量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

李小飞

2023 年 3 月 31 日

光电科学与工程学院

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

第四章、态和力学量的表象

提 纲

1. 矩阵表示
   - 波函数矩阵表示
   - 算符的矩阵表示
   - 算符矩阵的厄密性
   - 公式的矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

- 波函数:

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

- 薛定谔方程:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=(\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r}))\Psi(\vec{r},t)$$

- 力学量算符:

$$\begin{cases}\hat{\vec{r}}=\vec{r}\\ \hat{\vec{p}}=-i\hbar(\frac{d}{dx}+\frac{d}{dy}+\frac{d}{dz})\\ \hat{F}=F(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})\end{cases}$$

可以发现：所有函数都以位置为自变量！称为位置表象

定义：

- 表象：波函数和力学量的具体表示形式，选择一个力学量本征函数系做为基就是选取一种表象
- 表象理论：研究量子力学具体表示形式以及它们之间的相互变换的理论。

提 纲

1. 矩阵表示
   - 波函数矩阵表示
   - 算符的矩阵表示
   - 算符矩阵的厄密性
   - 公式的矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

展开系数

例-1：试证明波函数可用其在任意基上的展开系数构成的矩阵表示

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n c_n(t)\psi_n(\vec{r})$$

$$\Psi \Leftrightarrow (c_1, c_2, \cdots)^T$$

证明：对于任意表象 Q，若：

本征分立谱：$\psi_n(\vec{r}) \to u_n(\vec{r})$, $c_n \to a_n$

$$a_n(t)=(u_n(\vec{r}),\Psi(\vec{r},t))$$

本征连续谱：$\psi_n(\vec{r}) \to u_q(\vec{r})$, $c_n \to a(q)$

$$a(q,t)=(u_q(\vec{r}),\Psi(\vec{r},t))$$

波函数矩阵表示

$$
\begin{aligned}
\Psi(\vec{r},t) &= \sum_n a_n(t)u_n(\vec{r}) \\
&= a_1(t)u_1 + a_2(t)u_2 + \cdots + a_n(t)u_n \\
&= (u_1, u_2, \cdots, u_n)\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} \\
&= (u_1, u_2, \cdots, u_n)(a_1(t), a_2(t), \cdots, a_n(t))^T
\end{aligned}
$$

因此，有：

$$\Psi \Leftrightarrow (a_1(t), a_2(t), \cdots, a_n(t))^T \Leftrightarrow \boldsymbol{\Psi}$$

	矢量空间	希尔伯特空间
基	$\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$	$\{u_1, u_2, \cdots, u_n\}$
正交归一	$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$	$(u_m, u_n) = \delta_{mn}$
完备性	$\vec{P} = \sum_{i=1}^{3} x_i \vec{e}_i$	$\Psi = \sum_n a_n(t) u_n$
投影系数	$x_i = \vec{e}_i \cdot \vec{P}$	$a_n(t) = (u_n, \Psi)$
系数矩阵	$(x_1, x_2, x_3)^T$	$(a_1(t), a_2(t), \cdots, a_n(t))^T$

实例

例-2. 求平面波在动量表象中的具体形式（矩阵表示）：

解：动量的本征谱连续，选取公式

$$a(q,t) = (u_q(\vec{r}), \Psi(\vec{r},t))$$

取动量表象

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

平面波

$$\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} = \psi_{\vec{p}'} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

代入计算

$$
\begin{aligned}
a(q,t) &= \left(u_q(\vec{r}), \Psi(\vec{r},t)\right) \\
a(p,t) &= \left(\psi_{\vec{p}}(\vec{r}), \psi_{\vec{p}'} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right) \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\left(\psi_{\vec{p}}(\vec{r}), \psi_{\vec{p}'}\right) \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\delta(\vec{p}-\vec{p}')
\end{aligned}
$$

Tips: 本征态在自身表象中的矩阵表示为 δ 函数。

例-3：已知如下波函数是体系的能量本征态，求其基态 (n=1) 分别在动量和能量表象中的具体形式

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

解:　(1) 动量的本征谱连续，采用公式

$$\begin{aligned} a(q,t) &= (u_q(\vec{r}), \Psi(\vec{r},t)) \\ a(p) &= (\psi_p(x), \psi_1(x)) \\ &= (\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}, \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x) \end{aligned}$$

提出常数，有

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\sqrt{\frac{2}{a}}(e^{\frac{i}{\hbar}px}, \sin\frac{\pi}{a}x) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a e^{-\frac{i}{\hbar}px}\sin\frac{\pi}{a}x dx \\
&= \sqrt{\frac{a\pi}{\hbar}}\frac{1+e^{\frac{i}{\hbar}pa}}{\pi^2 - p^2a^2/\hbar^2}
\end{aligned}
$$

(2) 能量本征谱分立，采用公式

$$
\begin{aligned}
a_n(t) &= (u_n(\vec{r}), \Psi(\vec{r}, t)) \\
a_{E_n} &= (\psi_n(x), \psi_1(x)) \\
&= \delta_{1n}
\end{aligned}
$$

提纲

公式的矩阵表示

1. 矩阵表示
   - 波函数矩阵表示
   - 算符的矩阵表示
   - 算符矩阵的厄密性
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

算符矩阵表示

例-4：算符有如下定义式，求其在 Q 表象的矩阵形式

$$\varphi(\vec{r}) = F\Psi(\vec{r})$$

解：把两波函数在表象 Q 中展开（基 $u_n(\vec{r})$）：

$$\sum_m b_m(t)u_m(\vec{r}) = F\sum_m a_m(t)u_m(\vec{r})$$

$$\sum_m b_m(t)u_n^*(\vec{r})u_m(\vec{r}) = \sum_m u_n^*(\vec{r})Fu_m(\vec{r})a_m(t)$$

$$\sum_m b_m(t)(u_n(\vec{r}), u_m(\vec{r})) = \sum_m (u_n(\vec{r}), Fu_m(\vec{r}))a_m(t)$$

$$\sum_m b_m(t)\delta_{nm} = \sum_m (u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r})) a_m(t)$$

$$b_n(t) = \sum_m (u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r})) a_m(t)$$

$$b_n(t) = \sum_m F_{nm} a_m(t)$$

取遍 n, m, 得矩阵形式

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \cdots \\ b_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

Tips: 算符矩阵元公式

$$F_{nm} = (u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r}))$$

1. 矩阵表示
   - 波函数矩阵表示
   - 算符的矩阵表示
   - 算符矩阵的厄密性
   - 公式的矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

大气大为 求实求真

算符矩阵性质

1. 力学量算符的矩阵是厄密矩阵
2. 力学量算符的矩阵，对角元都是实数
3. 力学量算符在自身表象是对角矩阵，对角元素就是算符的本征值

厄密矩阵定义:

- 对于矩阵 F，其共轭矩阵为:$F^{\dagger} = (F^{*}_{nm})^{T}$
- 如果有 $F = F^{\dagger}$，称 F 为厄密矩阵

Tips: 厄密矩阵的矩阵元有特点

$$F^{*}_{nm} = F_{mn}$$

例-5. 指出下列矩阵，哪些是厄密矩阵:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ 2 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ 1 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ -1 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a & i & 0 & 0 \\ i & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a & -i & 0 & 0 \\ i & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

性质 1:

例-6. 试证明力学量算符的矩阵表示都是厄密矩阵:

证明:

$$
\begin{aligned}
F_{nm} &= (u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r})) \\
&= (F u_n(\vec{r}), u_m(\vec{r})) \\
&= (u_m(\vec{r}), F u_n(\vec{r}))^* \\
&= F^*_{mn}
\end{aligned}
$$

证毕!

性质 2:

例-7. 试证明力学量算符的矩阵表示，对角元都是实数:

证明:

$$F_{nm} = F^*_{mn}$$

$$F_{nn} = F^*_{nn}$$

即： 对角元都是实数。

证毕!

性质 3:

例-8. 试证明力学量算符的矩阵表示，在自身表象中是对角矩阵:

证明:

$$
\begin{aligned}
F_{nm} &= (u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r})) \\
&= (u_n(\vec{r}), f_n u_m(\vec{r})) \\
&= f_n (u_n(\vec{r}), u_m(\vec{r})) \\
&= f_n \delta_{mn}
\end{aligned}
$$

即： (1) 非对角元都是 0， 是对角阵。 (2) 对角元就是本征值

证毕!

矩阵对角化的物理意义是求征值

- 力学量算符的表示一般不是对角阵 (不在自身表象)
- 在数学上做矩阵对角化，使其成为对角阵 (自身表象)
- 对角化完成的是从任意表象回到自身表象的变换过程
- 对角元就是本征值 (求本征值)

课堂讨论

已知波函数取如下形式:

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}u_1(x)+\frac{1}{2}u_2(x)+\frac{1}{2}u_3(x)$$

其系数矩阵为

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{2}\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}$$

1. 此系数矩阵是波函数在位置表象的矩阵表示吗?
2. 此系数矩阵是波函数在能量表象的矩阵表示的条件是什么?

课外作业

1. 求动量表象中的位置算符和动量算符的具体形式
2. 求动量表象中位置算符的本征值和本征函数

公式的矩阵表示

1. 矩阵表示
   - 波函数矩阵表示
   - 算符的矩阵表示
   - 算符矩阵的厄密性
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

量子力学常用公式

- 平均值公式
- 归一化公式
- 本征方程
- 薛定谔方程
- 运动方程

例-9、求平均值公式在 Q 表象中的具体形式（矩阵表示）:

$$\bar{F} = \int \Psi^*(\vec{r},t) F \Psi(\vec{r},t) d\tau$$

解:

$$\begin{aligned}
\bar{F} &= (\Psi(\vec{r},t), F\Psi(\vec{r},t)) \\
&= (\sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}), \sum_m a_m(t) F u_m(\vec{r})) \\
&= \sum_{n,m} a_n^*(t)(u_n(\vec{r}), F u_m(\vec{r})) a_m(t) \\
&= \sum_{n,m} a_n^*(t) F_{nm} a_m(t)
\end{aligned}$$

取遍 n, m, 得到如下矩阵形式

$$\bar{F} = (a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t)) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$\bar{F} = \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{F} \boldsymbol{\Psi}$$

在自身表象中，有：

$$\bar{F} = (a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t)) \begin{pmatrix} f_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f_2 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & f_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}$$

$$\bar{F} = \sum_n a_n^*(t) a_n(t) f_n = \sum_n |a_n(t)|^2 f_n$$

归一化公式

例-10、求归一化公式在 Q 表象中的具体形式（矩阵表示）：

$$\int \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)d\tau = 1$$

解:

$$\begin{aligned}
1 &= (\Psi(\vec{r},t), \Psi(\vec{r},t)) \\
&= (\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r}), \sum_m a_m(t)u_m(\vec{r})) \\
&= \sum_{n,m} a_n^*(t)(u_n(\vec{r}), u_m(\vec{r}))a_m(t) \\
&= \sum_{n,m} a_n^*(t)\delta_{nm}a_m(t)
\end{aligned}$$

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

取遍 n, 得到如下矩阵形式

$$(a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t)) \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} = 1$$

$$\boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\Psi} = 1$$

例-11、求本征方程在 Q 表象中的具体形式（矩阵表示）：

$$F\psi_n(\vec{r}) = f\psi_n(\vec{r})$$

解:

$$\begin{aligned} F\psi_m(\vec{r}) &= f\psi_m \\ \psi_n^* F\psi_m &= \psi_n^* f\psi_m \\ (\psi_n, F\psi_m) &= (\psi_n, f\psi_m) \\ (\psi_n, F\psi_m) &= f(\psi_n, \psi_m) \\ F_{nm} &= f\delta_{nm} \end{aligned}$$

$$\sum_n (F_{nm} - f\delta_{nm})a_n = 0$$

取遍 n, m，得矩阵形式

$$\begin{pmatrix} F_{11} - f & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} - f & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} - f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} = 0 \qquad (1)$$

$$(\boldsymbol{F} - f\boldsymbol{I})\boldsymbol{\Psi} = 0$$

有解条件，系数行列式等于零！

得久期方程:

$$\begin{vmatrix} F_{11}-f & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22}-f & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-f \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

解久期方程，得本征谱 $f_1, f_2, \cdots, f_n$

依次把 f_i 代回方程 (1)，解得第 i 个本征函数。本征方程得解

矩阵化使本征方程从微分方程变为代数方程!

例-12、已知算符在 Q 表象中的矩阵形式如下，求本征值和归一化本征函数，并将矩阵对角化。:

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

可选方案:

- [x] 解久期方程，得本征值，然后代入方程（1），得本征函数，再直接写出对角阵
- [ ] 直接从数学上对角化，对角元就是本征值，然后代入方程（1），得本征函数。

解: 第一步: 解久期方程求本征值

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0-f & 1 & 0 \\ 1 & 0-f & 1 \\ 0 & 1 & 0-f \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

$$-f^3 + 2f = 0$$

$$f_1 = \sqrt{2}, f_2 = 0, f_3 = -\sqrt{2}$$

注意: 这只是

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

的本征值, L_x 的本征值为 $\lambda_i = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}} f_i$, 即 $\hbar, 0, -\hbar$

第二步：把 f_i 代回方程 (1) 求本征函数

$$\begin{pmatrix} 0-f & 1 & 0 \\ 1 & 0-f & 1 \\ 0 & 1 & 0-f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0 \qquad (1)$$

$$f_1 = \sqrt{2} \qquad\qquad f_2 = 0 \qquad\qquad f_3 = -\sqrt{2}$$

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2}a_2 \\ a_2 \\ 1/\sqrt{2}a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_2 \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ 0 \\ a_1 \end{pmatrix} = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2}a_2 \\ a_2 \\ -1/\sqrt{2}a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_2 \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

代入归一化公式，

$$\mathbf{\Psi}^\dagger \mathbf{\Psi} = 1$$

$$f_1 = \sqrt{2} \qquad f_2 = 0 \qquad f_3 = -\sqrt{2}$$

$$\frac{1}{2} a_2^2 (1, \sqrt{2}, 1) \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \quad a_1^2 (1, 0, 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \quad \frac{1}{2} a_2^2 (-1, \sqrt{2}, -1) \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix} = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \psi_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}$$

第三步：写出对角阵:

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}$$

例-13、求薛定谔方程在 Q 表象中的具体形式（矩阵表示）：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=H\psi(\vec{r},t)$$

解：波函数在 Q 表象展开

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})=H\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})$$

$$u_m^*(\vec{r})i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})=u_m^*(\vec{r})H\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}u_m^*(\vec{r})\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})=u_m^*(\vec{r})\sum_n a_n(t)Hu_n(\vec{r})$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(u_m(\vec{r}), \sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})) = (u_m(\vec{r}), \sum_n a_n(t)Hu_n(\vec{r}))$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)(u_m(\vec{r}), u_n(\vec{r})) = \sum_n (u_m(\vec{r}), Hu_n(\vec{r}))a_n(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n a_n(t)\delta_{mn} = \sum_n H_{mn}a_n(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_n(t) = \sum_n H_{mn}a_n(t)$$

取遍 n, m, 得矩阵形式

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & F_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}
$$

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{\Psi}
$$

例-14、求运动方程在 Q 表象中的具体形式（矩阵表示）：

$$\frac{d\overline{F}}{dt}=\overline{\frac{\partial F}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{[F,H]}$$

解: 波函数在 Q 表象展

$$\frac{d(\psi,F\psi)}{dt}=(\psi,\frac{\partial F}{\partial t}\psi)+\frac{1}{i\hbar}(\psi,[F,H]\psi)$$

$$\frac{d(\sum_m a_m u_m,F\sum_n a_n u_n)}{dt}=(\sum_m a_m u_m,\frac{\partial F}{\partial t}\sum_n a_n u_n)$$

$$+\frac{1}{i\hbar}(\sum_m a_m u_m,[F,H]\sum_n a_n u_n)$$

$$\frac{d\sum_{mn} a_m^*(u_m, Fu_n)a_n}{dt} = \sum_{mn} a_m^*(u_m, \frac{\partial F}{\partial t}u_n)a_n + \frac{1}{i\hbar}\sum_{mn} a_m^*(u_m, [F, H]u_n)a_n$$

$$\frac{d\sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n}{dt} = \sum_{mn} a_m^* \frac{\partial F_{mn}}{\partial t} a_n + \frac{1}{i\hbar}\sum_{mn} a_m^*[F_{mn}, H_{mn}]a_n$$

取遍 n, m, 得矩阵形式

$$\frac{d\boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{F} \boldsymbol{\Psi}}{dt} = \boldsymbol{\Psi}^\dagger \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} \boldsymbol{\Psi} + \frac{1}{i\hbar} \boldsymbol{\Psi}^\dagger [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] \boldsymbol{\Psi}$$

$$\frac{d\overline{\boldsymbol{F}}}{dt} = \overline{\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar} \overline{[\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}]}$$

课外作业

1. 取 Q 表象为动量表象，试求平均值公式和薛定谔方程的具体形式。
2. 在 L_z 表象中,L_x 和 L_y 的矩阵表示如下，求它们的本征值和归一化本征矢

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
   - 幺正变换的定义
   - 幺正变换的性质
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

前情回顾

- [x] 波函数，力学量算符，公式在 Q 表象下的矩阵表示
- [ ] 表象变换

提纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
    - 幺正变换的定义
    - 幺正变换的性质
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

幺正变换的定义

通过幺正矩阵联系起来的两矩阵之间的变换，称为幺正变换。

回顾：幺正矩阵和厄密矩阵

1. F 的逆算符 $F^{-1}F = FF^{-1} = I$,

$$F\Psi = \psi, \qquad \Psi = F^{-1}\psi$$

2. F 的共轭算符 (称伴算符) $F^{\dagger} = (F^{*}_{nm})^{T}$,

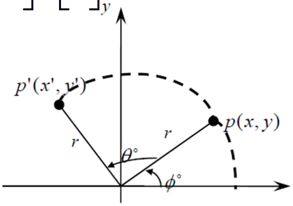
$$(\psi, F\Psi), \qquad (F^{\dagger}\psi, \Psi)$$

如果 $F^{\dagger} = F$，称 F 为厄密算符（矩阵），判定：$F_{mn} = F^{*}_{nm}$；
如果 $F^{\dagger} = F^{-1}$，称 F 为幺正算符（矩阵），判定：$F^{\dagger}F = FF^{\dagger} = I$

例-15、试证明二维平面矢量绕原点的旋转变换是幺正变换:

证明:

$$\begin{cases} x' = x\cos\theta - y\sin\theta \\ y' = x\sin\theta + y\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$



$$R_\theta = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}, \qquad R_\theta^\dagger = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

$$R_\theta R_\theta^\dagger = R_\theta^\dagger R_\theta = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} = I$$

证毕!

例-16、试证明量子力学不同表象基组之间的变换是幺正变换:

证明: 设 A 的基组为 $\{\psi_\alpha\}$, B 的基组为 $\{\varphi_n\}$, 把 A 表象归一化公式中的波函数在 B 展开:

$$
\begin{aligned}
\delta_{\alpha\beta} &= (\psi_\alpha, \psi_\beta) \\
&= (\sum_n S_{n\alpha}\varphi_n, \sum_m S_{m\beta}\varphi_m) \\
&= \sum_{nm} S_{n\alpha}^* S_{m\beta}(\varphi_n, \varphi_m) \\
&= \sum_{nm} S_{n\alpha}^* S_{m\beta}\delta_{nm} \\
&= \sum_n S_{n\alpha}^* S_{n\beta} = \sum_n S_{\alpha n}^\dagger S_{n\beta}
\end{aligned}
$$

B 表象归一化公式在 A 展开:

$$
\begin{aligned}
\sum_\alpha S_{n\alpha} S^\dagger_{\alpha m} &= \sum_\alpha S_{n\alpha} S^*_{m\alpha} \\
&= \sum_\alpha (\varphi_n, \psi_\alpha)(\varphi_m, \psi_\alpha)^* \\
&= \sum_\alpha (\psi_\alpha, \varphi_n)^* (\psi_\alpha, \varphi_m) \\
&= \sum_{\alpha\beta} (\psi_\alpha, \varphi_n)^* (\psi_\beta, \varphi_m) \delta_{\alpha\beta} \\
&= \sum_{\alpha\beta} S^*_{\alpha n} S_{\beta m} (\psi_\alpha, \psi_\beta) \\
&= (\sum_\alpha S_{\alpha n} \psi_\alpha, \sum_\beta S_{\beta m} \psi_\beta) \\
&= (\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm}
\end{aligned}
$$

因此，我们有：

$$\sum_{\alpha} S_{n\alpha} S^{\dagger}_{\alpha m} = \delta_{nm}$$

$$\sum_{n} S^{\dagger}_{\alpha n} S_{n\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

即：

$$S^{\dagger} S = S S^{\dagger} = I$$

证毕！

注意到：$S_{n\alpha} = (e_n, e_\alpha) = (e_{(B)}, e_{(A)})$

得变换公式：

$$u_{(B)} = S^{\dagger} u_{(A)}$$

例-17、试证明同一波函数在两不同表象中的矩阵之间的变换是幺正变换:

证明: 设 A 的基组为 $\{\psi_\alpha\}$, B 的基组为 $\{\varphi_n\}$
波函数 Ψ 在 A 表象和 B 表象中分别展开:

$$\sum_\alpha a_\alpha \psi_\alpha = \sum_n b_n \varphi_n$$

$$\sum_\alpha a_\alpha \psi_\beta^* \psi_\alpha = \sum_n b_n \psi_\beta^* \varphi_n$$

$$\sum_\alpha a_\alpha (\psi_\beta, \psi_\alpha) = \sum_n b_n (\psi_\beta, \varphi_n)$$

$$\sum_\alpha a_\alpha \delta_{\alpha\beta} = \sum_n b_n (\psi_\beta, \varphi_n)$$

$$a_\alpha = \sum_n S_{\alpha n} b_n$$

$$a_\alpha = \sum_n S_{\alpha n} b_n$$

$$a = Sb$$

$$b = S^\dagger a$$

正是两基组之间的幺正矩阵

证毕!

例-18、试证明同一力学量算符在两不同表象中的矩阵变换是幺正变换:

证明: 设 A 的基组为 $\{\psi_\alpha\}$, B 的基组为 $\{\varphi_n\}$

算符 F 在 A 表象的矩阵元为 $F_{\alpha\beta}$, 在 B 表象中的矩阵元为 F_{nm}

$$
\begin{aligned}
F_{nm} &= (\varphi_n, F\varphi_m) \\
&= (\sum_\alpha S_{\alpha n}\psi_\alpha, F\sum_\beta S_{\beta m}\psi_\beta) \\
&= \sum_{\alpha\beta} S^*_{\alpha n}(\psi_\alpha, F\psi_\beta)S_{\beta m} \\
&= \sum_{\alpha\beta} S^*_{\alpha n}F_{\alpha\beta}S_{\beta m}
\end{aligned}
$$

$$F_{nm} = \sum_{\alpha\beta} S^{\dagger}_{n\alpha} F_{\alpha\beta} S_{\beta m} = (S^{\dagger} F S)_{nm}$$

$$F_B = S^{\dagger} F_A S$$

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
   - 幺正变换的定义
   - 幺正变换的性质
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

幺正变换性质 1:

例-19、试证明幺正变换不改变算符的本征值:

证明: 算符 F 在 A 表象的矩阵为 F，本征矢为 a, 在 B 表象中的矩阵为 F' 本征矢为 b, 有本征方程:

$$Fa = fa \qquad (1)$$

$$F'b = f'b$$

$$S^\dagger F S S^\dagger a = f' S^\dagger a$$

$$S^\dagger F a = f' S^\dagger a$$

$$S S^\dagger F a = f' S S^\dagger a$$

$$Fa = f'a \qquad (2)$$

比较 (1) (2) 式，有 $f = f'$, 证毕!

幺正变换性质 2:

例-20、试证明幺正变换不改变矩阵的迹:

证明: 矩阵 A 的对角元素之和称为矩阵 A 的迹, 用 $SP(A)$ 或 $tr(A)$ 表示, 则性质

$$tr(AB) = tr(BA)$$

$$\begin{aligned} tr(AB) &= \sum_i (AB)_{ii} \\ &= \sum_i \sum_j (A_{ij} B_{ji}) \\ &= \sum_i \sum_j (B_{ji} A_{ij}) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
tr(AB) &= \sum_j \sum_i (B_{ji} A_{ij}) \\
&= \sum_j (BA)_{jj} \\
&= tr(BA)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F' &= S^\dagger F S \\
tr(F') &= tr(S^\dagger F S) \\
&= tr(S S^\dagger F) \\
&= tr(F)
\end{aligned}
$$

证毕！

例-21、幺正变换不改变物理规律，现已知在 x 表象中的基本对易关系 $xp_x - p_x x = i\hbar$，试求它在 p 表象中的形式，然后证明这种对易关系不随表象发生变化：

解： (1) 在 p 表象，

$$\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}, \qquad \hat{p}_x = p_x$$

对任意波函数 $\Psi(p_x)$

$$\hat{x}\hat{p}_x\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}(p_x\Psi)$$

$$= i\hbar\Psi + p_x i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}\Psi \qquad (a)$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \Psi = p_x \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \Psi \right) \qquad (b)$$

(a)-(b)

$$\hat{x}\hat{p}_x \Psi - \hat{p}_x \hat{x} \Psi = i\hbar \Psi$$

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar$$

(2) 在 Q 表象,

$$x' = S^\dagger x S, \qquad p_x' = S^\dagger p_x S$$

$$\begin{aligned} x' p_x' - p_x' x' &= S^\dagger x S S^\dagger p_x S - S^\dagger p_x S S^\dagger x S \\ &= S^\dagger x p_x S - S^\dagger p_x x S \\ &= S^\dagger (x p_x - p_x x) S \\ &= i\hbar S^\dagger S \\ &= i\hbar \end{aligned}$$

推论:

1. 量子体系进行任一幺正变换不改变它的全部物理内容
2. 两个量子体系，如果能用幺正变换联系起来，则它们在物理上是等价的

构造 S 矩阵的方法

例-22、已知算符 F 在 A 表象中的矩阵如下，求 F 表象和 A 表象之间的幺正变换矩阵 S:

$$H = \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 0 & \varepsilon \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 2\varepsilon \end{bmatrix}$$

解: 如果知道 A 表象的基 $\{\psi_\alpha\}$, F 表象的基 $\{\varphi_n\}$，则可直接通过计算内积得到:

$$S_{n\alpha} = (\varphi_n, \psi_\alpha)$$

现知道非对角矩阵 H，解久期方程得对角阵 H', 这实现了从 A 表象到 H 表象的幺正变换，关系式为:

$$H' = S^\dagger H S$$

例-23、试证明 F 在 A 表象的本征函数系构成这个 S 矩阵:

证明: 注意到 H' 的对角元是本征值

$$H' = S^\dagger H S$$

$$H'_{mn} = (S^\dagger H S)_{mn}$$

$$\sum_{\alpha\beta} S^\dagger_{m\alpha} H_{\alpha\beta} S_{\beta n} = h_m \delta_{mn}$$

$$\sum_{\alpha\beta} (\sum_m S_{\alpha m} S^\dagger_{m\alpha}) H_{\alpha\beta} S_{\beta n} = h_m \sum_m S_{\alpha m} \delta_{mn}$$

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta} S_{\beta n} = h_n S_{\alpha n}$$

上式表明，第 n 个本征态正好是 S 矩阵的第 n 列!
即依次提列本征函数构成 S 阵。证毕!

课外作业

1. 算符 F 在 A 表象的矩阵如下 (其中 θ 为实常数)

$$F = \begin{pmatrix} 0 & e^{\theta} \\ e^{-\theta} & 0 \end{pmatrix}$$

   (1) 求 F 的本征值和正交归一本征矢在 A 表象的具体表示
   (2) 求使 F 对角化的幺正变换矩阵 S

2. 已知两可观测力学量算符 A,B. 满足 $A^2 = B^2 = I, \quad AB + BA = 0$, 求
   (1) 算符 A,B 的本征值
   (2) 在 A 表象中 A,B 及它们的本征矢的具体表示
   (3) 在 B 表象中 A,B 及它们的本征矢的具体表示
   (4) 从 A 到 B 的幺正变换矩阵 S

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. **狄拉克 (Dirac) 符号**
   - 左矢与右矢
   - 外积
   - 密度算符与密度矩阵
   - 量子力学的狄拉克形式
4. 量子力学绘景 (Pictures)

前情回顾

- [x] 波动力学
- [x] 矩阵力学
- [ ] 两者的统一

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
   - 左矢与右矢
   - 外积
   - 密度算符与密度矩阵
   - 量子力学的狄拉克形式
4. 量子力学绘景 (Pictures)

量子力学用希尔伯特空间描述，希尔伯特空间是内积空间

回顾：希尔伯特空间

- 加法：$\psi + \varphi$
- 数乘：$c\psi$
- 内积：(ψ, ψ)

考察内积：$(\psi, \psi) = \int \psi^* \psi d\tau$

同一波函数放在左边还是右边，意义有所不同：

放右边是线性矢量：$(\psi, a\psi) = a(\psi, \psi)$

放左边是反线性矢量：$(a\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi)$

回顾:

为了清楚地描述这种线性反线性特点，特定义左矢和右矢

$$\langle\psi|, \qquad |\psi\rangle$$

内积:

$$(\psi, \psi) \equiv \langle\psi|\psi\rangle$$

有性质:

$$\langle a\psi| = \langle\psi|a^*$$

$$|a\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

考察加法和数乘：发现其中的矢量是线性的，因此用右矢来代替。

内积:	(ψ, Ψ)	$\Leftrightarrow$	$\lvert\Psi\rangle = \langle\psi\lvert\Psi\rangle$
平均值:	$\bar{F} = (\Psi, F\Psi)$	$\Leftrightarrow$	$\bar{F} = \langle\Psi\lvert F\rvert\Psi\rangle$
态叠加原理:	$\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$	$\Leftrightarrow$	$\lvert\Psi\rangle = a_1\lvert 1\rangle + a_2\lvert 2\rangle$
展开式 1:	$\Psi = \sum_{i=1}^{n} a_i\varphi_i$	$\Leftrightarrow$	$\lvert\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i\lvert i\rangle$
展开式 2:	$\Psi = \sum_{i=1}^{n}(\varphi_i, \Psi)\varphi_i$	$\Leftrightarrow$	$\lvert\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle i\lvert\Psi\rangle\lvert i\rangle$

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
   - 左矢与右矢
   - 外积
   - 密度算符与密度矩阵
   - 量子力学的狄拉克形式
4. 量子力学绘景 (Pictures)

外积定义

考察展开式:

$$
\begin{aligned}
\Psi\rangle &= \sum_{i=1}^{n} \langle i|\Psi\rangle |i\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i|\Psi\rangle
\end{aligned}
$$

发现存在: $|i\rangle\langle i$, 称为函数的外积, 记为 p_i。对于本征函数系, 有

$$
\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| = 1
$$

称为本征函数系的完全性 (封闭性)。

- 投影算符：基矢的外积是一种投影算符，

对于展开式：

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |i\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\psi\rangle = \sum_i p_i |\psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle$$

有：

$$p_i |\psi\rangle = |\psi_i\rangle$$

即，外积 $|i\rangle\langle i|$ 作用于 $|\psi\rangle$，得到第 i 个基矢态上的投影分量！

★ 内积求投影系数，外积求投影分量

例-24：有定义于 C^3 空间的列矩阵，求外积

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}, \qquad |\varphi\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

解: 根据矩阵乘法

$$|\psi\rangle\langle\varphi| = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* & b_3^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* & a_1 b_3^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* & a_2 b_3^* \\ a_3 b_1^* & a_3 b_2^* & a_3 b_3^* \end{pmatrix}$$

例-25: 求两态函数的外积

$$|\psi\rangle = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle , \qquad |\varphi\rangle = b_1 |1\rangle + b_2 |2\rangle$$

解: (1) 代数解

$$\begin{aligned} |\psi\rangle\langle\varphi| &= (a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle)(\langle 1| b_1^* + \langle 2| b_2^*) \\ &= a_1 b_1^* |1\rangle\langle 1| + a_2 b_2^* |2\rangle\langle 2| + a_1 b_2^* |1\rangle\langle 2| + a_2 b_1^* |2\rangle\langle 1| \end{aligned}$$

★ 后两项为耦合项

(2) 矩阵解

$$|\psi\rangle\langle\varphi| = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* \end{pmatrix}$$

★ 非对称元为耦合项

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
   - 左矢与右矢
   - 外积
   - 密度算符与密度矩阵
   - 量子力学的狄拉克形式
4. 量子力学绘景 (Pictures)

例-26：若系统要用一系列态矢 $\{|\psi_i\rangle\}$ 来描述，设系统以 P_i 的概率出现在 $|\psi_i\rangle$ 态，求物理 F 的平均值。

解:(1) 物理量 F 在 $|\psi_i\rangle$ 的均值

$$\overline{F_i} = \langle\psi_i| F |\psi_i\rangle$$

(2) 测得 $\overline{F_i}$ 的概率为 P_i，所以物理量 F 的均值为

$$\overline{F} = \sum_i P_i \overline{F_i} = \sum_i P_i \langle\psi_i| F |\psi_i\rangle$$

把 $|\psi_i\rangle$ 态在完备集 $\{|n\rangle\}$ 上展开

$$\begin{aligned}\overline{F} &= \sum_i P_i \langle\psi_i| F |\psi_i\rangle \\ &= \sum_i P_i \sum_n \langle\psi_i |F| n\rangle \langle n |\psi_i\rangle \\ &= \sum_n \langle n| (\sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|)F |n\rangle \\ &= \sum_n \langle n| \rho F |n\rangle \\ &= Tr(\rho F)\end{aligned}$$

试中定义的新算符称为密度算符

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

例-27：若系统能采用一个态矢量 $|\psi\rangle$ 描述，求物理 F 的平均值

解:在密度算符定义式中

$$\rho=\sum_i P_i\,|\psi_i\rangle\langle\psi_i|=|\psi\rangle\langle\psi|$$

由于系统能采用一个态矢量描述，有 $i=1, P_i=1$; 得

$$\rho=|\psi\rangle\langle\psi|$$

计算平均值

$$\overline{F}=\sum_n \langle n|\,\rho F\,|n\rangle \quad =Tr(\rho F)$$

结束!

无论体系可以用一个态描述 (纯态) 还是要用一系列的态描述 (混态)，有密度算符

$$\rho = \sum_i P_i \left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right|$$

获得密度算符后，任意力学 F 的平均值公式为:

$$\overline{F} = Tr(\rho F)$$

考虑纯态

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

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{i,j=1,2} a_i a_j^* |i\rangle\langle j|$$

$$\rho = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 a_1^* & a_1 a_2^* \\ a_2 a_1^* & a_2 a_2^* \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}$$

扩展到多维

$$
\rho = \begin{pmatrix} a_1 a_1^* & a_1 a_2^* & \cdots & a_1 a_n^* \\ a_2 a_1^* & a_2 a_2^* & \cdots & a_2 a_n^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_n a_1^* & a_n a_2^* & \cdots & a_n a_n^* \end{pmatrix}
$$

$$
= \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots & \rho_{1n} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \cdots & \rho_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \rho_{n1} & \rho_{n2} & \cdots & \rho_{nn} \end{pmatrix}
$$

扩展到混态

$$\rho = \sum_i P_i \rho_i$$

$$= \sum_i P_i \begin{pmatrix} a_1 a_1^* & a_1 a_2^* & \cdots & a_1 a_n^* \\ a_2 a_1^* & a_2 a_2^* & \cdots & a_2 a_n^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_n a_1^* & a_n a_2^* & \cdots & a_n a_n^* \end{pmatrix}_i$$

$$= \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots & \rho_{1n} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \cdots & \rho_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \rho_{n1} & \rho_{n2} & \cdots & \rho_{nn} \end{pmatrix}$$

密度算符的矩阵元

$$\rho_{mk} = \sum_i P_i a_{mi} a_{ki}^*$$

★ 设有力学量 F 的本征函数系为 $|n\rangle$, 则属于量子态 $|\psi\rangle$ 的密度算符

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

在 F 表象下的密度矩阵

$$\begin{aligned}
\rho_{nk} &= \langle n|\,\rho\,|k\rangle \\
&= \langle n|\,\psi\,\rangle\langle\,\psi\,|k\rangle \\
&= a_n a_k^*
\end{aligned}$$

对于混态，有

$$\rho = P_i \left|\psi_i\right\rangle\left\langle\psi_i\right|$$

密度矩阵为

$$\begin{aligned}
\rho_{nk} &= \left\langle n\right| \rho \left|k\right\rangle \\
&= \sum_i P_i \left\langle n\right| \psi_i \left.\right\rangle\left\langle\right. \psi_i \left|k\right\rangle \\
&= \sum_i P_i a_{ni} a_{ki}^*
\end{aligned}$$

例-28、求算符 $\hat{F}$ 在 $|\Psi\rangle=\sum_n a_n|n\rangle$ 上的平均值:

解: 先求算符的矩阵:

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

再求密度矩阵:

$$\hat{\rho}=\sum_n |n\rangle a_n^* a_n\langle n|$$

对两矩阵的积求迹得平均值

$$\bar{\hat{F}}=tr(\hat{\rho}\hat{F})$$

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
   - 左矢与右矢
   - 外积
   - 密度算符与密度矩阵
   - 量子力学的狄拉克形式
4. 量子力学绘景 (Pictures)

量子力学的狄拉克形式

量子态 (无表象): $|\Psi\rangle$, 位置表象: $\langle x|\Psi\rangle$, 动量表象: $\langle p_x|\Psi\rangle$

算符: F, 位置表象: $F(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})$, 动量表象: $F(i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}, p_x)$

展开式: $$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{n} a_n|n\rangle$$

内积: $$\langle\varphi|\Psi\rangle = (\varphi, \Psi) = \int \varphi^*\Psi d\tau$$

归一化: $$\langle\Psi|\Psi\rangle = (\Psi, \Psi) = \int \Psi^*\Psi d\tau = 1$$

正交归一: $$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$$

$$\langle\lambda|\lambda'\rangle = \delta(\lambda - \lambda')$$

展开系数: $a_n = \langle n|\Psi\rangle$

展开系数: $a_n^* = \langle\Psi|n\rangle$

平均值: $\bar{F} = \langle\Psi|F|\Psi\rangle$

矩阵元: $F_{nm} = \langle n|F|m\rangle$

幺正变换: $S_{m\alpha} = \langle m|\alpha\rangle$

投影算符: $p_i = |i\rangle\langle i|$, 封闭性: $\sum_i |i\rangle\langle i| = 1$

密度矩阵: $\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle\omega_i\langle i|$, $\hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle P_i\langle\Psi_i|$

本征方程: $F|n\rangle = f_n|n\rangle$

薛定谔方程:

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

算符运动方程:

$$\frac{d\bar{A}(t)}{dt} = \overline{(\frac{\partial A(t)}{\partial t})} + \frac{1}{i\hbar}\overline{[A(t), H(t)]}$$

1、求波函数的矩阵表示：

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{n} a_n |n\rangle$$

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

展开系数构成矩阵表示：

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

2、求算符的矩阵表示:

$$|\varphi\rangle = F|\Psi\rangle$$

$$|\varphi\rangle = \sum_n F|n\rangle\langle n|\Psi\rangle$$

$$\langle m|\varphi\rangle = \sum_n \langle m|F|n\rangle\langle n|\Psi\rangle$$

$$b_m = \sum_n F_{mn} a_n$$

取遍 n, m:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

3、求薛定谔方程的矩阵表示:

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

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle m|\Psi\rangle &= \langle m|H|\Psi\rangle \\ &= \sum_n \langle m|H|n\rangle\langle n|\Psi\rangle\end{aligned}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_m = \sum_n H_{mn}a_n$$

4、求薛定谔方程在各表象中的形式:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle, \quad \text{无表象}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\Psi(t)\rangle = H(x,\hat{p}_x)\langle x|\Psi(t)\rangle, \quad \text{位置表象}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\Psi(t)\rangle = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)]\langle x|\Psi(t)\rangle, \quad \text{位置表象}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p_x|\Psi(t)\rangle = H(\hat{x},p_x)\langle p_x|\Psi(t)\rangle, \quad \text{动量表象}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p_x|\Psi(t)\rangle = [\frac{p_x^2}{2\mu} + U(i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x})]\langle p_x|\Psi(t)\rangle, \quad \text{动量表象}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\Psi(t)\rangle = \langle n|H|m\rangle\langle n|\Psi(t)\rangle, \quad \text{Q 表象}$$

5、求平均值公式的矩阵表示:

$$
\begin{aligned}
\bar{F} &= \langle \Psi | F | \Psi \rangle \\
&= \langle \Psi | 1 \cdot F \cdot 1 | \Psi \rangle \\
&= \sum_{mn} \langle \Psi | m \rangle \langle m | F | n \rangle \langle n | \Psi \rangle \\
&= \sum_{mn} a_m^* F_{mn} a_n
\end{aligned}
$$

6、求两算符积的平均值公式的矩阵表示:

$$
\begin{aligned}
\overline{GF} &= \langle\Psi|GF|\Psi\rangle \\
&= \langle\Psi|1\cdot G\cdot 1\cdot F\cdot 1|\Psi\rangle \\
&= \sum_{mln}\langle\Psi|m\rangle\langle m|G|l\rangle\langle l|F|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\
&= \sum_{mln} a_m^* G_{ml} F_{ln} a_n
\end{aligned}
$$

例-29：求位置算符与动量算符在动量表象中的具体形式

解:(1) 由算符矩阵元公式

$$
\begin{aligned}
X_{p'p} &= \langle p' | X | p \rangle \\
&= \sum_{x'x} \langle p' | x' \rangle \langle x' | X | x \rangle \langle x | p \rangle \\
&= \sum_{x'x} \langle p' | x' \rangle \, x \, \langle x | x' \rangle \, \langle x | p \rangle \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{x'x} e^{-\frac{i}{\hbar} x' p'} x \, \langle x | x' \rangle \, e^{\frac{i}{\hbar} xp} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{x} e^{-\frac{i}{\hbar} xp'} x e^{\frac{i}{\hbar} xp} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar} x(p'-p)} x dx
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
X_{p'p} &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int (i\hbar)\frac{\partial}{\partial p'} e^{-\frac{i}{\hbar}x(p'-p)}dx \\
&= (i\hbar)\frac{\partial}{\partial p'}\frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-\frac{i}{\hbar}x(p'-p)}dx \\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\delta(p'-p)
\end{aligned}
$$

$$
\Longrightarrow\ \hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}
$$

(2)

$$
P_{p'p} = \langle p' \left| P \right| p\rangle = p\,\langle p' \left| p\right\rangle = p\delta(p'-p)
$$

$$
\Longrightarrow\ \widehat{p_x} = p_x
$$

设体系处于叠加态 $|\psi\rangle = \alpha\,|0\rangle + \beta\,|1\rangle$, 定义算符

$$F = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|$$

求 $F\,|\psi\rangle = ?$

提 纲

1. 矩阵表示
2. 幺正变换
3. 狄拉克 (Dirac) 符号
4. 量子力学绘景 (Pictures)

三种绘景

量子力学的二个基本方程:

1. 薛定谔方程:

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

2. 算符运动方程:

$$\frac{d\bar{A}(t)}{dt} = \overline{\left(\frac{\partial A(t)}{\partial t}\right)} + \frac{1}{i\hbar}\overline{[A(t), H(t)]}$$

这个世界到底什么在变?

- ☑ 薛定谔绘景: 只有波函数 (态) 在变, 服从薛定谔方程
- ☑ 海森堡绘景: 只有算符 (力学量) 在变, 服从算符运动方程 (海森堡方程)
- ☑ 狄拉克绘景: 波函数和算符都在变, 一切都只是幺正变换。

定义时间演化算符：

$$U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle = |\Psi(t)\rangle$$

分析：(1) 因为 $U(t_0,t_0)|\Psi(t_0)\rangle = |\Psi(t_0)\rangle$

有：

$$U(t_0,t_0) = I$$

(2)：求 $U(t,t_0)$

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

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)|\Psi(t)\rangle = HU(t,t_0)|\Psi(t)\rangle$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = HU(t,t_0)$$

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$$

(3)： $U(t,t_0)$ 是幺正算符

$$
\begin{aligned}
U(t,t_0) &= e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \\
U^\dagger(t,t_0) &= e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \\
U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0) &= U^\dagger(t,t_0)U(t,t_0) \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \\
&= e^0 = I
\end{aligned}
$$

因此，有：

$$|\Psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle$$

对比：

$$|\psi_{(B)}\rangle = S^\dagger|\psi_{(A)}\rangle$$

Note: 波函数随时间的演化服从的薛定谔方程，只是一种幺正变换。

(4) 分析平均值公式:

$$
\begin{aligned}
\bar{F} &= \langle\Psi(t)|F(t_0)|\Psi\rangle(t) \\
&= \langle\Psi(t_0)|U^\dagger(t,t_0)|F(t_0)|U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle \\
&= \langle\Psi(t_0)|U^\dagger(t,t_0)F(t_0)U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle \\
&= \langle\Psi(t_0)F(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle
\end{aligned}
$$

式中，令:

$$F(t,t_0) = U^\dagger(t,t_0)F(t_0)U(t,t_0)$$

对式:

$$F' = S^\dagger F S$$

Note: 算符随时间的演化与波函数随时间的演化是等价的，他们都是幺正变换。

世界的变化

”我们必须把科学当艺术，然后才能从科学中得到完整的知识”

…[德国] 歌德

课外作业

1. 试证明对于任意态 $\langle\varphi|$，若有 $\langle\varphi|\Psi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle$，则 $|\Psi\rangle = |\psi\rangle$
2. 基于位置算符的本征矢定义算符 $\rho = |x\rangle\langle x|$，试对任意态计算 $\langle\psi|\rho|\psi\rangle$
3. 试证明在幺正变换下两个态的内积保持不变.
4. 试证明在幺正变换下算符的本征值保持不变.
5. 试写出定态薛定谔方程和平均值公式在动量表象和 Q 表象中的具体形式
6. 设氢原子处于 $|\psi\rangle = 0.5Y_{11} + 0.4Y_{20}$ 态，试求 L_x,L_y 的可能值，取值概率及平均值

本章要点

1. 表象的定义
2. 求解指定波函数在指定表象的具体表示
3. 求解指定算符在指定表象的具体表示
4. 求解指定公式在指定表象的具体表示
5. 求解指定波函数、算符、公式在 Q 表象的表示
6. 厄密矩阵、特点及证明
7. 幺正矩阵、幺正变换及性质
8. 狄拉克记号，内积与外积，密度算符，密度矩阵，计算技巧，无表象量子力学
9. 表象变换、久期方程与矩阵对角化

期中考试!

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大為