量子与统计基础

第六章：算符与矩阵

金潮渊
信息与电子工程学院，微纳电子研究所

C6-1 厄米算符和可观测量

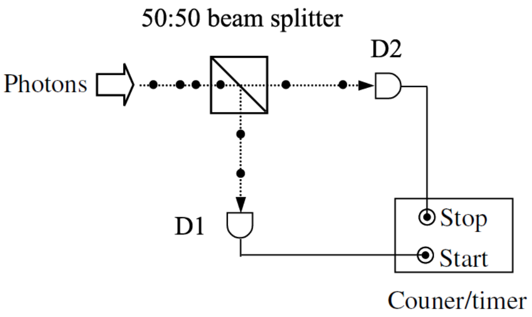
课程回顾

HBT实验与光子反聚束：

- HBT实验是一种检验光场强度相关性的实验方法，经常用来区分经典光源和非经典光源。
- HBT实验所记录的二阶关联函数，在粒子数表象下可表达为：

$$g^{(2)}(\tau)=\frac{\langle n_1(t)n_2(t+\tau)\rangle}{\langle n_1(t)\rangle\langle n_2(t+\tau)\rangle}$$

- 根据二阶关联函数，光源可分为：(1)聚束光源$g^{(2)}(0)>1$；(2)相干光源，$g^{(2)}(0)=1$；(3)反聚束光源，$g^{(2)}(0)<1$。
- 光子反聚束实验实际上是第一个只能用量子理论解释的量子光学实验。



波函数与算符

- 波函数和算符是量子理论的基石。体系的状态由波函数表示；可观测量用算符表示。
- 从矩阵力学角度来看，波函数满足抽象矢量的定义条件；算符作为线性变换作用于矢量之上。因此，线性代数是量子力学的自然语言。
- 在 N 维空间里，可以定义一套正交归一的基矢量，空间内的矢量 $\vec{\boldsymbol{a}}$ 都可以定义成映射在基矢量上的分量$\{a_n\}$，即

$$|\alpha\rangle = \vec{\boldsymbol{a}} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

- 两个矢量的内积则定义为$\langle\alpha|\beta\rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots a_N^* b_N$，是一个复数。线性变换 T 则用矩阵表示，比如

$$|\beta\rangle = T|\alpha\rangle \to \vec{\boldsymbol{\beta}} = T\vec{\boldsymbol{a}} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & t_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

希尔伯特空间

- 量子力学中的波函数一般是归一化的$\int |\Psi|^2 dx = 1$，假设在特定区域内平方可积函数的集合$f(x)$满足$\int |f(x)|^2 dx < \infty$，构成一个矢量空间，称为希尔伯特空间。量子力学中的波函数存在于希尔伯特空间中。
- 在希尔伯特空间中可以定义波函数的内积$\langle f|g\rangle \equiv \int_a^b f^*(x)g(x)dx$，这时有$\langle g|f\rangle = \langle f|g\rangle^*$。
- 如果一个波函数与自身的内积为1，我们称波函数是归一化的；如果两个波函数之间的内积为0，那么这两个波函数是正交的；如果存在一组函数既是归一的也是相互正交的，则称它们是正交归一的，即$\langle f_m|f_n\rangle = \delta_{mn}$。
- 如果存在一组函数，希尔伯特空间中的其他任何函数都能表示为这组函数的线性组合，那么这组函数是完备的，即

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n f_n(x)$$

如果$\{f_n(x)\}$是正交归一的，则$c_n = \langle f_n|f\rangle$。

厄米算符

- 可观测量 Q 的期望值可以用内积符号简洁地表示出来

$$\langle Q\rangle = \int \Psi^* \hat{Q}\Psi dx = \langle\Psi|\hat{Q}\Psi\rangle$$

- 一般认为测量的结果是实数，所以$\langle Q\rangle^* = \langle Q\rangle$，而且$\langle\Psi|\hat{Q}\Psi\rangle = \langle\hat{Q}\Psi|\Psi\rangle$。如果$\langle f|\hat{Q}f\rangle = \langle\hat{Q}f|f\rangle$对任何$f(x)$成立，我们称这样的算符 $\hat{Q}$ 为厄米算符。

- 对于厄米算符，$\langle f|\hat{Q}g\rangle = \langle\hat{Q}f|g\rangle$成立，所以厄米算符既可以作用在内积的右侧，也可以作用在内积的左侧。

- 由于厄米算符的期望值为实数，量子力学中的可观测量都是由厄米算符来表示。

确定值态

- 在量子测量中，由于不确定性原理，每次测量并不能得到同样的结果。但问题在于，是否能够找到一个态使得每次观测 Q 都得到同样的值 q。我们称这样的态为观测 Q 的**确定值态**。

- 我们知道，测量一个粒子处于定态 ψ_n 时的总能量，必定得到相应的能量本征值 E_n。因为 Q 的标准差在定态时应该为零

$$\sigma^2 = \left\langle \left(\hat{Q} - \langle Q \rangle\right)^2 \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \left(\hat{Q} - q\right)^2 \Psi \right\rangle = \langle (\hat{Q} - q)\Psi | (\hat{Q} - q)\Psi \rangle = 0$$

因此 $\hat{Q}\Psi = q\Psi$。确定值态是 Q 的本征函数，q 是对应的本征值。在确定值态上测量得到的结果是本征值。

- 算符所有本征函数的集合称为算符的**本征函数系**，所有本征值的集合称为算符的**本征值谱**。有时两个或者多个线性独立的本征函数对应于相同的本征值，这种情况称之为**简并**。

算符举例

- 定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$

- 对于给定势场，可以得到一系列特解 $\{\psi_n\}$，相应的能量本征值为 $\{E_n\}$。因此在态 ψ_n 上，对粒子总能量的测量 $\hat{H}$ 具有固定的值 E_n。ψ_n 称为算符 $\hat{H}$ 的本征态，也是算符 $\hat{H}$ 的确定值态，E_n 称为算符 $\hat{H}$ 的本征值。$\{\psi_n\}$ 组成 $\hat{H}$ 的本征函数系，$\{E_n\}$ 组成 $\hat{H}$ 的本征值谱。

- 当解 $\hat{H}$ 的本征方程，得到的某一本征值 E_n 可能对应不止一个本征函数，而是 f 个线性无关的本征函数 ψ_{n1}，ψ_{n2}，… ψ_{nf}。这种情况称为 f 度简并。即有

$$\hat{H}\psi_{ni} = E_n\psi_{ni} \qquad i = 1,2,\dots f$$

分立谱(1)

- 厄米算符的本征函数，即可观测量的定态，可以分成两类情况讨论：（1）分立谱。本征值是分立的；本征函数处于希尔伯特空间中，并构成物理上可实现的态。（2）连续谱。本征值连续；本征函数不可归一化。
- 某些算符仅有分立谱（谐振子的哈密顿量）；某些算符仅有连续谱（自由粒子的哈密顿量）；某些既有分立谱，也有连续谱（有限深方势阱中粒子的哈密顿量）。

定理一：厄米算符可归一化的本征函数的本征值是实数。

假设$\hat{Q}f = qf$，并且$\langle f|\hat{Q}f\rangle = \langle \hat{Q}f|f\rangle$，那么有$q\langle f|f\rangle = q^*\langle f|f\rangle$，因此$q = q^*$，证毕。

定理二：厄米算符属于不同本征值的本征函数是正交的。

假设$\hat{Q}f = qf$，$\hat{Q}g = q'g$，$\hat{Q}$是厄米算符，$\langle f|\hat{Q}g\rangle = \langle \hat{Q}f|g\rangle$，那么有$q'\langle f|g\rangle = q\langle f|g\rangle$，其中$q' \neq q$，因此$\langle f|g\rangle = 0$，证毕。

分立谱(2)

- 这就是为什么任意形状无限深势阱的定态波函数都是正交的，因为它们都是哈密顿量（可观测量）具有不同本征值的本征函数。注意：这不是哈密顿量所独有的性质，而是对所有可观测量的定态波函数都成立。

- 对于简并的情况，可以利用格拉姆·施密特（Gram-Schmidt）正交化步骤构建正交化的本征函数。因此，即使简并存在，本征函数仍然可以选择正交。

公理：可观测量算符的本征函数是完备的。

在有限维的矢量空间中，厄米矩阵的本征矢量构成一个希尔伯特空间，即任何一个矢量都可以用本征矢量的线性组合来表示。

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty} c_n f_n(x) \quad \text{其中 } c_n=\langle f_n | f \rangle$$

连续谱(1)

- 如果一个厄米算符的谱是连续的，由于内积可能不存在，其本征函数是不归一化的，定理一和定理二的证明就不成立。然而在某种意义上的三个基本性质（实数性，正交性，完备性）依然成立。下面给出一个实例。

实例一：动量算符的本征值和本征函数。

假设$f_p(x)$是本征函数，p 是本征值

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}f_p(x) = pf_p(x)$$

上式的一般解为

$$f_p(x) = Ae^{ipx/\hbar}$$

对于任何（复数的）p 值，解都不是平方可积的，即动量算符在希尔伯特空间内没有本征函数。然而对于实数的本征值，我们可以得到一个人为的正交归一性。

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{p'}^{*}(x)f_p(x)dx = |A|^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p-p')x/\hbar}dx = |A|^2 2\pi\hbar\delta(p-p')$$

连续谱(2)

如果我们取$A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$，则有

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

那么我们构造出

$$\langle f_{p'} | f_p \rangle = \delta(p - p')$$

这被称为狄拉克正交归一性，现在的指标是一个连续的变量，克罗内克符号变成了狄拉克符号。对于实数本征值，不仅正交归一性成立，其本征函数也是完备的，任何函数$f(x)$都可以写成

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) f_p(x) dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p) e^{ipx/\hbar} dp$$

其系数为

$$c(p') = \langle f_{p'} | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) \langle f_{p'} | f_p \rangle dp = \int_{-\infty}^{\infty} c(p) \delta(p - p') dp$$

连续谱(3)

- 尽管 $\hat{p}$ 的本征函数不处于希尔伯特空间内，但其中具有实数本征值的一部分，具有准正交归一性，它们不是可测量的物理态，但仍然很有用。

- 更一般地，如果厄米算符的谱是连续的，本征函数不可归一化，它们不在希尔伯特空间内并且不能代表可能的物理态；然而具有实数本征值的本征函数具有狄拉克正交归一性，并且是完备的。

广义统计诠释

- 如果测量一个处于$\Psi(x,t)$态的粒子的可观测量$Q(x,p)$，其结果一定是厄米算符 $\hat{Q}$ 的一个本征值。
- 如果 $\hat{Q}$ 的谱是分立的，得到正交归一函数$f_n(x)$相应的本征值 q_n 的概率是$|c_n|^2$，其中$c_n = \langle f_n|\Psi\rangle$。
- 如果 $\hat{Q}$ 的谱是连续的，具有实数本征值 $q(z)$ 以及狄拉克正交归一的本征函数$f_z(x)$，则得到结果在 dz 中的概率是$|c(z)|^2dz$，其中$c(z) = \langle f_z|\Psi\rangle$。
- 测量之后，波函数坍缩到相应的本征态。这就是所谓的波函数的广义统计诠释。

参考文献

- 厄米算符和可观测量主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第3.1-3.4节。

C6-2 矢量和狄拉克符号

课程回顾

厄米算符和可观测量：

- 量子力学中的可观测量一般情况下由厄米算符来表示。厄米算符的期望值为实数，满足

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

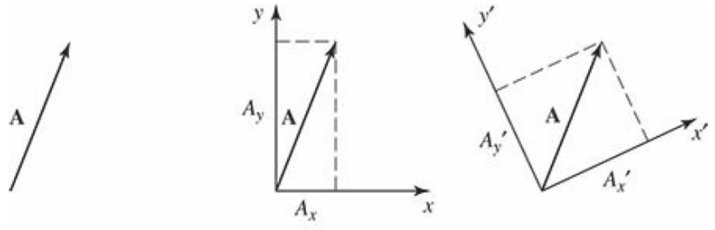
- 量子力学中的**确定值态**是算符的本征函数。算符所有本征函数的集合称为算符的**本征函数系**，所有本征值的集合称为算符的**本征值谱**。
- 如果厄米算符的本征值谱是分立的：（1）厄米算符可归一化本征函数的本征值是实数；（2）厄米算符属于不同本征值的本征函数是正交的；（3）可观测量算符的本征函数是完备的。
- 如果厄米算符的本征值谱是连续的，本征函数不可归一化，它们不在希尔伯特空间内并且不能代表可能的物理态；然而具有实数本征值的本征函数具有狄拉克正交归一性，并且是完备的。

坐标变换

- 在 N 维空间里，可以定义一套正交归一的基矢量，空间内的矢量 $\vec{\boldsymbol{a}}$ 都可以定义成映射在基矢量上的分量$\{a_n\}$，即

$$|\alpha\rangle = \vec{\boldsymbol{a}} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

- 以二维空间的矢量 $\boldsymbol{A}$ 为例，我们可以建立直角坐标轴 x 和 y，并且规定$A_x = \boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{A}$，$A_y = \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{A}$，也完全可以建立另一种坐标轴 x' 和 y'，并且规定$A'_x = \boldsymbol{i}'\cdot\boldsymbol{A}$，$A'_y = \boldsymbol{j}'\cdot\boldsymbol{A}$。但它们是同一矢量，即矢量本身存在于空间中，不依赖于坐标系的选择。



矢量

- 量子力学中的波函数存在于希尔伯特空间中，满足抽象矢量的定义条件。因此可以由希尔伯特空间中的矢量符号来表示，即$|\mathcal{S}(t)\rangle$。

- 我们可以用任何不同的基来表示它，比如波函数在直角坐标系中可以表示为，$\Psi(x,t)=\langle x|\mathcal{S}(t)\rangle$，$\Psi(x,t)$相当于$|\mathcal{S}(t)\rangle$用坐标本征函数的基表示时的展开系数。同理，动量空间中的波函数可以表示为，$\Phi(p,t)=\langle p|\mathcal{S}(t)\rangle$，$\Phi(x,t)$相当于$|\mathcal{S}(t)\rangle$用动量本征函数的基表示时的展开系数。或者，我们可以把$|\mathcal{S}(t)\rangle$用能量本征函数的基展开，即$c_n(t)=\langle n|\mathcal{S}(t)\rangle$。

- 以上三种展开方法表示的都是同一个波函数

$$|\mathcal{S}(t)\rangle \longrightarrow \int \Psi(y,t)\delta(x-y)dy = \int \Phi(p,t)\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}dp = \sum_n c_n e^{-iE_nt/\hbar}\psi_n(x)$$

算符的矩阵表达

算符是一种线性变换，可以将一个矢量变换成另一个矢量，即

$$|\beta\rangle = \hat{Q}|\alpha\rangle$$

考虑一组基$\{|e_n\rangle\}$，不同的矢量可以由它们在基上的分量来表示，如

$$|\alpha\rangle = \sum_n a_n|e_n\rangle \qquad a_n = \langle e_n|\alpha\rangle \quad \text{和} \quad |\beta\rangle = \sum_n b_n|e_n\rangle \qquad b_n = \langle e_n|\beta\rangle$$

在这组基上的算符可以表示为 $\quad Q_{mn} = \langle e_m|\hat{Q}|e_n\rangle$

$$|\beta\rangle = \sum_n b_n|e_n\rangle = \sum_n a_n\hat{Q}|e_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \sum_n b_n\langle e_m|e_n\rangle = \sum_n a_n\langle e_m|\hat{Q}|e_n\rangle$$

因此

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

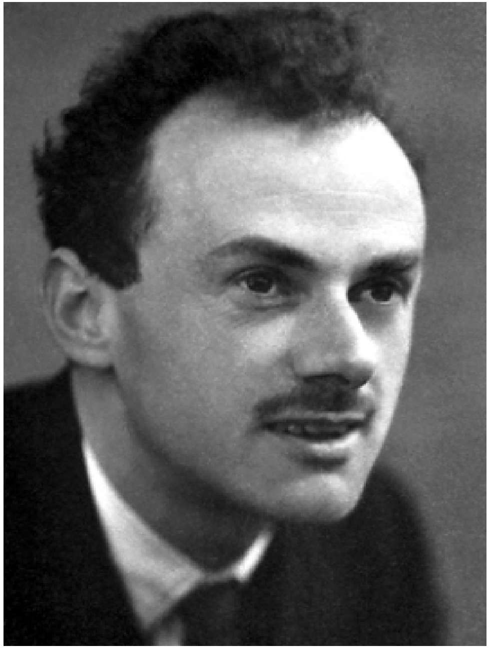
表象

- 希尔伯特空间中的坐标系又被称作表象。选择不同力学量的本征函数（本征矢量）为基，就对应于不同的坐标系，也就是对应于不同的表象。
- 不仅波函数（矢量）在不同的表象下的表达不同，算符在不同表象下的表达也不同，举一个我们熟悉的简单例子

$$\hat{x}(\text{位移算符}) \rightarrow \begin{cases} x & (\text{位移表象}) \\ i\hbar\dfrac{\partial}{\partial p} & (\text{动量表象}) \end{cases}$$

$$\hat{p}(\text{动量算符}) \rightarrow \begin{cases} -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x} & (\text{位移表象}) \\ p & (\text{动量表象}) \end{cases}$$

狄拉克(Paul Dirac,1902-1984)



- 保罗·狄拉克，英国理论物理学家，量子力学的奠基者之一，对量子电动力学早期的发展作出重要贡献。
- 1928年他把相对论引进了量子力学，建立了相对论形式的薛定谔方程，也就是著名的狄拉克方程。这一方程具有两个特点：一是满足相对论的所有要求，适用于运动速度无论多快电子；二是它能自动地导出电子有自旋的结论，并且从理论上预言了正电子的存在。他因创立有效的、新型式的原子理论而获得1933年的诺贝尔物理学奖。
- 狄拉克是量子辐射理论的创始人，曾经和费米各自独立发现了费米-狄拉克统计法。
- 狄拉克建议把内积$\langle\alpha|\beta\rangle$分成两部分，称之为左矢$\langle\alpha|$，和右矢$|\beta\rangle$。后者是一个矢量，前者其实是定义在波函数上的泛函。这就是狄拉克代数。

狄拉克符号(1)

- 在函数空间中，狄拉克符号中的左矢和右矢分别可以表示为

$$\langle f| = \int f^*(\dots)dx \qquad |f\rangle = \int f(\dots)dx$$

- 在矩阵表达中，左矢表示为一个行矩阵，右矢则表示为一个列矩阵

$$\langle \alpha| = [\alpha_1^* \quad \alpha_2^* \quad \alpha_3^* \quad \cdots \quad \alpha_{n-1}^* \quad \alpha_n^*] \qquad |\alpha\rangle = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \dots \\ \alpha_{n-1} \\ \alpha_n \end{bmatrix}$$

- 所有的左矢集合构成了另外一个矢量空间，即所谓的对偶空间。

投影算符

- 狄拉克符号允许左矢分开处理，提供了一个有力而且简洁的工具。举例来说，假如$|\alpha\rangle$是一个归一化的矢量。我们可以定义算符$\hat{P} \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha|$，它可以从任意矢量中选出沿$|\alpha\rangle$方向的部分

$$\hat{P}|\beta\rangle \equiv \langle\alpha|\beta\rangle|\alpha\rangle$$

  因此我们称它为$|\alpha\rangle$张成的一维子空间的**投影算符**。

- 如果$\{|e_n\rangle\}$是一组分立的正交归一的基矢量$\langle e_m|e_n\rangle = \delta_{mn}$，则有$\sum_n |e_n\rangle\langle e_n| = 1$ ，即所谓的恒等算符。将恒等算符作用在任意一个矢量$|\alpha\rangle$上

$$\sum_n |e_n\rangle\langle e_n|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$$

- 类似地，如果$\{|e_z\rangle\}$是一组连续的狄拉克正交归一的基矢量$\langle e_z|e_{z'}\rangle = \delta(z - z')$，则有

$$\int |e_z\rangle\langle e_{z'}|\, dz = 1$$

狄拉克符号(2)

- 在厄米算符的定义中，我们使用了$\langle f|\hat{Q}f\rangle = \langle\hat{Q}f|f\rangle$。如果用左矢和右矢的方式展开，应当写作$\langle f|\hat{Q}|f\rangle$，但这里$\langle\hat{Q}f|$实际上是$\hat{Q}|f\rangle$在对偶空间中的矢量，$\langle\hat{Q}f| = \langle f|\hat{Q}^\dagger$。

- 算符代表着矢量之间的转换，因此我们可以用狄拉克符号表示算符之间的运算，比如
  a. 求和 $$(\hat{Q}+\hat{R})|\alpha\rangle = \hat{Q}|\alpha\rangle + \hat{R}|\alpha\rangle$$
  b. 相乘 $$\hat{Q}\hat{R}|\alpha\rangle = \hat{Q}\big(\hat{R}|\alpha\rangle\big)$$

- 有些场合，也可以定义算符的函数，但需要非常小心，比如

$$e^{\hat{Q}} \equiv 1 + \hat{Q} + \frac{1}{2}\hat{Q}^2 + \frac{1}{3!}\hat{Q}^3 + \cdots$$

$$\frac{1}{1-\hat{Q}} \equiv 1 + \hat{Q} + \hat{Q}^2 + \hat{Q}^3 + \cdots$$

表象变换(1)

- 狄拉克符号让我们不用过多考虑基矢量的问题。比如我们可以定义不同的基上的恒等算符

$$1 = \int dx|x\rangle\langle x| \qquad 1 = \int dp|p\rangle\langle p| \qquad 1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$$

- 所以希尔伯特空间中一般矢量$|\mathcal{S}(t)\rangle$分别表示为

$$|\mathcal{S}(t)\rangle = \int dx\,|x\rangle\langle x|\mathcal{S}(t)\rangle \equiv \int \Psi(x,t)\,|x\rangle dx$$

$$|\mathcal{S}(t)\rangle = \int dp\,|p\rangle\langle p|\mathcal{S}(t)\rangle \equiv \int \Phi(p,t)\,|p\rangle dp$$

$$|\mathcal{S}(t)\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\mathcal{S}(t)\rangle \equiv \sum_n c_n(t)|n\rangle$$

表象变换(2)

- 以位移和动量算符为例，在位移表象下 $\hat{x} \to x$

  在动量表象下 $$\hat{x} \to i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$$

- 在狄拉克符号表示中 $$\langle x|\hat{x}|\mathcal{S}(t)\rangle = x\Psi(x,t)$$

$$\langle p|\hat{x}|\mathcal{S}(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial p}$$

表象变换(3)

- 假设算符$\hat{A}$和$\hat{B}$的完备的本征矢量系分别为$\{|a_n\rangle\}$和$\{|b_n\rangle\}$，它们所张开的空间分别成为A表象和B表象，可以定义两表象下的变换算符为$\hat{U}$，即有

$$|b_n\rangle = \hat{U}|a_n\rangle$$

$$\hat{U} = \sum_n |b_n\rangle\langle a_n|$$

- 表象变换算符$\hat{U}$是所谓的幺正算符，即有 $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$

$$\hat{U}^\dagger\hat{U} = \left(\sum_n |b_n\rangle\langle a_n|\right)^\dagger \sum_k |b_k\rangle\langle a_k| = \sum_{n,k} |a_n\rangle\langle b_n|b_k\rangle\langle a_k| = \sum_{n,k} |a_n\rangle\langle a_k|\delta_{nk} = \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = 1$$

参考文献

- 矢量和狄拉克符号主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第3.6节。

- 坐标表象部分的内容主要参考：
  - 汪德新，《量子力学（第二版）》，第3.2节。

C6-3 对易关系和不确定性原理

课程回顾

矢量与狄拉克符号：

- 量子力学中的波函数存在于希尔伯特空间中，满足抽象矢量的定义条件。因此可以由希尔伯特空间中的矢量符号来表示。
- 算符是一种线性变换，可以将一个矢量变换成另一个矢量。
- 希尔伯特空间中的坐标系又被称作表象。选择不同力学量的本征函数（本征矢量）为基，就对应于不同的坐标系，也就是对应于不同的表象。
- 假设算符$\hat{A}$和$\hat{B}$的完备的本征矢量系分别为$\{|a_n\rangle\}$和$\{|b_n\rangle\}$，它们所张开的空间分别成为A表象和B表象，可以定义两表象下的变换算符为$\hat{U}$，表象变换算符$\hat{U}$是所谓的幺正算符。

力学量的平均值(1)

- 当粒子处于算符 $\hat{A}$ 的某一本征态 $|\psi_n\rangle$ 时，力学量 A 将有确定值 λ_n，绝不会是任何别的值。例如，处于哈密顿量算符 $\hat{H}$ 本征态基态$|\psi_0\rangle$的一维谐振子，其能量为 $E=\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。对处于基态的一维谐振子进行能量值的测量，将得到唯一确定的值。

$\hat{A}$ 的归一化的本征态$|\psi_n\rangle$满足

$$\hat{A}|\psi_n\rangle=\lambda_n|\psi_n\rangle$$

左乘$\langle\psi_n|$，得到

$$\langle\psi_n|\hat{A}|\psi_n\rangle=\langle\psi_n|\lambda_n|\psi_n\rangle$$

所以

$$\lambda_n=\langle\psi_n|\hat{A}|\psi_n\rangle$$

此即在 $\hat{A}$ 的本征态$|\psi_n\rangle$中，对 $\hat{A}$ 值进行测量结果的表达式！

力学量的平均值(2)

- 当粒子处于算符 $\hat{A}$ 的非本征态 $|\phi\rangle$， 可由本征态的线性叠加表示

$$|\phi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$$

此时对 $\hat{A}$ 的测量，将不能得到确定值，有可能是特征值谱系中的任何一个（$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$），但不会是特征值谱意外的其他值。而且各测量结果 λ_n 对应的几率为 P_n 。测量平均值为

$$\bar{A} = \sum_n P_n \lambda_n$$

其中

$$\sum_n P_n = 1$$

同时我们知道

$$\bar{A} = \langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle$$

力学量的平均值(3)

$$\bar{A} = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \left(\sum_m c_m^* \langle \psi_m | \right) \hat{A} \left(\sum_n c_n | \psi_n \rangle \right)$$

$$= \left(\sum_m c_m^* \langle \psi_m | \right) \left(\sum_n c_n \lambda_n | \psi_n \rangle \right) = \sum_{m,n} \lambda_n c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n \lambda_n |c_n|^2$$

所以

$$P_n = |c_n|^2$$

如果$\langle \phi | \phi \rangle = 1$，则

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

如果对态$|\phi\rangle$的测量，坍缩到任意本征态$|\psi_n\rangle$，则

$$\bar{A} = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \lambda_n$$

力学量同时有确定值的条件

- 同一态中，粒子的坐标和动量不可能同时有确定值，动能和势能也不可能同时有确定值，但不等于说任何两个力学量都不可能同时有确定值。力学量 A 和 B 在态 $|\phi\rangle$ 中同时有确定值的条件是：算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易，$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$。而且$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$有共同的本征函数系。

证明：假设算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易，$|\psi_n\rangle$是 $\hat{A}$ 的任一本征函数，相应的本征值为 λ_n（假设无简并）

$$\hat{A}|\psi_n\rangle=\lambda_n|\psi_n\rangle$$

用算符 $\hat{B}$ 左乘两边，可得

$$\hat{B}\hat{A}|\psi_n\rangle=\hat{A}\hat{B}|\psi_n\rangle=\lambda_n\hat{B}|\psi_n\rangle$$

由上式可知，$\hat{B}|\psi_n\rangle$ 也是 $\hat{A}$ 的、属于本征值 λ_n 的本征函数。已知 λ_n 无简并，属于 λ_n 的本征函数只有一个，所以 $\hat{B}|\psi_n\rangle$ 和 $|\psi_n\rangle$ 描写的是同一状态，它们最多相差一个常数因子。

- 当 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易，则 $\hat{A}$ 的本征函数也是 $\hat{B}$ 的本征函数，它们有共同的本征函数系。在用一态中，力学量 A 具有确定的值 λ_n，力学量 B 具有确定的值 η_n，满足$\hat{B}|\psi_n\rangle=\eta_n|\psi_n\rangle$。

不确定性原理(1)

- 位移和动量之间的不确定性原理 $\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

对于任意一个厄米算符 $\hat{A}$（可观测量A）

$$\sigma_A^2 = \left\langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle\right)^2 \right\rangle = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)\psi | (\hat{A} - \langle A \rangle)\psi \rangle = \langle f | f \rangle$$

这里

$$f = (\hat{A} - \langle A \rangle)\psi$$

同理可得，对于任意一个厄米算符 $\hat{B}$（可观测量B）

$$\sigma_B^2 = \left\langle \left(\hat{B} - \langle B \rangle\right)^2 \right\rangle = \langle (\hat{B} - \langle B \rangle)\psi | (\hat{B} - \langle B \rangle)\psi \rangle = \langle g | g \rangle$$

由施瓦茨不等式得到 $\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq |\langle f | g \rangle|^2$

对于任意一个复数 z 有 $|z|^2 \geq [\mathrm{Im}(z)]^2 = \left[\frac{1}{2i}(z - z^*)\right]^2$

不确定性原理(2)

综合以上两个不等式得到
$$\sigma_A^2\sigma_B^2 \geq |\langle f|g\rangle|^2 \geq \left(\frac{1}{2i}[\langle f|g\rangle - \langle g|f\rangle]\right)^2$$

这里
$$\langle f|g\rangle = \langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\,|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\,\rangle = \langle\psi\,|(\hat{A}-\langle A\rangle)(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\,\rangle$$
$$= \langle\psi\,|(\hat{A}\hat{B}-\hat{A}\langle B\rangle-\hat{B}\langle A\rangle+\langle A\rangle\langle B\rangle)\psi\,\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{B}\psi\rangle - \langle B\rangle\langle\psi|\hat{A}\psi\rangle - \langle A\rangle\langle\psi|\hat{B}\psi\rangle + \langle A\rangle\langle B\rangle\langle\psi|\psi\rangle$$
$$= \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle B\rangle\langle A\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle + \langle A\rangle\langle B\rangle = \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle B\rangle\langle A\rangle$$

同理有
$$\langle g|f\rangle = \langle\hat{B}\hat{A}\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle$$

所以
$$\langle f|g\rangle - \langle g|f\rangle = \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{B}\hat{A}\rangle = \langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle$$

我们得到了不确定性原理的一般表达式
$$\sigma_A^2\sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle\right)^2$$

不确定性原理(3)

$$\sigma_A^2\sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle\right)^2$$

对于两个典型的可观测量：坐标（$A = x$）和动量（$B = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$）有

$$[x,p] = i\hbar$$

所以

$$\sigma_x^2\sigma_p^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{x},\hat{p}]\rangle\right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$$

这就是海森堡的不确定性原理

$$\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- 事实上，每一对算符不对易的可观测量的都存在一个“不确定原理”— 我们称它们为不相容可观测量。不相容可观测量没有完备的共同本征函数系。
- 不确定原理并不是量子力学中一个额外的假设，而是统计诠释的结果。你当然可以测量一个粒子的位置，但是测量本身使波函数坍塌为一个尖峰，这样波的傅立叶展开中波长（动量）分布范围很宽。如果你此时再去测量动量，这个态就会坍塌为一个长正弦波，具有确定的波长。但是此刻的粒子已经不再处于第一次测量时你得到的位置。只有波函数同时是两个力学量的本征态时，才有可能在不破坏粒子的状态的情况下进行第二次测量。

能量-时间不确定性原理(1)

当测量一个体系变化的快慢时，我们可以算可观测量的期望值对时间的导数

$$\frac{d}{dt}\langle Q\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{Q}\psi\rangle = \left\langle\frac{\partial\psi}{\partial t}\middle|\hat{Q}\psi\right\rangle + \left\langle\psi\middle|\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\psi\right\rangle + \left\langle\psi\middle|\hat{Q}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle$$

由薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

所以

$$\frac{d}{dt}\langle Q\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{Q}]\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\right\rangle$$

对于两个可观测量：$\hat{A} = H$和$\hat{B} = Q$有（ Q 不显含时间）

$$\sigma_H^2\sigma_Q^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{H},\hat{Q}]\rangle\right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2\left(\frac{d}{dt}\langle Q\rangle\right)^2$$

所以

$$\sigma_H\sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2}\left|\frac{d}{dt}\langle Q\rangle\right|$$

能量-时间不确定性原理(2)

我们定义能量和时间的变化量

$$\sigma_H = \Delta E \qquad\qquad \sigma_Q = \left|\frac{d}{dt}\langle Q\rangle\right|\Delta t$$

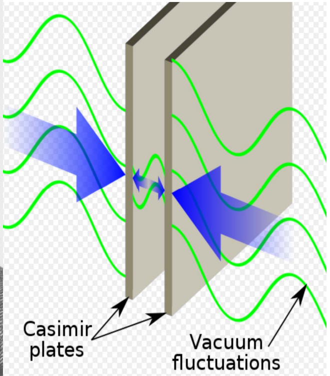
所以

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

这就是能量-时间不确定性原理。

- 这里Δt完全依赖于你所关心的那个可观测量（Q）— 对有的可观测量变化较快，而有些较慢。但是，如果ΔE很小的话，则所有的可观测量的变化速率一定是非常平缓的；或者，换言之，假如任一可观测量变化很快的话，能量的“不确定”必定很大。
- 常常有人说，不确定原理意味着量子力学中能量不是严格守恒— 就是说你被允许“借出”能量ΔE，只要在$\Delta t \sim \hbar/2\Delta E$时间内还回；违背守恒越大，它所经历的时间越短。注意：量子力学在任何地方都不允许违背能量守恒，在推导公式 的过程中显然也没有违背能量守恒。但是不确定原理是如此强大坚实，从而很多物理学家习惯于这样应用它。

真空场和虚光子



- 一维谐振子模型下，我们解薛定谔方程，得到振子的零点能量。

- 真空中充满了任意频率电磁波的真空电磁场，其能量为光子能量的一半

$$E = \frac{\hbar\omega}{2}$$

- 亨德里克·卡西米尔（Hendrik Casimir，1909-2000）于1948年提出的一种真空中金属平板相互吸引的现象，此效应随后被检测到，并以卡西米尔力为名纪念他。

- 卡西米尔力可以看作真空中虚光子涨落导致的交换力，“虚光子”存在的时间满足能量-时间不确定性原理，即$\Delta t \sim \hbar/2\Delta E = 1/\omega$，大约在$10^{-14}$秒的量级。

参考文献

- 对易关系和不确定性原理主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第3.5节。

- 力学量的平均值和不同力学量同时有确定值的条件主要参考
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第3-5，3-6小节的内容。

C6-1 纯态和混态

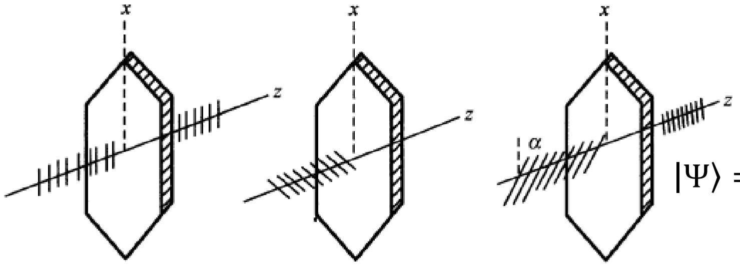
课程回顾

对易关系与不确定性原理：

- 当粒子处于算符 $\hat{A}$ 的某一本征态 $|\psi_n\rangle$ 时，力学量 A 将有确定值 λ_n。当粒子处于算符 $\hat{A}$ 的非本征态 $|\phi\rangle$时，测量将得到特征值谱系中的任何一个（$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$）。对态$|\phi\rangle$的测量，将坍缩到任意本征态$|\psi_n\rangle$和本征值$\lambda_n$。
- 力学量 A 和 B 在态 $|\phi\rangle$ 中同时有确定值的条件是：算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易，$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$。$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$将具有共同的本征函数系。
- 事实上，每一对算符不对易的可观测量都存在一个“不确定原理”— 我们称它们为不相容可观测量。不相容可观测量没有完备的共同本征函数系。比如位移和动量，时间和能量，粒子数和相位。

纯态

- 到现在为止，我们考虑的量子态都是所谓的“纯态”。这里我们回到光子偏振态的实验来理解纯态这个概念。
- 如果我们考虑一个光学的线性偏振片。从量子力学看来，应该按照态叠加原理来理解这个实验：即一个偏振方向与晶轴成 α 角的光子，部分地处于沿晶轴方向偏振的态 ψ_x，部分地处在与晶轴方向垂直的态 ψ_y。两个量子态的线性叠加即为$|\Psi\rangle = \cos\alpha\,|\psi_x\rangle + \sin\alpha\,|\psi_y\rangle$。光子处在$|\psi_x\rangle$态和$|\psi_y\rangle$态上的几率分别为$\cos^2\alpha$和$\sin^2\alpha$。在这种情况下我们一定能找到一种偏振片，100%的光子都可以通过它。这种能够用波函数线性叠加来描述的态叫做**纯态**。



$$|\Psi\rangle = \cos\alpha\,|\psi_x\rangle + \sin\alpha\,|\psi_y\rangle$$

密度算符和密度矩阵

- 对于一个纯态波函数$|\Psi\rangle$，算符 A 的期望值为$\langle A\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$。定义一个密度算符（在希尔伯特空间中，即矢量的投影算符）

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

- 如果考虑一组正交归一的基函数$\{|e_j\rangle\}$，在这组基函数的表象中，算符 A 的矩阵形式为

$$A_{ij} = \langle e_i|\hat{A}|e_j\rangle$$

所以定义密度矩阵

$$\rho_{ij} = \langle e_i|\hat{\rho}|e_j\rangle = \langle e_i|\Psi\rangle\langle\Psi|e_j\rangle$$

- 密度算符和密度矩阵具有以下性质

$$\rho^2 = \rho$$

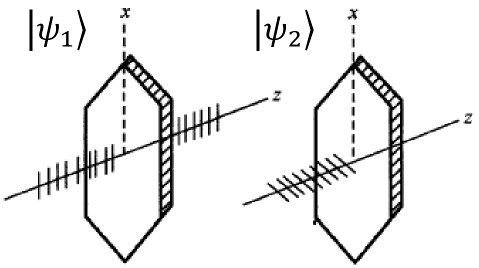
$$\rho^\dagger = \rho$$

$$\mathrm{Tr}(\rho) = \sum_i \rho_{ii} = 1$$

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(\rho A)$$

混态

- 如果我们假设在光子偏振态的实验中，我们使用的是两束来自于不同激光器的光子。其中一束激光处于 x 偏振上，另一束激光处于 y 偏振上。或者一般地讲，处于任意两种不同的偏振，即 $|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$的组合上。在这种情况下，我们不能找到一种偏振片，100%的光子都可以通过它。这个例子等于是告诉我们，某些量子态并不能使用简单的波函数线性叠加来表示，而是波函数几率（纯态）和经典概率的混合。比如在这个例子里，如果我们使用$c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$的形式，那我们必然可以找到一种偏振片， 100%的光子都可以通过它。
- 这种不能简单地使用波函数线性叠加而必须部分地借助于经典概率来描述的态叫做混态。



混态的密度算符和密度矩阵

- 对于混态波函数$\left|\Psi_k\right\rangle$（注意不能简单地线性叠加），算符 A 的期望值为 $\langle A\rangle=\sum_k p_k\langle\Psi_k|\hat{A}|\Psi_k\rangle$，其中$p_k$是混态处于$\left|\Psi_k\right\rangle$上的经典几率。这时我们定义密度算符：

$$\hat{\rho}\equiv\sum_k p_k|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad \text{其中 } 0\le p_k\le 1 \text{ 和 } \sum_k p_k=1$$

- 如果考虑一组正交归一的基函数$\{|e_i\rangle\}$，在这组基函数的表象中，定义混态的密度矩阵

$$\rho_{ij}=\sum_k p_k\,\langle e_i|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|e_j\rangle$$

这里我们同样会有

$$\rho^\dagger=\rho$$

$$\mathrm{Tr}(\rho)=\sum_i\rho_{ii}=1$$

$$\langle A\rangle=\mathrm{Tr}(\rho A)$$

但是

$$\rho^2\neq\rho$$

密度矩阵的性质(1)

我们从混态的密度算符出发 $$\hat{\rho} \equiv \sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$$

纯态波函数是基函数的展开 $$|\Psi_k\rangle = \sum_i c_i^{(k)} |e_i\rangle$$

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \left(\sum_i c_i^{(k)} |e_i\rangle\right)\left(\sum_j \left(c_j^{(k)}\right)^* \langle e_j|\right) = \sum_{i,j}\left(\sum_k p_k c_i^{(k)} \left(c_j^{(k)}\right)^*\right)|e_i\rangle\langle e_j|$$

在此基函数表象下

$$\rho_{ij} \equiv \langle e_i|\hat{\rho}|e_j\rangle = \sum_k p_k c_i^{(k)} \left(c_j^{(k)}\right)^*$$

同理可得 $$\rho_{ji} \equiv \langle e_j|\hat{\rho}|e_i\rangle = \sum_k p_k c_j^{(k)} \left(c_i^{(k)}\right)^* = \rho_{ij}{}^*$$

所以密度矩阵（密度算符）是厄米算符 $$\rho^\dagger = \rho$$

密度矩阵的性质(2)

- 考虑密度矩阵对应于基函数$|e_m\rangle$的对角元素，$\left|c_m^{(k)}\right|^2$是在纯态 k 中发现 m 态（或者基函数）的几率，而$P_k\left|c_m^{(k)}\right|^2$是在混态中发现 m 态的几率。

- 所有对角元素的和可以表示为

$$\mathrm{Tr}(\rho)=\sum_m \rho_{mm}=\sum_m\sum_k P_k\left|c_m^{(k)}\right|^2=\sum_k P_k\sum_m\left|c_m^{(k)}\right|^2=\sum_k P_k=1$$

这是因为我们假设基函数是正交归一的，而且混态中所有纯态的几率和为1。

- 这里我们没有讨论非对角元素，并非它们不重要，它们代表了各态之间的相干性。

密度矩阵的性质(3)

考虑算符 $\hat{A}$ 代表的一个可观测量：

$$\rho\hat{A} = \sum_{i,j}\left(\sum_k p_k c_i^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*\right)|e_i\rangle\langle e_j|\hat{A}$$

在$\{|e_i\rangle\}$代表的基函数表象下，对角元素为

$$\langle e_q|\rho\hat{A}|e_q\rangle = \sum_{i,j}\left(\sum_k p_k c_i^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*\right)\langle e_q|e_i\rangle\langle e_j|\hat{A}\left|e_q\right\rangle = \sum_{i,j}\left(\sum_k p_k c_i^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*\right)\delta_{qi}\langle e_j|\hat{A}\left|e_q\right\rangle$$

$$= \sum_j\sum_k p_k c_q^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*\langle e_j|\hat{A}\left|e_q\right\rangle$$

所以对角元素的和为

$$\mathrm{Tr}\left(\rho\hat{A}\right) \equiv \sum_q\langle e_q|\rho\hat{A}|e_q\rangle = \sum_k p_k\left(\sum_j\left(c_j^{(k)}\right)^*\langle e_j|\right)\hat{A}\left(\sum_q c_q^{(k)}\left|e_q\right\rangle\right) = \sum_k p_k\langle\Psi_k|\hat{A}|\Psi_k\rangle = \langle A\rangle$$

密度矩阵的性质(4)

同样从混态的密度算符出发 $\hat{\rho} \equiv \sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$

我们可以写出密度算符的平方

$$\rho^2 = \left(\sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\right)\left(\sum_l p_l |\Psi_l\rangle\langle\Psi_l|\right) = \sum_{k,l} p_k p_l\, |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\Psi_l\rangle\langle\Psi_l|$$

$$= \sum_{k,l} p_k p_l\, |\Psi_k\rangle\langle\Psi_l|\delta_{kl} = \sum_k p_k^2\, |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \le \sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| = \rho$$

注意：我们这里默认了混态之间的基函数正交（实际上也具有归一性），可以参考耦合势阱模型中我们引入的直和概念。

密度矩阵的含时演化(1)

混态的含时演化过程遵守薛定谔方程： $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_k\rangle = \hat{H}|\Psi_k\rangle$

利用混态的基函数展开，即有 $$i\hbar\sum_j \frac{\partial c_j^{(k)}(t)}{\partial t}\left|e_j\right\rangle = \sum_j c_j^{(k)}(t)\,\hat{H}\left|e_j\right\rangle$$

在等式两边左乘$\langle e_i|$，得到 $$i\hbar\frac{\partial c_i^{(k)}(t)}{\partial t} = \sum_j c_j^{(k)}(t)H_{ij}$$ 这里 $H_{ij} = \langle e_i|\hat{H}|e_j\rangle$

取等式两边的复共轭，并置换下标得到（$H_{mj}^* = H_{mj}$）

$$-i\hbar\frac{\partial\left(c_j^{(k)}(t)\right)^*}{\partial t} = \sum_m \left(c_m^{(k)}(t)\right)^* H_{mj}$$

考虑到

$$\rho_{ij} \equiv \langle e_i|\hat{\rho}|e_j\rangle = \sum_k p_k c_i^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*$$

密度矩阵的含时演化(2)

可以得到

$$\frac{\partial\rho_{ij}}{\partial t}=\sum_k p_k\left(c_i^{(k)}\frac{\partial\left(c_j^{(k)}\right)^*}{\partial t}+\left(c_j^{(k)}\right)^*\frac{\partial c_i^{(k)}}{\partial t}\right)$$

$$=\frac{i}{\hbar}\sum_k p_k\left(c_i^{(k)}\sum_m\left(c_m^{(k)}\right)^*H_{mj}-\left(c_j^{(k)}\right)^*\sum_n c_n^{(k)}H_{in}\right)$$

$$=\frac{i}{\hbar}\left(\sum_m\left(\sum_k p_k c_i^{(k)}\left(c_m^{(k)}\right)^*\right)H_{mj}-\sum_n H_{in}\left(\sum_k p_k c_n^{(k)}\left(c_j^{(k)}\right)^*\right)\right)$$

所以

$$\frac{\partial\rho_{ij}}{\partial t}=\frac{i}{\hbar}\left(\sum_m\rho_{im}H_{mj}-\sum_n H_{in}\rho_{nj}\right)=\frac{i}{\hbar}\left(\left(\rho\hat{H}\right)_{ij}-\left(\hat{H}\right)\rho_{ij}\right)=\frac{i}{\hbar}\left[\rho,\hat{H}\right]_{ij}$$

我们得到密度矩阵的含时演化方程，即所谓的Liouville方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{i}{\hbar}\left[\rho,\hat{H}\right]$$

参考文献

- 纯态和混态主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第12.3节。

- 密度算符的性质和Liouville方程主要参考
  - David A.B. Miller, Quantum Mechanics for Scientists and Engineers, Cambridge University Press (2008). 第14.2-14.4小节的内容。

第六章小结

- 量子力学中的可观测量一般情况下由厄米算符来表示。厄米算符的期望值为实数。如果厄米算符的本征值谱是分立的，则厄米算符的本征函数满足正交归一性和完备性。如果厄米算符的本征值谱是连续的，本征函数不可归一化，它们不在希尔伯特空间内并且不能代表可能的物理态；然而具有实数本征值的本征函数具有狄拉克正交归一性，并且是完备的。
- 量子力学中的波函数存在于希尔伯特空间中，可以由希尔伯特空间中的矢量符号来表示。希尔伯特空间中的坐标系被称作表象。选择不同力学量的本征函数（本征矢量）为基，就对应于不同的坐标系，也就是对应于不同的表象。表象之间的变换算符为幺正算符。
- 力学量 A 和 B 在态 $|\phi\rangle$ 中同时有确定值的条件是：算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易，$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$。$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$将具有共同的本征函数系。每一对算符不对易的可观测量都存在一个“不确定原理”— 我们称它们为不相容可观测量。
- 能够用波函数线性叠加来描述的量子态叫做纯态。不能简单地使用波函数线性叠加而必须部分地借助于经典概率来描述的量子态叫做混态。混态的密度矩阵为 $\hat{\rho}\equiv\sum_k p_k|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$。