alpha} u_m,\, u'_\beta = \sum_n S_{n,\beta} u_n$$

故

$$\begin{aligned} F'_{\alpha,\beta} &= (u'_\alpha, \hat{F} u'_\beta) \\ &= (\sum_m S_{\alpha,m} u_m, \hat{F} \sum_n S_{\beta,n} u_n) \\ &= \sum_m \sum_n S_{\alpha,m} (u_m, \hat{F} u_n) S^*_{\beta,n} \\ &= (SFS^H)_{\alpha,\beta} \end{aligned}$$

- 算符变换：$F' = SFS^H == SFS^{-1}$
- 表象变换不改变算符的本征值

二、量子力学的矩阵形式

1 平均值

$$\overline{F} = (\Psi, \hat{F}\Psi) = \Psi^H F \Psi$$

2 本征方程

$$F\Psi = \lambda\Psi \Rightarrow det(F - \lambda I) = 0$$

从而解得$\{\lambda_n\}$和$\{\Psi_n\}$

3 薛定谔方程

- 矩阵形式：

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = H\Psi$$

- 分量形式：

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H_{m,n} a_n(t),\, n = 1, 2, 3, \cdots$$

其中

$$H_{m,n} = (u_m, \hat{H} u_n) = \int u^*_m(x) \hat{H} u_n(x) dx$$

三、狄拉克符号

1 态矢量

- 右矢：$|\rangle, |\Psi\rangle, |n\rangle, \cdots$
- 左矢：$\langle|, \langle\Psi|, \langle n|, \cdots$
- 共轭关系：$\langle\Psi| = |\Psi\rangle^H$

2 内积

2.1 定义

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = (\Psi, \Phi) = \int \Psi^* \Phi d\tau$$

2.2 性质

- 正则性：$\langle\Psi|\Psi\rangle \geq 0$，当且仅当$|\Psi\rangle = 0$时取等号
- 共轭对称性：$\langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle^*$
- 线性：$\langle\Psi|[c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle] = c_1\langle\Psi|\Phi_1\rangle + c_2\langle\Psi|\Phi_2\rangle$

2.3 正交归一性

- 归一性：$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$
- 正交性：$\langle\Psi|\Phi\rangle = 0$

3 算符

3.1 算符对态矢作用

- 对右矢向右作用，对左矢向左作用：

$$\langle\Phi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\Phi|[\hat{A}|\Psi\rangle] = [\langle\Phi|\hat{A}]|\Psi\rangle$$

- 对于厄米算符：

$$[\langle\Psi|\hat{A}]^H = \hat{A}|\Psi\rangle$$

3.2 力学量平均值

$$\overline{A} = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$$

3.3 投影算符

- 向态矢$|\xi\rangle$的投影算符：

$$P_\xi = |\xi\rangle\langle\xi|$$

- 向态矢$|\xi\rangle$投影：

$$P_\xi|\Psi\rangle = |\xi\rangle\langle\xi||\Psi\rangle = \langle\xi|\Psi\rangle|\xi\rangle = a_\xi|\xi\rangle$$

- 封闭关系：

$$\sum_\xi |\xi\rangle\langle\xi| = I$$

3.4 常用投影

- $\langle x|\Psi\rangle = \Psi(x)$
- $\langle x|x_0\rangle = \delta(x - x_0)$
- $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$
- $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px}$

4 本征方程与本征态

4.1 分立谱

- 本征方程：$\hat{F}|n\rangle = \lambda_n|n\rangle$
- 正交归一性：$\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$
- 封闭关系：$\sum_n |n\rangle\langle n| = I$
- 态的展开：

$$|\Psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\Psi\rangle = \sum_n a_n|n\rangle$$

其中

$$a_n = \langle n|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x)\Psi(x)dx$$

4.2 连续谱

- 本征方程：$\hat{F}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$
- 正交归一性：$\langle\lambda|\lambda'\rangle = \delta(\lambda - \lambda')$
- 封闭关系：$\int_{-\infty}^{+\infty} |\lambda\rangle\langle\lambda| d\lambda = I$
- 态的展开：

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\lambda\rangle\langle\lambda|\Psi\rangle d\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\lambda)|\lambda\rangle d\lambda$$

其中

$$a(\lambda) = \langle\lambda|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\lambda^*(x)\Psi(x)dx$$

5 力学量的矩阵表示

5.1 矩阵元素

设力学量Q的本征函数系为$\{|\lambda_n\rangle\}$，则算符$\hat{F}$对应的矩阵元素为

$$F_{m,n} = \langle\lambda_m|\hat{F}|\lambda_n\rangle$$

5.2 坐标表象

- 坐标x的矩阵表示：

$$x_{x_1,x_2} = \langle x_1|\hat{x}|x_2\rangle = x_1\delta(x_1 - x_2)$$

- 动量p的矩阵表示：

$$p_{x_1,x_2} = \langle x_1|\hat{p}|x_2\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\delta(x_1 - x_2)$$

5.3 动量表象

- 动量p的矩阵表示：

$$p_{x_1,x_2} = \langle x_1|\hat{p}|x_2\rangle = p_1\delta(p_1 - p_2)$$

- 坐标x的矩阵表示：

$$x_{p_1,p_2} = \langle p_1|\hat{x}|p_2\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_1}\delta(p_1 - p_2)$$

6 薛定谔方程

5.1 狄拉克符号表示

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle$$

其中

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

5.2 坐标表象

用$\langle x|$左乘上式，得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\Psi(t)\rangle = \langle x|H|\Psi(t)\rangle$$

化简可得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) + V(x)\Psi(x,t)$$

5.3 动量表象

用$\langle p|$左乘上式，得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p|\Psi(t)\rangle = \langle p|H|\Psi(t)\rangle$$

化简可得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(p,t)\rangle = \frac{p^2}{2m}\Psi(p,t) + V(i\hbar\frac{\partial}{\partial p})\Psi(p,t)$$