量子力學

第三章：形式理论

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

hyang@ustc.edu.cn

October 31, 2018

量子力学的两块基石：

我们知道：量子力学体系的状态用波函数表示．然而，

波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 本身并不是一个可以观测的物理量．

欲知体系处于 $\psi(\vec{r},t)$ 态时诸如“动量 $\vec{p}$，位置坐标 $\vec{r}$”这样的可观测量的可能取值，需要在量子力学中引进表象并在所引入的表象中把可观测量用算符表示．

例如在位置表象中，

$$\vec{r} \to \hat{\vec{r}} = \vec{r}, \qquad \vec{p} \to \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla \ .$$

量子力学中的力学量算符，代表着对于波函数的某种运算，作用结果仍然是一个波函数：

$$\hat{\mathscr{A}}\psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r},t)$$

点评：

1. 波函数与算符是量子力学理论的两块基石. 体系的状态用波函数描写，可观测量用算符描写.
2. 从数学上讲，波函数满足 Hilbert 空间中抽象矢量的定义条件，算符则对应于 Hilbert 空间中矢量之间的线性变换. 因此，量子力学的数学语言是线性代数.

本章的目的就是系统地学习一下量子力学的数学语言.

Hilbert 空间：

量子力学声称：波函数 $\psi(x,t)$ 存在于 Hilbert 空间中.

Q: 什么是 Hilbert 空间？

按照数学定义，Hilbert 空间 $\mathscr{H}$ 是复数域 $\mathbb{C}$ 上定义了标积的线性矢量空间. 以 $|\psi\rangle$ 标记 $\mathscr{H}$ 中的矢量，矢量 $|u\rangle$ 与 $|v\rangle$ 的标积记为 $\langle u|v\rangle$. 标积是一种映射 $\mathscr{H}\times\mathscr{H}\to\mathbb{C}$，且具有如下性质：

- 左侧矢量的反线性：

$$\langle \alpha u+\beta v|w\rangle=\alpha^*\langle u|w\rangle+\beta^*\langle v|w\rangle$$

- 右侧矢量的线性：

$$\langle w|\alpha u+\beta v\rangle=\alpha\langle w|u\rangle+\beta\langle w|v\rangle$$

- 厄米性:
$$\langle u|v\rangle = \langle v|u\rangle^*$$
所以，Hilbert 空间中任一矢量与自身的标积，例如 $\langle u|u\rangle$，总是实数.
- 非负性:
$$\langle u|u\rangle \geqslant 0$$
此式中的等号仅在 $|u\rangle = 0$ 情形下才成立.

Hilbert 空间可以是有限维的的，也可以是无限维的. 若 $\mathscr{H}$ 是有限维的 Hilbert 空间，例如 N 维，则意味着 $\mathscr{H}$ 存在着一组由 N 个正交归一的基矢量 $\{|e_i\rangle \,|\, i = 1, 2, \cdots, N\}$ 构成的基底，
$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}$$
使得对于 $\mathscr{H}$ 中的任一矢量 $|\psi\rangle$ 而言，均有:
$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i \,|e_i\rangle \qquad \rightsquigarrow \quad c_i = \langle e_i|\psi\rangle$$

显然，态矢量 $|\psi\rangle$ 所描写的状态也可以等价地使用列矩阵

$$\psi := (c_i) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

描写. 列矩阵 ψ 可以称作态矢量 $|\psi\rangle$ 在所选基底下的波函数.

设

$$|u\rangle = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i |e_i\rangle, \quad |v\rangle = \sum_{i=1}^{N} \beta_i |e_i\rangle$$

标积 $\langle u|v\rangle$ 的计算公式可化为：

$$\langle u|v\rangle = \sum_{i,j=1}^{N} \langle \alpha_i e_i|\beta_j e_j\rangle = \sum_{i,j=1}^{N} \alpha_i^* \beta_j \langle e_i|e_j\rangle = \sum_{i,j=1}^{N} \alpha_i^* \beta_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i^* \beta_i$$

此式又可等价地写为：

$$\langle u|v\rangle = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i^* \beta_i = \begin{pmatrix} \alpha_1^*, & \alpha_2^*, & \cdots, & \alpha_N^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_N \end{pmatrix} = u^\dagger v$$

式中，

$$u := \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix}, \qquad v := \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_N \end{pmatrix}$$

分别是态矢量 $|u\rangle$ 和 $|v\rangle$ 对应的波函数. 注意到：

$$\langle u|u\rangle = \sum_{i=1}^{N} |\alpha_i|^2 \geqslant 0$$

我们称 $\|u\| := \sqrt{\langle u|u\rangle}$ 为态矢量 $|u\rangle$ 的模 (norm) 或者长度 (length).

关于 Hilbert 空间中矢量的模，存在着两个重要的不等式．它们分别是：

1. Schwarz 不等式：
$$|\langle u|v\rangle| \leqslant \|u\|\|v\|$$
2. Triangle 不等式：
$$\|u+v\| \leqslant \|u\| + \|v\|$$

首先证明 Schwarz 不等式．设 $|u\rangle$ 与 $|v\rangle$ 是 $\mathscr{H}$ 中的两个非零矢量．据此构造一个新矢量 $|w\rangle$：

$$|w\rangle = |u\rangle - \frac{\langle v|u\rangle}{\langle v|v\rangle}|v\rangle$$

$|w\rangle$ 作为 $\mathscr{H}$ 中的矢量，必然满足 $\langle w|w\rangle \geqslant 0$．因此，

$$
\begin{aligned}
0 &\leqslant \langle w|w\rangle \\
&= \langle u - \frac{\langle v|u\rangle}{\langle v|v\rangle} v | u - \frac{\langle v|u\rangle}{\langle v|v\rangle} v\rangle \\
&= \langle u|u\rangle - \frac{\langle v|u\rangle^*}{\langle v|v\rangle}\langle v|u\rangle - \frac{\langle v|u\rangle}{\langle v|v\rangle}\langle u|v\rangle + + \frac{|\langle v|u\rangle|^2}{\langle v|v\rangle^2}\langle v|v\rangle \\
&= \langle u|u\rangle - \frac{|\langle v|u\rangle|^2}{\langle v|v\rangle}
\end{aligned}
$$

从而：

$$\langle u|u\rangle\langle v|v\rangle \geqslant |\langle v|u\rangle|^2$$

再注意到 $\langle u|u\rangle \geqslant 0$ 与 $\langle v|v\rangle \geqslant 0$，取上列不等式的平方根，即得 Schwarz 不等式：

$$\|u\|\|v\| \geqslant |\langle u|v\rangle|$$

接着证明 Triangle 不等式:

$$\begin{aligned}\|u+v\|^2 &= \langle u+v|u+v\rangle \\ &= \langle u|u\rangle + \langle u|v\rangle + \langle v|u\rangle + \langle v|v\rangle \\ &= \langle u|u\rangle + \langle v|v\rangle + 2\Re(\langle u|v\rangle)\end{aligned}$$

对于任何复数 z 均有: $\Re(z) \leqslant |z|$. 所以:

$$\begin{aligned}\|u+v\|^2 &\leqslant \langle u|u\rangle + \langle v|v\rangle + 2|\langle u|v\rangle| \\ &\leqslant \|u\|^2 + \|v\|^2 + 2\|u\|\|v\| = (\|u\| + \|v\|)^2\end{aligned}$$

两端开方即得 Triangle 不等式:

$$\|u+v\| \leqslant \|u\| + \|v\|$$

绝大多数情形下，量子力学体系态矢量所在的 Hilbert 空间 $\mathscr{H}$ 是无限维的．选定了 $\mathscr{H}$ 的一组正交归一的完备基底 $\{|x\rangle \,|\, x \in \mathbb{R}\}$ 后，态矢量 $|\psi\rangle$ 所对应的波函数

$$\psi(x) := \langle x|\psi\rangle$$

也可能是连续变量 x 的普通函数．

- 把波函数 $\psi(x)$ 表达成一个具有无穷行的列矩阵的企图即使不是不可行的，也是笨拙的、无必要的．
- 两个态矢量 $|u\rangle$ 与 $|v\rangle$ 的标积可以表达为相应波函数乘积的积分：

$$\langle u|v\rangle = \int_a^b dx \langle x|u\rangle^* \langle x|v\rangle = \int_a^b u(x)^* v(x) dx$$

- 波函数的概率诠释要求它必须可以归一化．因此，波函数所在的 $\mathscr{H}$ 必须是一个平方可积的函数空间 $L_2(a,b)$：

$$\int_a^b |\psi(x)|^2 dx < \infty$$

- 设 $\psi(x)$ 与 $\varphi(x)$ 是体系的两个合格的波函数，Schwarz 不等式可写为：

$$\left|\int_a^b \psi(x)^* \varphi(x) dx\right| \leqslant \sqrt{\int_a^b |\psi(x)|^2 dx} \sqrt{\int_a^b |\varphi(x)|^2 dx}$$

因为 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 均是平方可积的，

$$\int_a^b |\psi(x)|^2 dx < \infty, \qquad \int_a^b |\varphi(x)|^2 dx < \infty$$

标积所涉及的积分总是收敛的：

$$|\langle\psi|\varphi\rangle| = \left|\int_a^b \psi(x)^* \varphi(x) dx\right| < \infty$$

换言之，平方可积的 Hilbert 空间中任意两个矢量之间的标积总是存在的.

Hilber 空间中的算符:

算符的基本性质[1]:

$$\hat{\mathscr{A}}\psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r},t),\qquad \forall\psi(\vec{r},t),\ \varphi(\vec{r},t)\in\mathscr{H}$$

[1]这也是往往被人忽视的重要性质. 量子力学中出现的许多佯谬都与这个忽视有关.

算符辨析举例：

什么样的运算是量子力学谈论的算符呢？ 让我们以一维无限深方势阱为例先获得一点感性的认识.

- 倘若认为粒子位置坐标 x 的取值范围只能限定在势阱内部，$0 \leqslant x \leqslant a$，波函数 $\psi(x)$ 满足的束缚态条件应该取为：

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

满足此边界条件以及平方可积条件

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx < +\infty$$

的波函数的全体构成 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[0,\ a]$，其基底可选择为哈密顿算符的本征函数系：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1,\ 2,\ 3, \cdots$$

虽然 $\psi_n(x) \in \mathscr{H}[0,\ a]$，但是：

$$\varphi_n(x) := \hat{p}\psi_n(x) = -i\hbar\frac{n\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos(n\pi x/a)$$

不满足束缚态边界条件，

$$\varphi_n(0) = -i\hbar\frac{n\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{a}} \neq 0, \quad \varphi_n(a) = -i\hbar\frac{n\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{a}}(-1)^n \neq 0.$$

从而：

$$\varphi_n(x) \notin \mathscr{H}[0,\ a]$$

换句话说，$\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$ 不是 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[0,\ a]$ 上的算符[2].

- 倘若认为无限深势阱中粒子位置坐标的取值范围仍是整个 x 轴，$-\infty < x + \infty$，波函数 $\psi(x)$ 满足的束缚态条件应该取为：

$$\psi(x)\Big|_{x\rightarrow\pm\infty} = 0$$

[2]但 $\hat{p}^2 = -\hbar^2\partial^2/\partial x^2$ 是 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[0,\ a]$ 上的算符.

满足此边界条件以及平方可积条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx < +\infty$$

的波函数的全体构成 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[-\infty, +\infty]$，其基底可选择为哈密顿算符的本征函数系：

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & -\infty < x < 0 \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi x/a\right), & 0 \leqslant x \leqslant a \\ 0, & a < x < +\infty \end{cases}$$

式中 $n = 1, 2, 3, \cdots$. $\psi_n(x)$ 亦可利用 Heaviside 阶梯函数等价地表为：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \theta(x)\theta(a-x)$$

Heaviside 函数的定义如下：

$$\theta(x-c)=\begin{cases}1, & x>c\\ 0, & x<c\end{cases}$$

其基本性质是：

$$\frac{d}{dx}\theta(x-c)=\delta(x-c)$$

所以，

$$\begin{aligned}\varphi_n(x) &= \hat{p}\psi_n(x)=-i\hbar\frac{d}{dx}\left[\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\theta(x)\theta(a-x)\right]\\ &= -i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\theta(x)\theta(a-x)\\ &\quad -i\hbar\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\left[\delta(x)\theta(a-x)-\theta(x)\delta(a-x)\right]\end{aligned}$$

由此知：

$$\varphi_n(x)\Big|_{x\to\pm\infty}=0$$

且，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx$$

$$= -i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_n^*(x)\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\left(n\pi x/a\right)\theta(x)\theta(a-x)dx$$

$$- i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_n^*(x)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(n\pi x/a\right)\Big[\delta(x)\theta(a-x)-\theta(x)\delta(a-x)\Big]dx$$

$$= -i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\int_0^a\varphi_n^*(x)\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\left(n\pi x/a\right)dx$$

$$= \frac{2\hbar^2}{a}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\int_0^a\cos^2\left(n\pi x/a\right)dx$$

$$= (n\pi\hbar/a)^2 < +\infty$$

从而，

$$\varphi_n(x) = \hat{p}\psi_n(x) \in \mathscr{H}[-\infty, +\infty]$$

换言之，$\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$ 的确是 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[-\infty, +\infty]$ 上的算符，虽然它不是 Hilbert 空间 $\mathscr{H}[0,\ a]$ 上的算符.

算符的域 (Domain)：

It is necessary to define the *domain* of an operator $\hat{A}$, $\mathscr{D}(A)$, a subspace of Hilbert space $\mathscr{H}$ upon which $\hat{A}$ acts:

$$\psi \in \mathscr{D}(A) \subset \mathscr{H}, \qquad \text{if} \quad \hat{A}\psi \in \mathscr{H}$$

Example:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \in \mathscr{H}[-\infty, +\infty], \quad \text{but } x\psi(x) \notin \mathscr{H}[-\infty, +\infty].$$

线性算符:

凡满足运算规则

$$\hat{A}\Big(c_1\psi_1 + c_2\psi_2\Big) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2$$

的算符 $\hat{A}$，称为线性算符. 在此定义式中，ψ_1 和 ψ_2 必须是任意两个波函数，c_1 和 c_2 是两个任意的复常数.

Examples:

1. 位置坐标表象中的动量算符 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ 是线性算符.
2. 位置坐标表象中的位置矢径算符 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$ 是线性算符.
3. 对波函数取复共轭不是线性算符[3]:

$$\Big(c_1\psi_1 + c_2\psi_2\Big)^* \neq c_1\psi_1^* + c_2\psi_2^*$$

[3] 严格地讲，复共轭不是量子力学意义下的算符，因为当 $\psi(x,t)$ 是波函数时，$\psi^*(x,t)$ 必定不是波函数.

线性算符的若干性质:

- 若对于体系的任一波函数 ψ, 都有

$$\hat{I}\psi = \psi$$

则线性算符 $\hat{I}$ 称为单位算符.

- 若对于体系的任一波函数 ψ, 都有

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{A} = \hat{B}$$

- 若对于体系的任一波函数 ψ, 都有

$$\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$$

- 算符的求和满足交换律和结合律:

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}, \qquad \hat{A} + \big(\hat{B} + \hat{C}\big) = \big(\hat{A} + \hat{B}\big) + \hat{C}.$$

- 若对于体系的任一波函数 ψ，都有

$$\hat{C}\psi = \hat{A}\left(\hat{B}\psi\right) \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{C} = \hat{A}\hat{B}$$

- 算符的乘积满足结合律，但一般情况下并不满足交换律：

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}, \qquad \hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}.$$

点评：

设 $\psi(x)$ 是描写体系状态的任一波函数，则：

$$\hat{x}\,\hat{p}_x\,\psi(x) = x\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\right]\psi(x) = -i\hbar x\,\psi'(x),$$

$$\hat{p}_x\,\hat{x}\,\psi(x) = \left[-i\hbar\frac{d}{dx}\right][x\,\psi(x)] = -i\hbar\psi(x) - i\hbar x\,\psi'(x).$$

显见 $\hat{x}\,\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\,\hat{x}$.

基本对易关系:

按下式定义两个算符之间的对易子 (commutator):

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

应该按 $[\hat{A},\ \hat{B}]\psi$ 来理解对易子 $[\hat{A},\ \hat{B}]$, 这里的 ψ 是体系的任一状态波函数.

量子力学中最基本的对易关系是:

$$[\hat{x}_i,\ \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

此对易关系虽然是从位置坐标表象中推导出来的, 但其结果本质上与表象的选择无关. 凡有经典对应的力学量算符之间的对易关系均可由此式导出.

对易子满足的代数恒等式:

1. 交换律:

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

2. 结合律:

$$[\hat{A},\ \hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\ \hat{B}] + [\hat{A},\ \hat{C}]$$

3. 分配律:

$$[\hat{A},\ \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\ \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\ \hat{C}]$$

4. Jacobi 恒等式:

$$[\hat{A},\ [\hat{B},\ \hat{C}]] + [\hat{B},\ [\hat{C},\ \hat{A}]] + [\hat{C},\ [\hat{A},\ \hat{B}]] = 0$$

轨道角动量算符的对易关系:

粒子的轨道角动量算符定义为:

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$$

在直角坐标系中,$\hat{\vec{r}} = \hat{x}_i \vec{e}_i$,$\hat{\vec{p}} = \hat{p}_i \vec{e}_i$,

$$\hat{\vec{L}} = \hat{x}_j \vec{e}_j \times \hat{p}_k \vec{e}_k = (\vec{e}_j \times \vec{e}_k)\, \hat{x}_j \hat{p}_k = \vec{e}_i\, \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$$

此处采用了重复指标表示求和的 Einstein 约定,且利用了笛卡尔直角坐标系是右手坐标系的特点:

$$\vec{e}_i \times \vec{e}_j = \epsilon_{ijk} \vec{e}_k$$

ϵ_{ijk} 称为 Levi-Civita 全反对称张量:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{若 } (ijk) \text{ 为 } (123) \text{ 的偶排列;} \\ -1, & \text{若 } (ijk) \text{ 为 } (123) \text{ 的奇排列;} \\ 0, & \text{其它情况.} \end{cases}$$

设 $\hat{\vec{L}} = \hat{L}_i \vec{e}_i$,我们有:

$$\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$$

ϵ_{ijk} 最重要的性质是：

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{mnk} = \delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}$$

由此求得轨道角动量各个直角分量算符之间的对易关系为：

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_i,\ \hat{L}_j] &= \epsilon_{iab}\epsilon_{jcd}[\hat{x}_a\hat{p}_b,\ \hat{x}_c\hat{p}_d] \\
&= \epsilon_{iab}\epsilon_{jcd}\hat{x}_c[\hat{x}_a,\ \hat{p}_d]\hat{p}_b + \epsilon_{iab}\epsilon_{jcd}\hat{x}_a[\hat{p}_b,\ \hat{x}_c]\hat{p}_d \\
&= i\hbar\epsilon_{iab}\epsilon_{jca}\hat{x}_c\hat{p}_b - i\hbar\epsilon_{iab}\epsilon_{jbd}\hat{x}_a\hat{p}_d \\
&= i\hbar(\delta_{bj}\delta_{ic} - \delta_{bc}\delta_{ij})\hat{x}_c\hat{p}_b - i\hbar(\delta_{id}\delta_{aj} - \delta_{ad}\delta_{ij})\hat{x}_a\hat{p}_d \\
&= i\hbar(\hat{x}_i\hat{p}_j - \hat{x}_j\hat{p}_i)
\end{aligned}$$

注意到：

$$\hat{x}_i\hat{p}_j - \hat{x}_j\hat{p}_i = \epsilon_{ijk}\hat{L}_k$$

所以：

$$[\hat{L}_i,\ \hat{L}_j] = \epsilon_{ijk}i\hbar\hat{L}_k$$

上式所示的对易关系在量子力学中事实上是粒子角动量算符的定义.

注意到

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijm} = 2\delta_{km}$$

教材中常常把角动量算符的定义式等价地写为:

$$\begin{aligned}
2i\hbar\hat{\vec{L}} &= 2\delta_{km}\,\vec{e}_m\,i\hbar\hat{L}_k \\
&= \vec{e}_m\epsilon_{ijm}\epsilon_{ijk}i\hbar\hat{L}_k \\
&= \vec{e}_m\epsilon_{ijm}[\hat{L}_i,\ \hat{L}_j] \\
&= \vec{e}_m\epsilon_{ijm}\hat{L}_i\hat{L}_j - \vec{e}_m\epsilon_{ijm}\hat{L}_j\hat{L}_i \\
&= \vec{e}_m\epsilon_{ijm}\hat{L}_i\hat{L}_j + \vec{e}_m\epsilon_{jim}\hat{L}_j\hat{L}_i \\
&= 2\vec{e}_m\epsilon_{ijm}\hat{L}_i\hat{L}_j \\
&= 2\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}}
\end{aligned}$$

即:

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}}\,.$$

同理可证:

$$[\hat{L}_i,\ \hat{x}_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar \hat{x}_k\,, \quad [\hat{L}_i,\ \hat{p}_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar \hat{p}_k\,, \quad [\hat{L}_i,\ \hat{L}^2] = 0\,.$$

这里的 $\hat{L}^2$ 称为轨道角动量平方算符, 在直角坐标系中,

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_i \hat{L}_i = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

量子力学中出现的几种特殊算符:

逆算符:

若方程

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

能够唯一地解出 ψ, 则算符 $\hat{A}$ 有逆 $\hat{A}^{-1}$:

$$\hat{A}^{-1}\phi = \psi\,.$$

忠告：

1. 并非所有算符都有逆算符.
2. 若算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 存在，则不难证明：
$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = I$$
3. 若 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 都有逆算符，则它们的乘积算符 $\hat{A}\hat{B}$ 也有逆算符：
$$(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$$

共轭算符：

算符 $\hat{A}$ 的共轭算符记作 $\hat{A}^{\dagger}$. 设 ψ 和 φ 是体系的两个任意的波函数，则 $\hat{A}^{\dagger}$ 定义为：
$$\langle\psi|\hat{A}^{\dagger}\varphi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\varphi\rangle$$
或等价地，
$$\int d\tau\ \psi^{*}\ (\hat{A}^{\dagger}\varphi) = \int d\tau\ (\hat{A}\psi)^{*}\ \varphi$$

共轭算符的定义很抽象. 但确定量子力学理论中常见线性算符的共轭算符并不难. 例如:

1. $\hat{A} = \lambda$ (常数), $\rightsquigarrow$ $\hat{A}^\dagger = \lambda^*$.
2. 考虑一维束缚态问题中的线性算符 $\hat{A} = \partial/\partial x$, 此处 x 是粒子位置的笛卡尔坐标, $-\infty < x < +\infty$. 计及束缚态条件 $\psi(x)|_{x\to\pm\infty} = 0$,

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger \varphi dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^* dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx \\
&= \varphi\psi\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi \, dx \quad \rightsquigarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x}
\end{aligned}$$

推广到三维束缚态问题，我们有：

$$\nabla^\dagger = -\nabla.$$

算符的共轭具有如下简单且重要的性质．设 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 是体系的任意两个线性算符，

1. $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$
2. $(\alpha\hat{A} + \beta\hat{B})^\dagger = \alpha^*\hat{A}^\dagger + \beta^*\hat{B}^\dagger$
3. $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$

厄米算符:

若算符 $\hat{A}$ 与其厄米共轭算符相等，$\hat{A} = \hat{A}^\dagger$， 或对于体系的任意两个波函数 ψ 与 φ，有:

$$\langle \psi | \hat{A} \varphi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle$$

即，

$$\int d\tau \ \psi^* \ (\hat{A} \varphi) = \int d\tau \ (\hat{A} \psi)^* \ \varphi$$

则称 $\hat{A}$ 为厄米算符.

点评：

- 迄今为止我们遇到过的力学量算符，例如 $\hat{\vec{r}}$，$\hat{\vec{p}}$，$\hat{H}$ 和 $\hat{\vec{L}}$，都是厄米算符.
- 任意两个厄米算符之和仍是厄米算符. 但是，两个厄米算符的乘积一般并不是厄米算符：

$$(\hat{A}\,\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\,\hat{A}^\dagger = \hat{B}\,\hat{A} \neq \hat{A}\,\hat{B}$$

只有当 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 二者都是厄米算符且 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 时，它们的乘积算符 $\hat{A}\hat{B}$ 才是厄米算符.

厄米算符有两条重要的性质：

1. 厄米算符在体系任一状态中的平均值都是实数.
2. 在体系任一状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符.

第一条性质证明如下.

设 ψ 为描写量子力学体系某状态的波函数，$\hat{A}$ 是体系的某一厄米算符. 在 ψ 态下 $\hat{A}$ 的平均值为：

$$\langle A\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle^* = \langle A\rangle^* \text{ ,}$$

此处 ψ 是任意的. 所以，厄米算符在体系任一状态中的平均值都是实数.

接着验证第二条性质.

按假定，在任意态 ψ 下，$\langle A\rangle = \langle A\rangle^*$，即：

$$\langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle^* = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle$$

考虑到 ψ 的任意性，不妨取 $\psi = \phi_1 + c\phi_2$，这里 ϕ_1 和 ϕ_2 也是体系的两个可能的波函数，c 是一任意的复常数. 代入上面的平均值实数性条件，有：

$$
\begin{aligned}
&\langle \phi_1|\hat{A}\phi_1\rangle + c^*\langle \phi_2|\hat{A}\phi_1\rangle + c\langle \phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle + |c|^2\langle \phi_2|\hat{A}\phi_2\rangle \\
&\quad = \langle \hat{A}\phi_1|\phi_1\rangle + c^*\langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle + c\langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle + |c|^2\langle \hat{A}\phi_2|\phi_2\rangle \\
&\quad = \langle \phi_1|\hat{A}\phi_1\rangle + c^*\langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle + c\langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle + |c|^2\langle \phi_2|\hat{A}\phi_2\rangle
\end{aligned}
$$

所以，

$$
c^*\langle \phi_2|\hat{A}\phi_1\rangle + c\langle \phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle = c^*\langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle + c\langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle
$$

或等价地，

$$
c[\langle \phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle - \langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle] = c^*[\langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle - \langle \phi_2|\hat{A}\phi_1\rangle]
$$

鉴于参数 c 的任意性，我们分别取 $c = 1$ 和 $c = i$. 进而，

$$
\begin{aligned}
\langle \phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle - \langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle &= \langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle - \langle \phi_2|\hat{A}\phi_1\rangle, \\
\langle \phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle - \langle \hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle &= -\langle \hat{A}\phi_2|\phi_1\rangle + \langle \phi_2|\hat{A}\phi_1\rangle.
\end{aligned}
$$

以上两式相加，得到：

$$\langle\phi_1|\hat{A}\phi_2\rangle = \langle\hat{A}\phi_1|\phi_2\rangle$$

所以，$\hat{A}$ 是厄米算符[4].

点评：

从物理实验的角度看，可观测量在体系任意状态下的平均值都应该是实数. 因此，与物理可观察量对应的算符必须是厄米算符.

幺正算符：

若算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 与其厄米共轭算符相等，$\hat{A}^{-1} = \hat{A}^\dagger$，或对于体系的任意两个波函数 ψ 与 φ，均有：

$$\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle, \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{A}\hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger\hat{A} = I$$

则称 $\hat{A}$ 为幺正算符.

[4] 在体系任一状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符.

算符的函数：

给定一函数 $F(x)$，若其在 $x=0$ 点的邻域内各阶导数都存在，幂级数展开收敛

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

则可将算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$ 定义为：

$$F(\hat{A})=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n$$

Example：

量子力学中最著名的算符函数是 $e^{i\hat{A}}$，其确切定义是：

$$e^{i\hat{A}}=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{i^n}{n!}\hat{A}^n$$

不难看出：若 $\hat{A}$ 是厄米算符，则 $e^{i\hat{A}}$ 必为幺正算符.

可观察量的涨落：

设量子力学体系处在波函数 ψ 描写的状态上，现在考虑在此态下对于力学量 A 的测量.

根据态叠加原理，在 ψ 态下测量 A 时可能出现各种不同的结果：力学量算符 $\hat{A}$ 的各个不同的本征值都有可能作为单次测量的测量值出现，以致于就某次具体的测量而言，测量结果不确定的.

不过，若对大量的、都用波函数 ψ 来表征其状态的完全相同的体系构成的系综 (Assembly) 而言，测量力学量 A 所得结果的平均值将趋于一个确定值：

$$\langle A\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle$$

针对系综中某一特定体系的测量结果则围绕此平均值有一个涨落. 在数学上，涨落定义为：

$$\langle\Delta A^2\rangle = \langle(A-\langle A\rangle)^2\rangle = \langle\psi|(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi\rangle = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$$

忠告:

力学量算符 $\hat{A}$ 是厄米算符, $\langle A\rangle$ 必为实数, 从而 $(\hat{A}-\langle A\rangle)$ 也是厄米算符.

由此我们看到涨落总是非负的:

$$
\begin{aligned}
\langle \Delta A^2\rangle &= \langle (A-\langle A\rangle)^2\rangle \\
&= \langle \psi|(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi\rangle \\
&= \langle (\hat{A}-\langle A\rangle)\psi|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\rangle \\
&= \int d\tau \left|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right|^2 \\
&\geqslant 0
\end{aligned}
$$

鉴于此, 涨落也常常等价地表为 $\Delta A := \sqrt{\langle \Delta A^2\rangle}$.

设想量子力学体系处于这样一种特殊的状态 ψ，在此态下测量力学量 A 具有确定值. 如此，力学量 A 对于由大量的、都用波函数 ψ 来表征其状态的完全相同的体系构成的系综的平均值将等同于针对系综中任一体系的单次测量值，即涨落 $\langle\Delta A^2\rangle = 0$. 量子力学中称这样的状态为力学量算符 $\hat{A}$ 的本征态.

描写 $\hat{A}$ 的本征态的波函数 ψ 必须满足方程:

$$(\hat{A} - \langle A\rangle)\psi = 0$$

其实质是

$$\hat{A}\psi = \text{常数} \cdot \psi$$

为方便计，把此常数记为 a_n，把此特殊状态记为 ψ_n，于是:

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

此式称为算符 $\hat{A}$ 的本征值方程. a_n 称为 $\hat{A}$ 的一个本征值，ψ_n 为相应的本征函数. 当然，ψ_n 作为力学量算符的本征态，还要满足物理上的一些额外要求，如其存在性、束缚态情况下波函数的平方可积条件等.

两条重要性质：

1. 厄米算符的所有本征值都是实数.
2. 厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交.

现在考虑证明这两条性质.

首先考虑第一条性质. 不失一般性，设厄米算符 $\hat{A}$ 的本征函数 ψ_n 已经归一化，$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$. 这样，

$$
\begin{aligned}
a_n &= a_n\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \langle\psi_n|a_n\psi_n\rangle \\
&= \langle\psi_n|\hat{A}\psi_n\rangle \\
&= \langle\hat{A}\psi_n|\psi_n\rangle \\
&= \langle a_n\psi_n|\psi_n\rangle \\
&= a_n^*\langle\psi_n|\psi_n\rangle \\
&= a_n^*
\end{aligned}
$$

再来证明第二条性质.

考虑厄米算符 $\hat{A}$ 属于不同本征值 a_m 和 a_n (此处设 $a_m \neq a_n$) 的本征函数 ψ_m 和 ψ_n. 构造标积 $\langle\psi_m|\hat{A}\psi_n\rangle$. 显然有:

$$
\begin{aligned}
a_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle &= \langle\psi_m|a_n\psi_n\rangle = \langle\psi_m|\hat{A}\psi_n\rangle \\
&= \langle\hat{A}\psi_m|\psi_n\rangle \\
&= \langle a_m\psi_m|\psi_n\rangle \\
&= a_m^*\langle\psi_m|\psi_n\rangle \\
&= a_m\langle\psi_m|\psi_n\rangle
\end{aligned}
$$

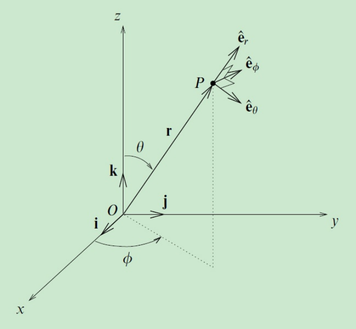
即:

$$(a_m - a_n)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$$

由于 $a_m \neq a_n$, 上式的成立意味着必有 $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$, 即厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交.

现在我们举例说明量子力学中厄米算符的本征值问题的求解.

首先考虑轨道角动量算符第三分量 $\hat{L}_z$ 的本征值问题.



在位置坐标表象中，若取球坐标，则

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

式中 φ 是球坐标中的方位角，$0 \leqslant \varphi < 2\pi$.

此式可以简单地证明如下. 梯度算子在球坐标系中的表达式是：

$$\nabla = \vec{e}_r\partial_r + \frac{\vec{e}_\theta}{r}\partial_\theta + \frac{\vec{e}_\varphi}{r\sin\theta}\partial_\varphi$$

式中，$\vec{e}_r$, $\vec{e}_\theta$ 和 $\vec{e}_\varphi$ 是沿着三个球坐标增大方向的单位矢量，满足右旋矢量乘法：$\vec{e}_r \times \vec{e}_r = 0$, $\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\varphi$，$\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -\vec{e}_\theta$ 等.

注意到 $\vec{r} = r\vec{e}_r$, 我们有：

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}} &= -i\hbar\vec{r}\times\nabla = -i\hbar\, r\vec{e}_r \times \left(\vec{e}_r\partial_r + \frac{\vec{e}_\theta}{r}\partial_\theta + \frac{\vec{e}_\varphi}{r\sin\theta}\partial_\varphi\right)\\ &= -i\hbar\left(\vec{e}_\varphi\partial_\theta - \frac{\vec{e}_\theta}{\sin\theta}\partial_\varphi\right)\end{aligned}$$

球坐标系与直角坐标系中的单位基矢之间的关系为：

$$\begin{aligned}\vec{e}_r &= \frac{\vec{r}}{r} = \cos\theta\vec{k} + \sin\theta\cos\varphi\vec{i} + \sin\theta\sin\varphi\vec{j}\\ \vec{e}_\theta &= \partial_\theta\vec{e}_r = -\sin\theta\vec{k} + \cos\theta\cos\varphi\vec{i} + \cos\theta\sin\varphi\vec{j}\\ \vec{e}_\varphi &= \frac{\partial_\varphi\vec{e}_r}{\sin\theta} = -\sin\varphi\vec{i} + \cos\varphi\vec{j}\end{aligned}$$

$\rightsquigarrow$ $\vec{k}\cdot\vec{e}_\varphi = 0$, $\vec{k}\cdot\vec{e}_\theta = -\sin\theta$. 从而，

$$\hat{L}_z = \vec{k}\cdot\hat{\vec{L}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

同理，

$$\vec{i}\cdot\vec{e}_\theta = \cos\theta\cos\varphi, \quad \vec{i}\cdot\vec{e}_\varphi = -\sin\varphi, \quad \vec{j}\cdot\vec{e}_\theta = \cos\theta\sin\varphi,$$
$$\vec{j}\cdot\vec{e}_\varphi = \cos\varphi.$$

从而：

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= \vec{i}\cdot\hat{\vec{L}} = -i\hbar(\vec{i}\cdot\vec{e}_\varphi)\partial_\theta + i\hbar(\vec{i}\cdot\vec{e}_\theta)\frac{1}{\sin\theta}\partial_\varphi \\
&= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_y &= \vec{j}\cdot\hat{\vec{L}} = -i\hbar(\vec{j}\cdot\vec{e}_\varphi)\partial_\theta + i\hbar(\vec{j}\cdot\vec{e}_\theta)\frac{1}{\sin\theta}\partial_\varphi \\
&= -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)
\end{aligned}$$

为今后方便，现写出轨道角动量平方算符在位置坐标表象 (球坐标系) 中的表达式. 注意到球坐标系的基矢 $\vec{e}_\theta$ 和 $\vec{e}_\phi$ 满足正交归一化条件：

$$\vec{e}_\theta\cdot\vec{e}_\theta = 1, \quad \vec{e}_\varphi\cdot\vec{e}_\varphi = 1, \quad \vec{e}_\theta\cdot\vec{e}_\varphi = 0$$

我们有：

$$\vec{e}_\theta \cdot \partial_\varphi \vec{e}_\theta = 0, \qquad \vec{e}_\varphi \cdot \partial_\theta \vec{e}_\varphi = 0, \qquad \vec{e}_\theta \cdot \partial_\theta \vec{e}_\varphi + \vec{e}_\varphi \cdot \partial_\theta \vec{e}_\theta = 0.$$

回忆球坐标基矢与直角坐标基矢之间的联系式

$$\vec{e}_\varphi = -\sin\varphi \vec{i} + \cos\varphi \vec{j}$$

知基矢 $\vec{e}_\varphi$ 与极角 θ 无关，$\partial_\theta \vec{e}_\varphi = 0$，所以：

$$\vec{e}_\varphi \cdot \partial_\theta \vec{e}_\theta = -\vec{e}_\theta \cdot \partial_\theta \vec{e}_\varphi = 0$$

使用这些辅助关系式可以把 $\hat{\vec{L}}^2$ 写为：

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{L}}^2 &= i\hbar \left[\vec{e}_\varphi \partial_\theta - \frac{\vec{e}_\theta}{\sin\theta} \partial_\varphi \right] \cdot i\hbar \left[\vec{e}_\varphi \partial_\theta - \frac{\vec{e}_\theta}{\sin\theta} \partial_\varphi \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 - \frac{(\vec{e}_\varphi \cdot \partial_\theta \vec{e}_\theta)}{\sin\theta} \partial_\varphi - \frac{(\vec{e}_\theta \cdot \partial_\varphi \vec{e}_\varphi)}{\sin\theta} \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\varphi^2 \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 - \frac{(\vec{e}_\theta \cdot \partial_\varphi \vec{e}_\varphi)}{\sin\theta} \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\varphi^2 \right]
\end{aligned}$$

Question :

$$\vec{e}_\theta \cdot \partial_\varphi \vec{e}_\varphi = ?$$

注意到:

$$\partial_\varphi \vec{e}_\varphi = -\cos\varphi \vec{i} - \sin\varphi \vec{j},$$
$$(\partial_\varphi \vec{e}_\varphi)\cdot(\partial_\varphi \vec{e}_\varphi) = 1,$$
$$\vec{e}_\theta = -\sin\theta \vec{k} + \cos\theta\big(\cos\varphi \vec{i} + \sin\varphi \vec{j}\big) = -\sin\theta \vec{k} - \cos\theta(\partial_\varphi \vec{e}_\varphi)$$
$$\rightsquigarrow \quad \vec{e}_\theta \cdot \partial_\varphi \vec{e}_\varphi = -\cos\theta.$$

利用此式我们最后得到:

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\left[\partial_\theta^2 + \cot\theta\,\partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right]$$

或者等价地,

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\,\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right]$$

回归正题. 采用球坐标后，位置表象中轨道角动量沿 z 轴的分量算符表为 $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$，其本征值方程写为：

$$-i\hbar\partial_\varphi\psi(\varphi) = \lambda\psi(\varphi)$$

其通解为：

$$\psi(\varphi) = \mathscr{A}\ e^{i\lambda\varphi/\hbar}$$

作为一个力学量算符，$-i\hbar\partial_\varphi$ 必须为厄米算符，即对于体系的任意两个波函数 $\psi_1(\varphi)$ 和 $\psi_2(\varphi)$，均应有：

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} d\varphi\ \psi_1^*(-i\hbar\partial_\varphi\psi_2) &= \int_0^{2\pi} d\varphi\ (-i\hbar\partial_\varphi\psi_1)^*\psi_2 \\ &= i\hbar\int_0^{2\pi} d\varphi\ \psi_2(\partial_\varphi\psi_1)^* \\ &= i\hbar\ \psi_1^*\psi_2\Big|_0^{2\pi} + \int_0^{2\pi} d\varphi\ \psi_1^*(-i\hbar\partial_\varphi\psi_2)\end{aligned}$$

$$\rightsquigarrow \qquad i\hbar\ \psi_1^*\psi_2\Big|_0^{2\pi} = 0$$

若把 ψ_1 和 ψ_2 均选择为 $-i\hbar\partial_\varphi$ 的本征函数，$\psi_a(\varphi) \sim e^{i\lambda_a\varphi/\hbar}$，则应有：

$$\exp\left[i(\lambda_2 - \lambda_1)2\pi/\hbar\right] = 1$$

本征函数 $\psi(\varphi) \sim e^{i\lambda\varphi/\hbar}$ 满足此厄米性条件的一般解是不存在的，除非 $\hat{L}_z$ 的本征值取如下特殊值：

$$\lambda_2 - \lambda_1 = n\hbar, \qquad n \in \mathbb{Z}$$

1. 考虑到上式中出现的 λ_1 和 λ_2 是 $\hat{L}_z$ 的任意两个本征值，初步看来，在保证 $\hat{L}_z$ 是厄米算符的前提下其本征值方程的解应该是：

$$\lambda_m = (m + \zeta)\,\hbar, \qquad 0 \leqslant \zeta < 1,$$

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[i\,(m + \zeta)\,\varphi\right], \qquad m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots.$$

显然，$\hat{L}_z$ 的本征值是量子化的.

$\hat{L}_z$ 的本征函数具有形式

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[i\,(m+\zeta)\,\varphi\right], \quad m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots.$$

意味着它服从边界条件[5]:

$$\psi_m(\varphi + 2\pi) = e^{2i\pi\zeta}\,\psi_m(\varphi), \qquad 0 \leqslant \zeta < 1.$$

事实上, Hilbert 空间中的所有量子态波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)$, 无论它们是否是 $\hat{L}_z$ 的本征函数, 只有当它们均满足边界条件

$$\psi(r,\theta,\varphi + 2\pi) = e^{2i\pi\zeta}\,\psi(r,\theta,\varphi), \qquad 0 \leqslant \zeta < 1$$

时才能确保 $\hat{L}_z$ 是厄米算符.

[5] $\zeta \neq 0$ 的边界条件事实上是不允许的. 因此, 磁量子数 m 只能取整数值.

问题：

为什么参数 ζ 必须为零 ？

原子物理的经验告诉我们：轨道磁量子数只能取整数值、不存在取半奇数值或者其它值的可能性. 那么，怎样从逻辑上排除掉参数 ζ 取非零值的可能性呢 ？

采取直角坐标系，则有：

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\,\hat{p}_x$$

现引进两组相互独立的辅助坐标、辅助动量算符

$$[Q_1,\ Q_2] = [P_1,\ P_2] = 0, \quad [Q_i,\ P_j] = i\hbar\delta_{ij}, \qquad (i,j = 1,2.)$$

使得：

$$\hat{x} = \frac{Q_1 + Q_2}{\sqrt{2}}, \quad \hat{p}_x = \frac{P_1 + P_2}{\sqrt{2}}, \quad \hat{p}_y = \frac{Q_1 - Q_2}{\sqrt{2}}, \quad \hat{y} = -\frac{P_1 - P_2}{\sqrt{2}}.$$

如此参数化能够保证对易关系

$$
\begin{aligned}
&[\hat{x},\ \hat{p}_x] = [\hat{y},\ \hat{p}_y] = i\hbar, \\
&[\hat{x},\ \hat{y}] = [\hat{x},\ \hat{p}_y] = [\hat{y},\ \hat{p}_x] = [\hat{p}_x,\ \hat{p}_y] = 0
\end{aligned}
$$

因此是合理的. 利用此参数化, 我们可以把 $\hat{L}_z$ 重新表示为:

$$\hat{L}_z = \frac{1}{2}(Q_1^2 + P_1^2) - \frac{1}{2}(Q_2^2 + P_2^2) = \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2$$

此处

$$\mathcal{H}_i = \frac{1}{2}P_i^2 + \frac{1}{2}Q_i^2, \qquad (i = 1,\ 2)$$

是频率为 $\omega_i = 1$ 的简谐振子的 Hamilton 算符, 其本征值是:

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar, \qquad n_i = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

所以, $\hat{L}_z$ 的本征值应为:

$$L_z = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar - \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar = (n_1 - n_2)\hbar$$

即轨道角动量磁量子数只能取整数值.

作为求解厄米算符本征值问题的第二个例子，我们考虑绕 z 轴旋转的平面转子，其 Hamilton 算符是：

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I}\partial_\varphi^2$$

这里的 I 代表转子的转动惯量．Hamilton 算符的本征值方程是：

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\partial_\varphi^2\psi(\varphi) = E\psi(\varphi)$$

本征函数 $\psi(\varphi)$ 须满足周期性条件[6]，$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$. 所以，平面转子的 Hamilton 算符的本征值问题的解是：

$$E_m = m^2\hbar^2/2I\,,$$
$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\,, \qquad m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots.$$

显然，$\hat{H}$ 的本征值也是量子化的．此例新特点：除了 $m = 0$ 的基态外，所有的激发态能级都是二重简并的. 对应于一个能量本征值 $E_m \neq 0$，存在着两个能量本征态 $e^{\pm i|m|\varphi}$.

[6]Why？

厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值不简并时，本征值与本征函数之间存在着一一对应。这时，$\hat{A}$ 的本征函数可以用本征值准确地标记.

若 $\hat{A}$ 的本征值出现了简并，本征值与本征函数之间就丧失了一一对应的关系，这时，仅仅通过指明 $\hat{A}$ 的本征值并不能将简并态的各个本征函数准确地标记出来.

量子力学克服这一困难的方法是引入新的力学量算符 $\hat{B}$，用 $\hat{B}$ 的本征值来对 $\hat{A}$ 的简并态进行分类.

忠告：

显然，这涉及到了两个或两个以上厄米算符的共同本征态的问题：什么样的两个力学量算符才可以有共同的本征态？

不确定度关系的严格证明：

当体系处于力学量算符 $\hat{A}$ 的本征态 ψ_n 时，若对它测量力学量 A，则得到确定的测量值 a_n，没有涨落．若在 $\hat{A}$ 的这个本征态 ψ_n 下测量另一个力学量 B，是否也能得到确定的测量值？

不一定．

例如，微观粒子的位置坐标与其动量就不能同时完全确定，它们的不确定度（涨落）Δx 和 Δp_x 必须受到 Heisenberg 不确定度关系的制约：

$$\Delta x \Delta p_x \sim \hbar\,.$$

下面一般性地分析此问题．设有两个力学量算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$．考虑下列积分不等式：

$$I(\zeta) = \int d\tau \left|\zeta \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi\right|^2 \geqslant 0$$

式中 ψ 是体系的任意一个波函数，ζ 是一任意实参数．

注意到 $\hat{A}=\hat{A}^\dagger$，$\hat{B}=\hat{B}^\dagger$ (厄米算符)， 则有：

$$
\begin{aligned}
I(\zeta) &= \langle(\zeta\hat{A}\psi + i\hat{B}\psi)|(\zeta\hat{A}\psi + i\hat{B}\psi)\rangle \\
&= \zeta^2\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle + i\zeta\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle - i\zeta\langle\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle + \langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle \\
&= \zeta^2\langle\psi|\hat{A}^2\psi\rangle + i\zeta\langle\psi|[\hat{A},\,\hat{B}]\psi\rangle + \langle\psi|\hat{B}^2\psi\rangle
\end{aligned}
$$

为方便计，引入新的厄米算符：

$$
\hat{C} = -i\,[\hat{A},\,\hat{B}] = \hat{C}^\dagger
$$

如此又可以把 $I(\zeta)$ 进一步写为：

$$
\begin{aligned}
0 \leqslant\ I(\zeta) &= \zeta^2\langle A^2\rangle - \zeta\langle C\rangle + \langle B^2\rangle \\
&= \left[\zeta - \frac{\langle C\rangle}{2\langle A^2\rangle}\right]^2\langle A^2\rangle + \left[\langle B^2\rangle - \frac{\langle C\rangle^2}{4\langle A^2\rangle}\right]
\end{aligned}
$$

作为厄米算符的期望值，$\langle C\rangle, \langle A^2\rangle$ 都是实数. 不妨将实参数 ζ 取作 $\zeta = \langle C\rangle/2\langle A^2\rangle$. 于是：

$$
\langle B^2\rangle - \frac{\langle C\rangle^2}{4\langle A^2\rangle} \geqslant 0
$$

即：

$$\langle A^2\rangle \cdot \langle B^2\rangle \geqslant \frac{1}{4}\langle C\rangle^2$$

或：

$$\sqrt{\langle A^2\rangle} \cdot \sqrt{\langle B^2\rangle} \geqslant \frac{1}{2}\Big|\langle C\rangle\Big| = \frac{1}{2}\Big|\langle[\hat{A},\ \hat{B}]\rangle\Big|$$

此不等式对于任意两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 都是成立的.

由于 $\langle A\rangle$ 和 $\langle B\rangle$ 均为实数，$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A\rangle$ 和 $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle B\rangle$ 也是两个厄米算符. 从而，

$$\sqrt{\langle \Delta A^2\rangle} \cdot \sqrt{\langle \Delta B^2\rangle} \geqslant \frac{1}{2}\Big|\langle[\Delta\hat{A},\ \Delta\hat{B}]\rangle\Big| = \frac{1}{2}\Big|\langle[\hat{A},\ \hat{B}]\rangle\Big|$$

这就是任意两个力学量 A 和 B 在任意量子态下的涨落所必须满足的不确定度关系，常常将其简记为：

$$\Delta\hat{A} \cdot \Delta\hat{B} \geqslant \frac{1}{2}\Big|\langle[\hat{A},\ \hat{B}]\rangle\Big|$$

特例:

考虑粒子的位置坐标和动量. 设 $\hat{A} = \hat{x}_i$, $\hat{B} = \hat{p}_j$, 利用基本对易关系 $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, 可知:

$$\Delta x_i \cdot \Delta p_j \geqslant \delta_{ij}\frac{\hbar}{2}$$

忠告:

不确定度关系告诉我们, 若两个力学量算符不对易, 则一般说来二者的涨落不能同时为零, 二者不能同时具有确定的测量值. 换言之, 相互不对易的两个力学量算符一般情形下不能具有共同本征函数[7].

反之, 若两个力学量算符对易, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, 则不确定度关系允许存在这样的态 ψ, 在此态中 $\Delta A = \Delta B = 0$. 这样的 ψ 显然是厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征态.

[7] 若 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, 但在某个特殊的量子态 ψ 下 $\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle_\psi = 0$, 则在此 ψ 态下或许可以有 $\Delta A = \Delta B = 0$ (不违背不确定度关系). ψ 显然就是不对易算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的一个共同本征态.

轨道角动量算符 $(\hat{L}^2, \hat{L}_z)$ 的共同本征态:

下面以轨道角动量算符为例求解相互对易的厄米算符的共同本征函数. 轨道角动量算符的三个直角分量相互并不对易, 它们无共同本征函数. 但由于

$$[\hat{L}^2, \hat{\vec{L}}] = 0$$

我们可以设法找出 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征态.

采用球坐标. $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 在位置表象中可表为:

$$\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$$
$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right]$$

二者的本征值方程可写为:

$$\hat{\vec{L}}^2\psi(\theta,\varphi) = \lambda\hbar^2\psi(\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}_z\psi(\theta,\varphi) = m\hbar\psi(\theta,\varphi)$$

这里我们用 $\psi(\theta,\varphi)$ 表示 $\hat{\vec{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征态.

显然，

$$\psi(\theta,\varphi) \sim e^{im\varphi}$$

且 $m = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \cdots$. 上式右端的比例系数应是与方位角 φ 无关的、仅依赖于极角 θ 的函数. 于是，我们将 $\hat{\vec{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数重新写为：

$$\psi(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\Theta(\theta)e^{im\varphi}, \qquad m = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \cdots .$$

代回本征值方程，有：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0$$

式中 $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$. 令 $\xi = \cos\theta$(从而 ξ 的取值范围是 $|\xi| \leqslant 1$)，可以将上面的方程化为连带 Legendre 方程：

$$(1-\xi^2)\frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - 2\xi\frac{d\Theta}{d\xi} + \left[\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]\Theta = 0$$

在 $-1 \leqslant \xi \leqslant 1$ 区间上，此方程有两个正则奇点，$\xi = \pm 1$. 其余各点均为方程的常点.

从数学物理方程课程我们知道，只有当无量纲本征值 λ 和 m 取离散值

$$\lambda = l(l+1)\,, \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots;$$
$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l$$

时，连带 Legendre 方程才有一个在闭区间 $(|\xi| \leqslant 1)$ 上处处有限的、物理上可以接受的解，即所谓连带 Legendre 多项式[8]：

$$P_l^m(\xi), \qquad -l \leqslant m \leqslant l\,.$$

可以证明，连带 Legendre 多项式满足如下正交归一性质：

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(\xi) P_{l'}^m(\xi) d\xi = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}\,.$$

[8]连带 Legendre 多项式的显示表达式请参见有关数学书籍.

这样，$(\hat{\vec{L}}^2,\ \hat{L}_z)$ 的正交归一的共同本征函数可表为：

$$\mathcal{Y}_{lm}(\theta,\ \varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta)\ e^{im\varphi}$$

式中 $l=0,\ 1,\ 2,\ \cdots,m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,\ \pm l.$ $\mathcal{Y}_{lm}$ 称为球谐函数．利用 $\mathcal{Y}_{lm}$，我们可以将 $(\hat{\vec{L}}^2,\ \hat{L}_z)$ 的本征方程重新写为：

$$\hat{\vec{L}}^2\mathcal{Y}_{lm}=l(l+1)\hbar^2\mathcal{Y}_{lm},\qquad \hat{L}_z\mathcal{Y}_{lm}=m\hbar\mathcal{Y}_{lm}.$$

共同本征函数的正交归一关系表为：

$$\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\ \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta,\varphi)\mathcal{Y}_{l'm'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$\hat{\vec{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值都是量子化的．l 称为轨道角动量角量子数，m 称为轨道角动量磁量子数．对于给定的 l，$\hat{\vec{L}}^2$ 的本征函数是不确定的，因为 $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,\ \pm l$，共有 $(2l+1)$ 个简并态 $\mathcal{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$．但若同时给定了 l 和 m，则只有一个 $\mathcal{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$ 与之对应．所以，可以用 $\hat{L}_z$ 的本征值来区分 $\hat{\vec{L}}^2$ 的简并本征态．

设有一组彼此独立且相互对易的力学量算符

$$\left\{\hat{A}_i \,\middle|\, i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M\right\}$$

它们的共同本征函数记为 ψ_n，n 是一组量子数的笼统记号：

$$\hat{A}_i \psi_n = a_{in} \psi_n\,; \qquad i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M.$$

若共同本征函数 ψ_n 与本征值集合 $\left\{a_{in} | i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M\right\}$ 之间形成了一一对应，则称算符集合 $\{\hat{A}_i \mid i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M\}$ 构成了体系的一组对易力学量完全集合 (CSCO).[9]

于是，按照态叠加原理，体系的任何一个可能的状态均可以按 $\{\psi_n\}$ 展开：

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n$$

[9] 对易力学量完全集合：Complete Set of Commuting Observables

广义统计诠释:

- 不失一般性，我们设 ψ_n 满足正交归一条件: $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$. 如此,

$$c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle = \int d\tau\ \psi_n^*\ \Psi$$

- 态叠加原理告诉我们，$|c_n|^2$ 代表着在 Ψ 态下测量力学量集合 $\{A_i|\ i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M\}$ 得到测量值

$$\left\{a_{in}\middle|\ i = 1,\ 2,\ \cdots,\ M\right\}$$

的概率. 显然:

$$\sum_n |c_n|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

问题:

如何寻找体系的对易力学量完全集合呢？

我们知道，量子力学体系在时空中的演化遵从 Schrödinger 方程. 在定态问题中，体系的空间波函数须要通过求解定态 Schrödinger 方程确定.

定态 Schrödinger 方程本质上是 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 的本征方程. 因此，体系的对易力学量完全集合必然可以选择为包括 $\hat{H}$ 在内的、所有与 $\hat{H}$ 对易的并且彼此间也相互对易的一组厄米算符.[10]

[10] 不排除有其他选择，相当于选取了不同的表象.

作为量子力学的一条基本假设，量子力学体系的任意一个状态被看成了抽象的 Hilbert 线性空间、即量子态空间中的一个矢量，记为 $|\psi\rangle$.[11]

F 表象：

根据态叠加原理，量子力学体系的任何一组对易力学量完全集合 $\{\hat{F}_i|\ i=1,\ 2,\cdots,\ I\}$ 的满足正交归一条件的共同本征右矢的全体 $\{|n\rangle\,|n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots\}$

$$\hat{F}_i\,|n\rangle=a_{i,n}\,|n\rangle$$

(不失一般性，这里设 $a_{i,n}$ 为离散化的本征值谱) 形成了 Hilbert 空间的一组正交归一完备基，

$$\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$$

称为 F 表象.

[11] $|\psi\rangle$ 称为 Dirac 右矢，它不同于波函数.

忠告：

1. 这里我们用 $\langle m|n\rangle$ 表示两个态矢量 $|m\rangle$ 和 $|n\rangle$ 之间的标积.
2. $\langle\psi|$ 称作 Dirac 左矢，定义为 $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$. 因此，

$$\langle m|n\rangle = \langle n|m\rangle^* = \langle n|m\rangle^\dagger = |m\rangle^\dagger \langle n|^\dagger = |m\rangle^\dagger |n\rangle \neq |n\rangle\langle m|$$

3. 体系的任何一个可能的状态都可以用 F 表象的基矢量完全集 $\{|n\rangle\}$ 展开：

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

显然，$c_n = \langle n|\Psi\rangle$. 这一组展开系数就是态 $|\Psi\rangle$ 在 F 表象中的表示，称为 F 表象中的波函数[12].

4. 本征值谱离散化时波函数实际上是一个列矩阵，其矩阵元分别是态矢量 $|\Psi\rangle$ 与 F 表象中各个基矢 $|n\rangle$ 的标积.

[12] 位置表象中的波函数是：$\Psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\Psi\rangle$.

所以,

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

由于此式对于任一态矢量 $|\Psi\rangle$ 均成立. 我们看到:

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

此式称为 F 表象中 Hilbert 空间基矢量的完备性公式.

表象变换:

假设同一个量子力学体系存在另一个对易力学量完全集合 $\{\hat{G}_j|\, j = 1,\, 2, \cdots, f\}$, 其共同本征态的全体记为 $\{|\alpha\rangle\,|\alpha = 1,\, 2,\, \cdots\}$, 也是正交归一和完备的:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1.$$

若以 $\{|\alpha\rangle\}$ 作为 Hilbert 空间的基矢, 就是 G 表象.

体系的任一量子态 $|\Psi\rangle$ 也可以在 G 表象中表为：

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|\Psi\rangle$$

换言之，G 表象中用于描写量子态 $|\Psi\rangle$ 的波函数是 $\langle\alpha|\Psi\rangle$.

我们看到：体系的状态 $|\Psi\rangle$ 既可以用 F 表象中的波函数 $\langle n|\Psi\rangle$ 描写，也可以用 G 表象中的波函数是 $\langle\alpha|\Psi\rangle$ 描写． 那么，这两个波函数之间有何联系呢 ？

显然：

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\Psi\rangle &= \langle\alpha|\, I \,|\Psi\rangle \\
&= \langle\alpha| \left[\sum_{n} |n\rangle\langle n| \right] |\Psi\rangle \\
&= \sum_{n} \langle\alpha|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\
&= \sum_{n} S_{\alpha n} \langle n|\Psi\rangle
\end{aligned}$$

$$\langle n|\Psi\rangle = \langle n|\left[\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\right]|\Psi\rangle = \sum_\alpha \langle n|\alpha\rangle\langle\alpha|\Psi\rangle = \sum_\alpha S^\dagger_{\alpha n}\langle\alpha|\Psi\rangle$$

式中的

$$S_{\alpha n} = \langle\alpha|n\rangle\ , \quad S^\dagger_{n\alpha} = \langle n|\alpha\rangle = S^*_{\alpha n}$$

分别是 $F \to G$ 和 $G \to F$ 的表象变换矩阵.

容易看出,

$$\sum_n S_{\alpha n}S^\dagger_{n\beta} = \sum_n \langle\alpha|n\rangle\langle n|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

且,

$$\sum_\alpha S^\dagger_{m\alpha}S_{\alpha n} = \sum_\alpha \langle m|\alpha\rangle\langle\alpha|n\rangle = \langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

即表象变换是幺正变换:

$$SS^\dagger = S^\dagger S = I$$

力学量算符的矩阵表示：

考虑 F 表象．量子力学体系态矢量空间的基矢选成了对易力学量完全集合 $(\hat{F}_1, \hat{F}_2, \cdots, \hat{F}_I)$ 的所有共同本征态 $\{|n\rangle\}$，

$$\hat{F}_i\,|n\rangle = a_{i,n}\,|n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

这样，体系的任一力学量算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 可以在 F 表象中写为：

$$\hat{\mathcal{M}} = \sum_{m,n} |m\rangle\langle m|\,\hat{\mathcal{M}}\,|n\rangle\langle n| = \sum_{m,n} \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle\,|m\rangle\langle n|$$

即 $\hat{\mathcal{M}}$ 在 F 表象中以一个矩阵 $\mathcal{M}$ 的形式出现，

$$\hat{\mathcal{M}} = \sum_{m,n} \mathcal{M}_{mn}\,|m\rangle\langle n|$$

其矩阵元是：

$$\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$$

忠告:

1. $\hat{\mathcal{M}}$ 的厄米性意味着 $\mathcal{M}_{mn}$ 是厄米矩阵:

$$\mathcal{M}^\dagger_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}^\dagger|n\rangle = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle = \mathcal{M}_{mn}, \qquad \rightsquigarrow \quad \mathcal{M}^\dagger = \mathcal{M}$$

2. 对易力学量完全集合 $\{\hat{F}_i|\ i = 1,\ 2, \cdots,\ I\}$ 中任一力学量算符在 F 表象中 (自身表象) 用对角矩阵表示:

$$F_{i,mn} = \langle m|\hat{F}_i|n\rangle = a_{i,n}\ \langle m|n\rangle = a_{i,n}\ \delta_{mn}$$

现在进一步讨论力学量算符的表象变换. 体系的任一力学量算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 可以在 F 表象中用厄米矩阵 $\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$ 表达, 也可以在 G 表象中用厄米矩阵 $\mathcal{M}_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\hat{\mathcal{M}}|\beta\rangle$ 表达. $\hat{\mathcal{M}}$ 的这两种矩阵表示之间的变换关系是:

$$\mathcal{M}_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\hat{\mathcal{M}}|\beta\rangle = \sum_{m,n}\langle\alpha|m\rangle\langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle\langle n|\beta\rangle = \sum_{m,n} S_{\alpha m}\mathcal{M}_{mn}S^\dagger_{n\beta}$$

即：

$$\mathcal{M}^{(G)} = \mathcal{S}\mathcal{M}^{(F)}\mathcal{S}^\dagger$$

这里的 $\mathcal{S}$ 正是前述 $F \to G$ 的表象变换矩阵，$\mathcal{S}_{\alpha n} = \langle \alpha | n \rangle$.

量子力学的矩阵形式：

以上分析表明，在以对易力学量完全集合 $(\hat{F}_1, \hat{F}_2, \cdots, \hat{F}_I)$ 的所有共同本征态 $\{|n\rangle\}$ 为基矢的 F 表象中，力学量算符表示为矩阵元为 $\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}|n\rangle$ 的厄米矩阵，而量子态 $|\Psi\rangle$ 则表示为矩阵元为 $\langle n|\Psi\rangle$ 的列矩阵波函数. 如此，量子力学的理论表述均表达为矩阵形式.

以下我们以 Schrödinger 方程，力学量本征值方程和平均值公式等为例予以说明.

含时 Schrödinger 方程：

若使用 Dirac 右矢描写体系的量子态，则含时 Schrödinger 方程可表为：

$$i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle$$

式中 $\hat{H}$ 是体系的 Hamilton 算符.

注意到 F 表象中 Hilbert 空间的基矢 $\{|n\rangle \mid n = 1, 2, \cdots\}$ 与时间参数 t 无关，　则有：

$$i\hbar\partial_t\langle m|\Psi\rangle = \langle m|\,i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \langle m|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_n \langle m|\hat{H}|n\rangle\langle n|\Psi\rangle$$

即

$$i\hbar\partial_t\langle m|\Psi\rangle = \sum_n H_{mn}\langle n|\Psi\rangle, \qquad H_{mn} = \langle m|\hat{H}|n\rangle$$

此乃 F 表象中的含时 Schrödinger 方程.

定态 Schrödinger 方程:

定态 Schrödinger 方程可以写成如下与表象选择无关的形式,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

因此, 在 F 表象中就有:

$$E\langle m|\psi\rangle = \langle m|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n \langle m|\hat{H}|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

即

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn})\langle n|\psi\rangle = 0$$

此式就是使用 F 表象中的波函数与力学量矩阵写出的定态 Schrödinger 方程.

力学量的本征值方程：

不选择表象时，力学量算符 $\hat{O}$ 的本征值方程可写为：

$$\hat{O}\,|\omega\rangle = \omega\;\;|\omega\rangle$$

于是，在 F 表象中：

$$\omega\,\langle m|\omega\rangle\; = \langle m|\hat{O}|\omega\rangle\; = \sum_n \langle m|\hat{O}|n\rangle\langle n|\omega\rangle$$

即

$$\sum_n (\mathcal{O}_{mn} - \omega\delta_{mn})\,\langle n|\omega\rangle = 0, \qquad \mathcal{O}_{mn} = \langle m|\hat{O}|n\rangle$$

此式就是 F 表象中力学量算符 $\hat{O}$ 的本征值方程。显然，本征值 ω 由如下行列式为零的条件决定：

$$\det|\mathcal{O}_{mn} - \omega\delta_{mn}| = 0$$

力学量的平均值计算公式:

现在考虑在 $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\hat{\mathcal{O}}$ 平均值的计算. 设 $\hat{\mathcal{O}}$ 的本征值方程是: $\hat{\mathcal{O}}\,|\omega\rangle = \omega\ |\omega\rangle$. 按照 $\{|\omega\rangle\}$ 的完备性公式,

$$\sum_{\omega}|\omega\rangle\langle\omega| = I$$

我们有:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\omega}|\omega\rangle\langle\omega|\Psi\rangle$$

即 $|\Psi\rangle$ 态下测量粒子力学量 $\hat{\mathcal{O}}$ 得到测量值 ω 的概率是 $|\langle\omega|\Psi\rangle|^2$. 所以, $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\mathcal{O}$ 的平均值应按下式计算:

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \sum_{\omega}\omega\Big|\langle\omega|\Psi\rangle\Big|^2 = \sum_{\omega}\omega\,\langle\Psi|\omega\rangle\langle\omega|\Psi\rangle = \sum_{\omega}\langle\Psi|\hat{\mathcal{O}}|\omega\rangle\langle\omega|\Psi\rangle$$

换言之,

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \langle\Psi|\hat{\mathcal{O}}|\Psi\rangle$$

这就是与表象选择无关的计算 $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\hat{\mathcal{O}}$ 平均值的公式.

力学量平均值的计算公式可以等价地改写为：

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{O}} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \Psi | m \rangle \langle m | \hat{\mathcal{O}} | n \rangle \langle n | \Psi \rangle$$

即

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{m,n} \langle \Psi | m \rangle \mathcal{O}_{mn} \langle n | \Psi \rangle$$

这是使用 F 表象中的波函数与力学量矩阵计算平均值的公式.

位置表象与动量表象：

前已提及，量子力学体系的位置坐标和动量这两个力学量的测量值是连续变化的. 因此，若设

$$\hat{\vec{r}} |\vec{r}\,'\rangle = \vec{r}\,' |\vec{r}\,'\rangle, \qquad \hat{\vec{p}} |\vec{p}\,'\rangle = \vec{p}\,' |\vec{p}\,'\rangle$$

则粒子位置矢径算符 $\hat{\vec{r}}$ 和动量算符 $\hat{\vec{p}}$ 的本征矢量分别满足如下的正交归一、完备性关系式：

$$\langle \vec{r} | \vec{r}\,' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}\,'), \qquad \int d^3x \, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1$$

和

$$\langle\vec{p}|\vec{p}'\rangle=\delta^{(3)}(\vec{p}-\vec{p}'),\qquad \int d^3p\,|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|=1$$

若以 $\{|\vec{r}\rangle\}$ 作为态矢量空间的基矢，就构建了位置坐标表象. 若以 $\{|\vec{p}\rangle\}$ 作为态矢量空间的基矢，就构建了动量表象.

由于在位置表象中粒子位置矢径算符的本征函数是 δ 函数，动量算符的本征函数是单色平面波，我们有：

$$\langle\vec{r}|\vec{r}'\rangle=\delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$\langle\vec{r}|\vec{p}'\rangle=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left[i\vec{p}'\cdot\vec{r}/\hbar\right]$$

显然，

$$\langle\vec{p}|\vec{r}'\rangle=\langle\vec{r}'|\vec{p}\rangle^*=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left[-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar\right]$$

应解释为动量表象中粒子位置矢径算符的本征函数. 而动量表象中粒子动量算符的本征函数是 δ 函数：

$$\langle\vec{p}|\vec{p}'\rangle=\delta^{(3)}(\vec{p}-\vec{p}')$$

应用 Dirac 符号来进行表象变换是非常方便的.

Examples :

1. 若已知粒子的状态 $|\psi\rangle$ 在动量表象中的波函数 $\varphi(\vec{p}) = \langle\vec{p}|\psi\rangle$, 则其在位置表象中的波函数 $\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle$ 可以用如下方式求出:

$$\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle = \int d^3p\,\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3p\; e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\varphi(\vec{p})$$

2. 若已知粒子的状态 $|\psi\rangle$ 在位置表象中的波函数 $\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle$, 则其在动量表象中的波函数 $\varphi(\vec{p}) = \langle\vec{p}|\psi\rangle$ 可以用如下方式求出:

$$\varphi(\vec{p}) = \langle\vec{p}|\psi\rangle = \int d^3x\,\langle\vec{p}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3x\; e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\psi(\vec{r})$$

以上两式正是我们熟知的位置表象中波函数的 Fourier 展开及其逆变换.

以下我们把注意力放在坐标表象.

- 注意到力学量算符在自身表象中用对角矩阵表示，在位置表象中，粒子位置矢径算符 $\hat{\vec{r}}$ 的矩阵元是:

$$\langle\vec{r}\,'|\hat{\vec{r}}|\vec{r}\,''\rangle = \vec{r}\,'\delta^{(3)}(\vec{r}\,' - \vec{r}\,'')$$

- 若粒子与外场之间的相互作用势能与粒子动量无关，则其相应的厄米算符 $\hat{V}(\vec{r})$ 在位置表象中的矩阵元可类似地表为:

$$\langle\vec{r}\,'|\hat{V}(\vec{r})|\vec{r}\,''\rangle = V(\vec{r}\,')\,\delta^{(3)}(\vec{r}\,' - \vec{r}\,'')$$

- 动量算符 $\hat{\vec{p}}$ 在位置表象中的矩阵元:

$$\langle\vec{r}\,'|\hat{\vec{p}}|\vec{r}\rangle = -i\hbar\nabla_{\vec{r}\,'}\delta^{(3)}(\vec{r}\,' - \vec{r})$$

- 动能算符 $\hat{T} = \hat{\vec{p}}^2/2m$ 在位置表象中的矩阵元:

$$\langle\vec{r}\,'|\hat{T}|\vec{r}\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}\,'}\delta^{(3)}(\vec{r}\,' - \vec{r})$$

证明:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}' | \hat{\vec{p}} | \vec{r} \rangle &= \int d^3p' \, \langle \vec{r}' | \hat{\vec{p}} | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | \vec{r} \rangle = \int d^3p' \, \langle \vec{r}' | \vec{p}' | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | \vec{r} \rangle \\
&= \int d^3p' \, \vec{p}' \, \langle \vec{r}' | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | \vec{r} \rangle \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p' \, \vec{p}' \, e^{i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{p}'/\hbar}
\end{aligned}$$

注意到数学恒等式,

$$\vec{p}' \, \exp\left[i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{p}'/\hbar \right] = -i\hbar \, \nabla_{\vec{r}'} \exp\left[i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{p}'/\hbar \right]$$

我们有:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}' | \hat{\vec{p}} | \vec{r} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p' (-i\hbar) \nabla_{\vec{r}'} e^{i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{p}'/\hbar} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (-i\hbar) \nabla_{\vec{r}'} \int d^3p' e^{i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{p}'/\hbar} \\
&= -i\hbar \nabla_{\vec{r}'} \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r})
\end{aligned}$$

借助于数学恒等式，

$$\frac{\partial}{\partial x}G(x-y) = -\frac{\partial}{\partial y}G(x-y)$$

我们有：

$$\begin{aligned}
\langle\vec{r}'|\hat{T}|\vec{r}\rangle &= \langle\vec{r}'|\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}|\vec{r}\rangle = \frac{1}{2m}\int d^3x''\,\langle\vec{r}'|\hat{\vec{p}}|\vec{r}''\rangle\cdot\langle\vec{r}''|\hat{\vec{p}}|\vec{r}\rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3x''\nabla_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r}'')\cdot\nabla_{\vec{r}''}\delta^{(3)}(\vec{r}''-\vec{r}) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3x''\nabla_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r}'')\cdot\nabla_{\vec{r}}\delta^{(3)}(\vec{r}''-\vec{r}) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}\int d^3x''\cdot\nabla_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r}'')\delta^{(3)}(\vec{r}''-\vec{r}) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r}) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r})
\end{aligned}$$

设粒子在势场 $V(\vec{r})$ 中运动，$\hat{H}=\hat{\vec{p}}^2/2m+V(\vec{r})$， 则其态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的演化遵从 Schrödinger 方程：

$$i\hbar\partial_t\,|\psi(t)\rangle=\hat{H}\,|\psi(t)\rangle$$

若取位置表象，粒子状态的描写可以不用态矢量 $|\psi(t)\rangle$、而代之以用波函数 $\psi(\vec{r},t)=\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle$ 描写． 这时，Schrödinger 方程可以通过波函数重新表达为：

$$\begin{aligned}
i\hbar\partial_t\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle &= \langle\vec{r}|\, i\hbar\partial_t\,|\psi(t)\rangle = \langle\vec{r}|\hat{H}|\psi(t)\rangle \\
&= \int d^3x'\,\langle\vec{r}|\hat{H}|\vec{r}\,'\rangle\langle\vec{r}\,'|\psi(t)\rangle \\
&= \int d^3x'\,\langle\vec{r}|[\hat{T}+\hat{V}(\vec{r})]|\vec{r}\,'\rangle\langle\vec{r}\,'|\psi(t)\rangle \\
&= \int d^3x'\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}}\delta^{(3)}(\vec{r}\,'-\vec{r})+V(\vec{r})\delta^{(3)}(\vec{r}\,'-\vec{r})\Big]\langle\vec{r}\,'|\psi(t)\rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}}\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle+V(\vec{r})\,\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle
\end{aligned}$$

即，

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t)$$

它正是我们熟知的在位置表象中写出的在保守力场中运动的量子力学粒子的 Schrödinger 方程.

$\mathcal{Q}$:

前两章中我们曾把动量算符在位置坐标表象中表达为：

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}$$

现在建立起了系统的表象理论，如何在此框架内理解上式呢?

解惑：

1. 若坚持表象理论的基本原则，动量算符在位置表象中应表示成矩阵元为
$$\langle \vec{r}'|\hat{\vec{p}}|\vec{r}\rangle = -i\hbar\nabla_{\vec{r}'}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r})$$
的厄米矩阵，它只是在不选择具体表象时才表现为一个抽象的线性厄米算符．因此，从表象理论的角度看，$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}$ 是一个错误表达式．

2. 通过比较两个态矢量 $|\psi\rangle$ 与 $\hat{\vec{p}}|\psi\rangle$ 的波函数可以对算符 $-i\hbar\nabla_{\vec{r}}$ 做出合理解释．在位置表象中，$|\psi\rangle$ 对应的波函数是 $\langle\vec{r}|\psi\rangle = \psi(\vec{r})$，而 $\hat{\vec{p}}|\psi\rangle$ 对应的波函数是：
$$\begin{aligned}\langle\vec{r}|\hat{\vec{p}}|\psi\rangle &= \int d^3x'\,\langle\vec{r}|\hat{\vec{p}}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi\rangle\\ &= -i\hbar\int d^3x'\,\nabla_{\vec{r}}\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r})\psi(\vec{r}')\\ &= -i\hbar\nabla_{\vec{r}}\left[\int d^3x'\,\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r})\psi(\vec{r}')\right] = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}\psi(\vec{r})\end{aligned}$$

Virial 定理：

现在介绍一个求处于定态 (能量本征态) 的量子力学体系的力学量平均值的简捷方法. 设粒子处于保守力场 $V(\vec{r})$ 中，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

考虑算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 在 $|\Psi\rangle$ 态下的平均值随时间的变化. 由薛定谔方程，

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{M}}\rangle &= i\hbar\frac{d}{dt}\langle\Psi|\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle \\ &= \left[i\hbar\frac{d}{dt}\langle\Psi|\right]\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{\mathcal{M}}\left[i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi\rangle\right] + i\hbar\,\langle\Psi|\partial_t\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle \\ &= -\langle\Psi|\hat{H}\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{\mathcal{M}}\hat{H}|\Psi\rangle + i\hbar\,\langle\Psi|\partial_t\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|[\hat{\mathcal{M}},\ \hat{H}]|\Psi\rangle + i\hbar\,\langle\Psi|\partial_t\hat{\mathcal{M}}|\Psi\rangle \\ &= \langle[\hat{\mathcal{M}},\ \hat{H}]\rangle + i\hbar\,\langle\partial_t\hat{\mathcal{M}}\rangle \end{aligned}$$

现在考虑一个特殊的算符,

$$\hat{\mathcal{M}} = \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}$$

则有[13]:

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} \rangle = \langle [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}},\ \hat{H}] \rangle = \frac{1}{2m}\langle [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}},\ \hat{\vec{p}}^2] \rangle + \langle [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}},\ V(\vec{r})] \rangle$$

$$= i\hbar \left[\frac{\langle \hat{\vec{p}}^2 \rangle}{m} - \langle \vec{r} \cdot \nabla V \rangle \right]$$

若 $|\Psi\rangle$ 是体系的某个定态,例如能级为 E 的能量本征态,

$$|\Psi\rangle \sim e^{-iEt/\hbar}, \qquad \langle \Psi| \sim e^{iEt/\hbar}$$

则 $|\Psi\rangle$ 态下一切不显含 t 的力学量的平均值与测值概率分布都不随时间变化,

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} \rangle = \frac{d}{dt}\langle \Psi | \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} | \Psi \rangle = 0$$

[13] 算符 $\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}$ 不显含时间 t,故 $\partial_t(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}) = 0$.

从而：

$$\frac{\langle\hat{\vec{p}}^2\rangle}{m} = \langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle$$

或者等价地，

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle\vec{r}\cdot\nabla V\rangle$$

式中

$$\hat{T} = \hat{\vec{p}}^2/2m$$

是粒子的动能算符．上面的蓝色方程称为量子力学中的 Virial 定理．

1. 若势场是其位置坐标的 n 次齐次函数，

   $$V(c\,x, c\,y, c\,z) = c^n V(x, y, z)$$

   式中 c 为一任意常参数，则 $\vec{r}\cdot\nabla V = nV$.

   此情形下，Virial 定理简化为：

   $$2\langle\hat{T}\rangle = n\langle V\rangle$$

特别地，

- 简谐振子势，

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, \qquad \rightsquigarrow \; n = 2, \quad \langle \hat{T} \rangle = \langle V \rangle = \frac{E}{2}$$

- Coulomb 势，

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \qquad \rightsquigarrow \; n = -1, \quad \langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle = -E$$

- δ 势，

$$V(x) = A\,\delta(x), \qquad \rightsquigarrow \; n = -1, \quad \langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle = -E$$

Feynman-Hellmann 定理：

量子力学体系的 Hamilton 算符中常常包含着若干实参数：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

如粒子的质量、电荷、光速及普朗克常数等.

若以 λ 笼统地表示这些实参数，则 $\hat{H}$ 本身、$\hat{H}$ 的本征值 E_n 及其本征矢量 $|\psi_n\rangle$ 一般情形下都应依赖于实参数 λ，

$$\hat{H} = \hat{H}(\lambda), \qquad E_n = E_n(\lambda), \qquad |\psi_n\rangle = |\psi_n(\lambda)\rangle$$

1. 体系的能量本征值方程可写为：

$$\hat{H}(\lambda)\,|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)\,|\psi_n(\lambda)\rangle$$

2. 不失一般性，我们假设 $|\psi_n(\lambda)\rangle$ 满足归一化条件：

$$\langle\psi_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = 1$$

问题： 体系的能量本征值如何随实参数 λ 变化？

这个问题的答案是所谓的 Feynman-Hellmann 定理：

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n(\lambda) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \psi_n(\lambda) \right\rangle$$

证明如下。能量本征矢的归一化条件 $\langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 1$ 使得我们可以把能量本征值 E_n 表为，

$$E_n = \langle \psi_n(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle$$

此式两端对参数 λ 求微商，得：

$$\begin{aligned} \partial_\lambda E_n &= \left[\frac{\partial \langle \psi_n(\lambda) |}{\partial \lambda} \right] \hat{H}(\lambda) \, | \psi_n(\lambda) \rangle + \langle \psi_n(\lambda) | \left[\partial_\lambda \hat{H}(\lambda) \right] | \psi_n(\lambda) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_n(\lambda) | \, \hat{H}(\lambda) \left[\frac{\partial \, | \psi_n(\lambda) \rangle}{\partial \lambda} \right] \end{aligned}$$

含实参数 λ 的 Hamilton 算符 $\hat{H}(\lambda)$ 仍是是厄米算符，

$$\hat{H}(\lambda)^\dagger = \hat{H}(\lambda)$$

它的本征值方程及其厄米共轭方程可以分别写为：

$$\hat{H}(\lambda)\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle = E_n(\lambda)\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle, \quad \left\langle\psi_n(\lambda)\right|\hat{H}(\lambda) = E_n(\lambda)\left\langle\psi_n(\lambda)\right|.$$

因此，前述 $\partial_\lambda E_n$ 表达式右端一、三两项的和简化为：

$$\begin{aligned}
\Omega_{13} &= \Big[\partial_\lambda\left\langle\psi_n(\lambda)\right|\Big]\hat{H}(\lambda)\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle + \left\langle\psi_n(\lambda)\right|\hat{H}(\lambda)\Big[\partial_\lambda\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle\Big] \\
&= \Big[\partial_\lambda\left\langle\psi_n(\lambda)\right|\Big]E_n(\lambda)\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle + E_n(\lambda)\left\langle\psi_n(\lambda)\right|\Big[\partial_\lambda\left|\psi_n(\lambda)\right\rangle\Big] \\
&= E_n(\lambda)\frac{\partial}{\partial\lambda}\Big[\left\langle\psi_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\right\rangle\Big] \\
&= E_n(\lambda)\frac{\partial}{\partial\lambda}1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

于是 Feynman-Hellmann 定理得证.

下面举例说明 Feynman-Hellmann 定理的应用.

Sample 1 :

设质量为 m 的量子力学粒子在一个与其质量无关的保守力场 $V(\vec{r})$ 中运动. 试讨论其能量本征值对于质量的依赖关系.

保守力场中体系的 Hamilton 算符具有形式:

$$\hat{H}(m) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

势能项 $V(\vec{r})$ 与粒子质量无关时,

$$\frac{\partial \hat{H}(m)}{\partial m} = \frac{\hbar^2}{2m^2}\nabla^2 = -\frac{\hat{T}(m)}{m}, \qquad \hat{T}(m) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

设右矢 $|\psi\rangle$ 是体系属于能量本征值 E 的本征矢量, 则按 Feynman -Hellmann 定理, 我们有:

$$\frac{\partial E}{\partial m} = \langle\psi|\left[\partial_m \hat{H}(m)\right]|\psi\rangle = -\frac{1}{m}\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle \leqslant 0$$

所以，对于在与质量无关的势场中运动的量子力学粒子而言，其能量本征值随着质量的增加而减小.

1. 氢原子中电子与原子核之间的相互作用势能与电子的质量无关，

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

电子的玻尔能级公式是：

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2}, \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

显见，

$$\frac{\partial E_n}{\partial m} = -\frac{Z^2e^4}{2\hbar^2 n^2} \leqslant 0$$

Sample 2:

仍考虑在与质量无关的保守力场 $V(\vec{r})$ 中运动的量子力学粒子. 设其处于能量本征态 $|\psi\rangle$, 相应的能量本征值为 E. 试分别计算此体系的动能平均值与势能平均值.

因为势场与粒子的质量 m 无关, 按 Feynman-Hellmann 定理,

$$\frac{\partial E}{\partial m} = \langle\psi|\left[\partial_m \hat{H}(m)\right]|\psi\rangle = -\frac{1}{m}\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle$$

即,

$$\langle T\rangle = \langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = -m\frac{\partial E}{\partial m}$$

这就是 $|\psi\rangle$ 态下粒子动能的平均值. 注意到:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r})$$

$|\psi\rangle$ 态下势能的平均值可以按下式计算:

$$\begin{aligned}\langle V\rangle &= \langle\psi|\hat{V}(\vec{r})|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|\left[\hat{H} - \hat{T}\right]|\psi\rangle = E + m\frac{\partial E}{\partial m} = \left(1 + m\frac{\partial}{\partial m}\right)E\end{aligned}$$

Sample 3 :

设某量子力学简谐振子处于其能量本征态 $|n\rangle$. 试使用 Feynman -Hellmann 定理计算此振子的动能平均值与势能平均值.

一维简谐振子的 Hamilton 算符是,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

由此知:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hbar} = -\frac{\hbar}{m}\frac{d^2}{dx^2} = \frac{2}{\hbar}\hat{T}, \qquad \frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega} = m\omega x^2 = \frac{2}{\omega}\hat{V}$$

式中 $\hat{T}$ 和 $\hat{V}$ 分别是简谐振子的动能算符与势能算符. 若振子处于能量本征态 $|n\rangle$, 则其能量本征值是:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial E_n}{\partial \hbar} = E_n/\hbar, \quad \frac{\partial E_n}{\partial \omega} = E_n/\omega$$

按 Feynman-Hellmann 定理,

$$
\begin{aligned}
\frac{E_n}{\hbar} &= \frac{\partial E_n}{\partial \hbar} \\
&= \langle n| \left[\partial_\hbar \hat{H} \right] |n\rangle = \frac{2}{\hbar} \langle n|\hat{T}|n\rangle
\end{aligned}
$$

即:

$$
\langle T\rangle = \langle n|\hat{T}|n\rangle = \frac{1}{2}E_n = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega
$$

同理有:

$$
\langle V\rangle = \langle n|\hat{V}|n\rangle = \frac{1}{2}E_n = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega
$$

Sample 4:

请使用 Feynman -Hellmann 定理证明 Virial 定理.

证明如下．设体系处于保守力场 $V(\vec{r})$ 中，其 Hamilton 算符在位置表象中的表达式为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r})$$

显然，

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hbar} = -\frac{\hbar}{m}\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{2}{\hbar}\ \hat{T}$$

此处 $\hat{T}$ 是粒子的动能算符．设 $\hat{H}$ 的本征值方程是 $\hat{H}|n\rangle = E_n\,|n\rangle$，则按 Feynman-Hellmann 定理应有：

$$\frac{\partial E_n}{\partial \hbar} = \langle n|\Big[\partial_\hbar \hat{H}\Big]|n\rangle = \frac{2}{\hbar}\ \langle \hat{T}\rangle_n$$

另一方面，若作位置矢量的尺度变换，引入 $\vec{R} = \vec{r}/\hbar$，则体系的 Hamilton 算符可以重新表达为：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(\hbar\vec{R})$$

从而，

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hbar} = \frac{\partial V(\hbar \vec{R})}{\partial \hbar} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial \hbar} \cdot \nabla V(\vec{r}) = \vec{R} \cdot \nabla V(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{\hbar} \cdot \nabla V(\vec{r})$$

位置坐标的尺度变换自然不会影响体系的能级．所以，再次使用 Feynman-Hellmann 定理可知：

$$\frac{\partial E_n}{\partial \hbar} = \langle n | \left[\partial_\hbar \hat{H} \right] | n \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle \vec{r} \cdot \nabla V(\vec{r}) \rangle_n$$

令 $\partial E_n / \partial \hbar$ 的两种表达式等价，即得：

$$2 \langle T \rangle_n = \langle \vec{r} \cdot \nabla V(\vec{r}) \rangle_n$$

它正是著名的 Virial 定理．

简谐振子能量本征值问题的代数解法:

一维量子力学简谐振子由如下 Hamilton 算符定义,

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \qquad [\hat{x},\ \hat{p}]=i\hbar$$

其本征值方程

$$\hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle$$

既可以在选定表象后求解[14],也可以不选定表象、纯粹使用算符满足的对易关系进行代数求解.

代数解法的要点是设法将 $\hat{H}$ 做因式分解:

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{1}{2}\left[\frac{\hat{p}^2}{m\hbar\omega}+\frac{m\omega\hat{x}^2}{\hbar}\right]\hbar\omega\\&=\frac{1}{2}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}}+i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}}-i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]\hbar\omega+\frac{1}{2}\hbar\omega\end{aligned}$$

[14] 上一章中我们选择了位置表象,把此本征值方程约化成为了一个常微分方程.

引入两个新的、无量纲的线性算符：

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right], \qquad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]$$

显然，$\hat{a}$ 与 $\hat{a}^\dagger$ 均不是厄米算符，但它们互为厄米共轭算符．二者的对易关系为：

$$\begin{aligned}
[\hat{a},\, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x},\ \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right] \\
&= \frac{i}{\hbar}[\hat{p},\, \hat{x}] \\
&= 1
\end{aligned}$$

完整的对易关系集合是：

$$[\hat{a},\, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a},\, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger,\, \hat{a}^\dagger] = 0$$

利用 $\hat{a}$ 与 $\hat{a}^\dagger$，简谐振子的 Hamilton 算符可重新表为：

$$\hat{H} = \left[\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega = \left[\hat{N} + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega$$

式中，

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

点评：

1. $\hat{N}$ 是厄米算符，$\hat{N}^\dagger = \hat{N}$.
2. $[\hat{N}, \hat{H}] = 0$. 因此，$\hat{N}$ 与 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 具有共同的本征态矢量.
3. $\hat{N}$ 与 $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ 的对易关系为[15]：

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \qquad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$$

4. 若右矢 $|n\rangle$ 为厄米算符 $\hat{N}$ 属于本征值 n 的归一化本征态矢，$\hat{N}|n\rangle = n\,|n\rangle$，$\langle n|n\rangle = 1$，则不难看到：

$$n = n\langle n|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \left\|\hat{a}\,|n\rangle\right\|^2, \qquad \rightsquigarrow \; n \geqslant 0$$

---

[15] 请大家自行检验.

- 那么，算符 $\hat{N}$ 以及 $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ 各自有什么物理意义呢?

对易关系 $[\hat{N},\, \hat{a}] = -\hat{a}$ 与 $[\hat{N},\, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ 告诉我们：若 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$，则有：

$$
\begin{aligned}
\hat{N}\hat{a}|n\rangle &= [\hat{N},\, \hat{a}]|n\rangle + \hat{a}\hat{N}|n\rangle \\
&= -\hat{a}|n\rangle + \hat{a}n|n\rangle \\
&= (n-1)\,\hat{a}|n\rangle \\
\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle &= [\hat{N},\, \hat{a}^\dagger]|n\rangle + \hat{a}^\dagger\hat{N}|n\rangle \\
&= \hat{a}^\dagger|n\rangle + \hat{a}^\dagger n|n\rangle \\
&= (n+1)\,\hat{a}^\dagger|n\rangle
\end{aligned}
$$

注意到一维量子力学体系的束缚态能级是不简并的，以上两式的成立意味着：

$$
\hat{a}|n\rangle = \lambda(n)|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \nu(n)|n+1\rangle
$$

所以，$\hat{a}$ 是算符 $\hat{N}$ 本征值的降算符，而 $\hat{a}^\dagger$ 是算符 $\hat{N}$ 本征值的升算符.

系数 $\lambda(n)$ 与 $\nu(n)$ 可用如下方法确定. 设 $\hat{N}$ 的本征态矢均满足归一化条件，如此即有：

$$\begin{aligned}
\left\|\lambda(n)\right\|^2 &= \lambda(n)^* \langle n-1| \cdot \lambda(n) |n-1\rangle \\
&= \langle n|\hat{a}^\dagger a|n\rangle \\
&= \langle n|\hat{N}|n\rangle \\
&= n \qquad \rightsquigarrow \quad \lambda(n) = \sqrt{n}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\|\nu(n)\right\|^2 &= \nu(n)^* \langle n+1| \cdot \nu(n) |n+1\rangle \\
&= \langle n|a\hat{a}^\dagger|n\rangle \\
&= \langle n|(\hat{N}+1)|n\rangle \\
&= n+1 \qquad \rightsquigarrow \quad \nu(n) = \sqrt{n+1}
\end{aligned}$$

所以，

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

$\hat{a}$ 作为厄米算符 $\hat{N}$ 的本征值的降算符，

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

我们看到：

$$\begin{aligned}
(\hat{a})^2\,|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)}\,|n-2\rangle \\
(\hat{a})^3\,|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)(n-2)}\,|n-3\rangle \\
(\hat{a})^4\,|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}\,|n-4\rangle \\
(\hat{a})^5\,|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}\,|n-5\rangle \\
&\cdots
\end{aligned}$$

由于 $\hat{N}$ 的本征值非负，上述通过降算符作用获取 $\hat{N}$ 属于较低本征值的本征态矢量的过程不可能无限制的持续下去. $\hat{N}$ 必定存在着最小的本征值 n_G，其对应的本征态 $|n_G\rangle$[16]使得降算符的作用终止：

$$\hat{a}\,|n_G\rangle = 0$$

[16] $|n_G\rangle$ 即为算符 $\hat{N}$ 的基态.

比较

$$\hat{a}\,|n_G\rangle = 0, \qquad \hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

可知:

$$n_G = 0$$

所以, 厄米算符 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的本征值只能取非负整数:

$$\hat{N}|n\rangle = n\,|n\rangle, \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

鉴于此, 常称 $\hat{N}$ 为能级的占有数算符. 不难验证[17]:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n\,|0\rangle$$

1. 一维量子力学简谐振子能量本征值问题的解为:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n\,|n\rangle, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

$$n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

[17] 请自行检验.

思考题：

1. 若在谐振子的能量本征态 $|n\rangle$ 下求对易子 $[\hat{x},\ \hat{p}]=i\hbar$ 的平均值，我们有：

$$i\hbar=\langle n|[\hat{x},\ \hat{p}]|n\rangle=\sum_{m=0}^{+\infty}\Big(\langle n|\hat{x}|m\rangle\langle m|\hat{p}|n\rangle-\langle n|\hat{p}|m\rangle\langle m|\hat{x}|n\rangle\Big)$$

若进一步求上式对量子数 n 的和式[18]，则有：

$$\begin{aligned}
+\infty\quad &= i\hbar\sum_{n=0}^{+\infty}=\sum_{n,m=0}^{+\infty}\Big(\langle n|\hat{x}|m\rangle\langle m|\hat{p}|n\rangle-\langle n|\hat{p}|m\rangle\langle m|\hat{x}|n\rangle\Big)\\
&=\sum_{n,m=0}^{+\infty}\Big(\langle n|\hat{x}|m\rangle\langle m|\hat{p}|n\rangle-\langle m|\hat{x}|n\rangle\langle n|\hat{p}|m\rangle\Big)\\
&=\sum_{n=0}^{+\infty}\langle n|\hat{x}\hat{p}|n\rangle-\sum_{m=0}^{+\infty}\langle m|\hat{x}\hat{p}|m\rangle=0
\end{aligned}$$

"零与无穷大相等"，请问这是怎么回事？

[18] 相当于在 Hilbert 空间中求基本对易关系的迹 (Trace).

简谐振子的基态 $|0\rangle$:

简谐振子的基态 $|0\rangle$ 是占有数算符 $\hat{N}=\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 属于本征值 $n=0$ 的本征态，满足条件：

$$\hat{a}\,|0\rangle = 0 \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{H}\,|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega\,|0\rangle$$

下面我们在 $|0\rangle$ 态下检验 Heisneberg 不确定度关系是否成立． 因为，

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right], \qquad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]$$

我们看到：

$$\hat{x} = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}[\hat{a} - \hat{a}^\dagger]$$

$$\hat{p} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}[\hat{a} + \hat{a}^\dagger]$$

位置坐标算符与动量算符在能量本征态 $|n\rangle$ 上的作用结果是:

$$\hat{x}|n\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}[\sqrt{n}\,|n-1\rangle - \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle]$$

$$\hat{p}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}[\sqrt{n}\,|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle]$$

进而,

$$\begin{aligned}
\hat{x}^2|n\rangle &= -\frac{\hbar}{2m\omega}[\hat{a}-\hat{a}^\dagger][\sqrt{n}\,|n-1\rangle - \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle] \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega}\Big[\sqrt{n(n-1)}\,|n-2\rangle - (2n+1)\,|n\rangle \\
&\qquad + \sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2\rangle\Big]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{p}^2|n\rangle &= \frac{\hbar m\omega}{2}[\hat{a}+\hat{a}^\dagger][\sqrt{n}\,|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle] \\
&= \frac{\hbar m\omega}{2}\Big[\sqrt{n(n-1)}\,|n-2\rangle + (2n+1)\,|n\rangle \\
&\qquad + \sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2\rangle\Big]
\end{aligned}$$

厄米算符属于不同本征值的本征矢量相互正交，

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

所以：

$$\langle n|\hat{x}|n\rangle = \langle n|\hat{p}|n\rangle = 0, \qquad \langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1),$$

$$\langle n|\hat{p}^2|n\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1).$$

特别地，对于简谐振子的基态 $|0\rangle$ 而言：

$$\langle 0|\hat{x}|0\rangle = \langle 0|\hat{p}|0\rangle = 0, \qquad \langle 0|\hat{x}^2|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}, \qquad \langle 0|\hat{p}^2|0\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}.$$

因此，$|0\rangle$ 态下谐振子位置坐标与动量的涨落分别为：

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle 0|\hat{x}^2|0\rangle - \langle 0|\hat{x}|0\rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$(\Delta p)_0 = \sqrt{\langle 0|\hat{p}^2|0\rangle - \langle 0|\hat{p}|0\rangle^2} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}$$

联立以上二式可知：

$$(\Delta x)_0\,(\Delta p)_0 = \frac{\hbar}{2}$$

Warning:

1. 把上式与任意态下位置坐标和动量涨落满足的不确定度关系做比较，

$$\Delta x\,\Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}$$

我们看到：简谐振子的基态是最小不确定量子态．换言之，$|0\rangle$ 是最接近经典状态的量子态，这类量子态统称为相干态 (coherent states).

相干态 $|\alpha\rangle$:

相干态并不是唯一的. 降算符 $\hat{a}$ 的任一本征态 $|\alpha\rangle$ 均是相干态:

$$\hat{a}\,|\alpha\rangle = \alpha\,|\alpha\rangle, \qquad \alpha \in \mathbb{C}$$

1. 相干态 $|\alpha\rangle$ 是最小不确定量子态:

$$(\Delta x)_\alpha\,(\Delta p)_\alpha = \frac{\hbar}{2}$$

2. 归一化的相干态 $|\alpha\rangle$ 可以表达为简谐振子能量本征矢量的如下线性叠加:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\,|n\rangle$$

3. 简谐振子的基态是 $\alpha = 0$ 的特殊相干态:

$$|0\rangle = |\alpha\rangle\Big|_{\alpha=0}$$

下面逐一证明以上结论．首先检验 $|\alpha\rangle$ 的确是最小不确定度量子态．注意到 $|\alpha\rangle$ 与 $\langle\alpha|$ 互为厄米共轭，我们有：

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha, \\
&\langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle^\dagger = \alpha^*, \\
&\langle\alpha|\hat{a}^2|\alpha\rangle = \alpha^2, \\
&\langle\alpha|(\hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}^2|\alpha\rangle^\dagger = (\alpha^*)^2, \\
&\langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha\langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha\alpha^*, \\
&\langle\alpha|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \langle\alpha|(\hat{a}^\dagger\hat{a}+1)|\alpha\rangle = \alpha^*\alpha + 1.
\end{aligned}
$$

借助于这些公式，我们现在求相干态 $|\alpha\rangle$ 下谐振子的位置坐标、动量及其平方等物理量的平均值：

$$
\begin{aligned}
\langle x\rangle_\alpha &= \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle\alpha|\left[\hat{a}-\hat{a}^\dagger\right]|\alpha\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha-\alpha^*) \\
&= -\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\Im\alpha
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle p \rangle_\alpha &= \langle \alpha | \hat{p} | \alpha \rangle \\
&= \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \langle \alpha | \left[\hat{a} + \hat{a}^\dagger \right] | \alpha \rangle \\
&= \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\alpha + \alpha^*) \\
&= \sqrt{2m\hbar\omega}\, \Re\alpha
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle x^2 \rangle_\alpha &= \langle \alpha | \hat{x}^2 | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} \langle \alpha | \left[\hat{a} - \hat{a}^\dagger \right]^2 | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} \langle \alpha | \left[\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} \right] | \alpha \rangle \\
&= -\frac{\hbar}{2m\omega} \left[\alpha^2 + (\alpha^*)^2 - 2\alpha\alpha^* - 1 \right] \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega} \left[1 + 4(\Im\alpha)^2 \right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle p^2\rangle_\alpha &= \langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}\langle\alpha|\left[\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right]^2|\alpha\rangle \\
&= \frac{m\hbar\omega}{2}\langle\alpha|\left[\hat{a}^2+(\hat{a}^\dagger)^2+\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]|\alpha\rangle \\
&= \frac{m\hbar\omega}{2}\left[\alpha^2+(\alpha^*)^2+2\alpha\alpha^*+1\right] = \frac{m\hbar\omega}{2}\left[1+4(\Re\alpha)^2\right]
\end{aligned}
$$

因此，相干态 $|\alpha\rangle$ 下谐振子位置坐标与动量的涨落分别为：

$$
(\Delta x)_\alpha = \sqrt{\langle x^2\rangle_\alpha - (\langle x\rangle_\alpha)^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}
$$

$$
(\Delta p)_\alpha = \sqrt{\langle p^2\rangle_\alpha - (\langle p\rangle_\alpha)^2} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}
$$

二者的乘积是：

$$
(\Delta x)_\alpha(\Delta p)_\alpha = \frac{\hbar}{2}
$$

这正是 Heisenberg 不确定度关系所允许的最小值. 所以，$|\alpha\rangle$ 是具有最小不确定度的量子态.

接下来检验第二个命题．占有数算符 $\hat{N}$ 是厄米算符，其本征矢量的完备集合形成了 Hilbert 空间的一组基．所以，

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha)\,|n\rangle$$

现设法确定叠加系数．因为 $|\alpha\rangle$ 是降算符的本征态，我们有：

$$\begin{aligned}
\alpha \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha)\,|n\rangle = \alpha\,|\alpha\rangle &= \hat{a}\,|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha)\,\hat{a}\,|n\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(\alpha)\sqrt{n}\,|n-1\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_{n+1}(\alpha)\sqrt{n+1}\,|n\rangle
\end{aligned}$$

从而，

$$\begin{aligned}
c_{n+1}(\alpha) &= \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}c_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{n}}c_{n-1} \\
&= \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{n}}\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{n-1}}c_{n-2} = \cdots, \quad \leadsto c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}c_0(\alpha)
\end{aligned}$$

上式表明:

$$|\alpha\rangle = c_0(\alpha)\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle$$

可以把 $c_0(\alpha)$ 视为 $|\alpha\rangle$ 的归一化常数. 按照归一化条件:

$$\begin{aligned}
1 &= \langle\alpha|\alpha\rangle \\
&= \|c_0(\alpha)\|^2\sum_{m,n=0}^{+\infty}\frac{(\alpha^*)^m\alpha^n}{\sqrt{m!n!}}\langle m|n\rangle \\
&= \|c_0(\alpha)\|^2\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\|\alpha\|^{2n}}{n!} \\
&= \|c_0(\alpha)\|^2 e^{\|\alpha\|^2} \qquad \rightsquigarrow \quad c_0(\alpha) = \exp\left[-\frac{1}{2}\|\alpha\|^2\right]
\end{aligned}$$

所以,

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}\|\alpha\|^2}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle$$

此式即为第二命题的结论.

上式的一个简单推论是：

$$|\alpha\rangle\Big|_{\alpha=0}=e^{-\frac{1}{2}\|\alpha\|^2}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle\Big|_{\alpha=0}=|0\rangle$$

即简谐振子的最低能量本征态 (基态) 是一个相干态．这就是第三命题的内容.

位置表象中简谐振子的能量本征函数 $\psi_n(x)$：

现在考虑计算位置表象中简谐振子的能量本征函数系．首先计算基态波函数 $\psi_0(x)=\langle x|0\rangle$．依前述，

$$\hat{a}\,|0\rangle=0$$

所以，

$$0=\langle x|\hat{a}|0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\langle x|\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}}-i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]|0\rangle$$

借助于位置算符本征矢量系的完备性关系，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \,|x\rangle\langle x| = 1$$

可以把基态波函数满足的方程重新表达为：

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x|\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]|0\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right]|y\rangle\langle y|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|\hat{p}|y\rangle \psi_0(y) - i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle x|\hat{x}|y\rangle \psi_0(y) \end{aligned}$$

因为，

$$\langle x|\hat{p}|y\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-y), \qquad \langle x|\hat{x}|y\rangle = x\,\delta(x-y)$$

上述方程最终化为如下一阶常微分方程：

$$\psi_0'(x) + \alpha^2 x\,\psi_0(x) = 0, \qquad \left[\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,\right]$$

$\psi_0(x)$ 满足的微分方程可以改写为：

$$\frac{d\psi_0(x)}{\psi_0(x)} = -\alpha^2\, x\, dx, \qquad \rightsquigarrow \quad d\big[\ln \psi_0(x)\big] = -\frac{\alpha^2}{2} dx^2$$

其解为：

$$\psi_0(x) = \mathcal{N} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

基态波函数的归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \|\psi_0(x)\|^2 = \|\mathcal{N}\|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\alpha^2 x^2} = \|\mathcal{N}\|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$$

允许我们把归一化常数 $\mathcal{N}$ 选择为：

$$\mathcal{N} = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}$$

$$\rightsquigarrow \quad \psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

它正是我们期望的结论.

任一能量本征态 $|n\rangle$ 在位置表象中的波函数 $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$ 计算如下．注意到：

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n\,|0\rangle$$

我们有，

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\int_{-\infty}^{+\infty} dy\,\langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|y\rangle\,\psi_0(y)$$

根据

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} + i\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}\right],$$

$$\langle x|\hat{p}|y\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-y), \qquad \langle x|\hat{x}|y\rangle = x\,\delta(x-y)$$

知：

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{a}^\dagger|y\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\partial}{\partial x} - \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right]\delta(x-y)\\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right]\delta(x-y), \qquad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\langle x|(\hat{a}^\dagger)^2|y\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \langle x|\hat{a}^\dagger|z\rangle\langle z|\hat{a}^\dagger|y\rangle \\
&= \left[-\frac{i}{\sqrt{2}}\right]^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right]\delta(x-z) \\
&\qquad \cdot \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial z} - \alpha z\right]\delta(z-y) \\
&= \left[\frac{1}{\sqrt{2i}}\right]^2 \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right] \\
&\qquad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dz\, \delta(x-z) \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial z} - \alpha z\right]\delta(z-y) \\
&= \left[\frac{1}{\sqrt{2i}}\right]^2 \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right]^2 \delta(x-y)
\end{aligned}
$$

以此类推，有：

$$
\langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|y\rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{2i}}\right]^n \left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x} - \alpha x\right]^n \delta(x-y), \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots
$$

把此式代入到前面 $\psi_n(x)$ 的表达式中，即有：

$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n i^n n!}}\left[\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x}-\alpha x\right]^n \psi_0(x) \\
&= \mathcal{N}_n\left[\frac{\partial}{\partial \xi}-\xi\right]^n e^{-\xi^2/2} \\
&= \mathcal{N}_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \qquad \xi=\alpha x, \quad n\in\mathbb{Z}^+.
\end{aligned}$$

这里，

$$\mathcal{N}_n=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n i^n n!\sqrt{\pi}}}$$

是 $\psi_n(x)$ 的归一化常数. $H_n(\xi)$ 是 Hermite 多项式，

$$H_n(\xi)=e^{\xi^2/2}\left[\frac{\partial}{\partial \xi}-\xi\right]^n e^{-\xi^2/2}$$

容易验证，$\psi_n(x)$ 的上述表达式在波函数的概率诠释的意义下等价于第二章通过求解常微分方程得到的结果.

思考题:

1. 一维简谐振子 Hilbert 空间中最基本的线性算符可选择为

$$\Big\{\, |m\rangle\langle n| \,\Big\}, \qquad m, n = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

这里 $|n\rangle$ 是占有数算符的本征态. 请把占有数升降算符 $\hat{a}^\dagger$ 与 $\hat{a}$ 用这些基本算符表达出来.

2. 一维简谐振子 Hilbert 空间中最基本的线性算符也可改选为 $\hat{a}^\dagger$ 与 $\hat{a}$. 试证明谐振子基态的投影算符 $|0\rangle\langle 0|$ 可以写作:

$$|0\rangle\langle 0| = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\hat{a}^\dagger)^n (\hat{a})^n$$

并在此基础上把算符 $|m\rangle\langle n|$ 用 $\hat{a}^\dagger$ 与 $\hat{a}$ 表达出来.

量子力学中力学量随时间演化的问题，指的是力学量的平均值随时间的演化.

考虑力学量算符 $\hat{A}$，设其不显含 t，$\partial_t \hat{A} = 0$. 在态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 描写的状态下，粒子力学量 A 的平均值为：

$$\langle A(t)\rangle = \langle \psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle$$

根据 Schrödinger 方程及其 Hermite 共轭方程

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle\,, \qquad -i\hbar\partial_t \langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|\,\hat{H}$$

我们有：

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle &= i\hbar\partial_t\langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \\ &= \Big[i\hbar\partial_t\langle\psi(t)|\Big]\,\hat{A}\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\Big[i\hbar\partial_t\hat{A}\Big]|\psi(t)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(t)|\,\hat{A}\Big[i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle\Big] \\ &= -\langle\psi(t)|\hat{H}\,\hat{A}|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\hat{A}\,\hat{H}|\psi(t)\rangle \end{aligned}$$

$$= \langle \psi(t) | \left(\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A} \right) | \psi(t) \rangle$$
$$= \langle \psi(t) | [\hat{A},\ \hat{H}] | \psi(t) \rangle$$

即:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \langle [\hat{A},\ \hat{H}] \rangle$$

守恒量算符:

在量子力学中，若某不显含时间的力学量算符 $\hat{A}$ 与体系的哈密顿算符对易，$[\hat{A},\ \hat{H}] = 0$，则称 $\hat{A}$ 为体系的一个守恒量算符.

- 显然，$[\hat{H},\ \hat{H}] = 0$. 所以，当体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含 t 时，它本身就是体系的一个守恒量算符.

理由:

- 因为,

$$\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\,\langle[\hat{A},\ \hat{H}]\rangle$$

  我们看到:

$$[\hat{A},\ \hat{H}] = 0 \qquad \rightsquigarrow \qquad \frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = 0$$

  即量子体系的守恒量算符,无论在什么态下,其平均值都不随时间变化.

- 更进一步地,守恒量算符 $\hat{A}$ 在任意态 $|\psi(t)\rangle$ 下各测量值的概率分布也不随时间变化.

考虑到 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$，我们选择包括 H 和 A 在内的一组力学量完全集，其共同本征态记为 $|k\rangle$，即：

$$\hat{H}\,|k\rangle = E_k\,|k\rangle, \qquad \hat{A}\,|k\rangle = A_k\,|k\rangle.$$

按照态叠加原理，体系的任一状态 $|\psi(t)\rangle$ 可以展开为 $\{|k\rangle\}$ 的线性组合：

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi(t)\rangle$$

此态下测量 A 得到测量值 A_k 的概率是 $|\langle k|\psi(t)\rangle|^2$. 显然，

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|\langle k|\psi(t)\rangle|^2 &= \frac{d}{dt}\langle k|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|k\rangle \\
&= \langle k|\partial_t\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|k\rangle + \langle k|\psi(t)\rangle\langle\partial_t\psi(t)|k\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}\Big[\langle k|\hat{H}\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|k\rangle - \langle k|\psi(t)\rangle\langle\hat{H}\psi(t)|k\rangle\Big] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\Big[(\langle k|\,\hat{H})\,|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|k\rangle - \langle k|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\,(\hat{H}\,|k\rangle)\Big] \\
&= \frac{E_k}{i\hbar}\Big[|\langle k|\psi(t)\rangle|^2 - |\langle\psi(t)|k\rangle|^2\Big] \;=\; 0
\end{aligned}$$

量子体系守恒量的特点:

由于不确定关系的存在，量子力学中守恒量的概念与经典力学不尽相同:

1. 与经典力学守恒量不同，测量量子力学中的守恒量并不一定能得到某个确定的测量值。换言之，存在守恒量算符并不意味着体系必然地处于此守恒量算符的某个本征态.

2. 存在守恒量算符也并不意味着体系一定处于某个定态 (能量本征态).

3. 同一量子力学体系的各个守恒量并不一定可以同时取确定的测量值.

4. 若体系处于某守恒力学量算符 $\hat{A}$ 属于本征值 a 的某个本征态，则 a 在体系的演化过程中不随时间变化。这就是力学量 A 的守恒定律.

力学量 A 的守恒定律:

设 $\hat{A}$ 是体系的一个守恒量算符，$\partial_t \hat{A} = 0$，$[\hat{A}, \hat{H}] = 0$. 若体系在初始时刻 $(t = 0)$ 处于 $\hat{A}$ 属于本征值 a 的本征态 $|a\rangle$,

$$\hat{A}\,|a\rangle = a\,|a\rangle$$

则在以后任一时刻 $t > 0$，体系的状态 $|\psi(t)\rangle$ 决定于定解条件,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle = \hat{H}\,|\psi(t)\rangle, \qquad |\psi(0)\rangle = |a\rangle.$$

其解为:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\,|a\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{(-it)^n}{n!}\,(\hat{H})^n\,|a\rangle$$

显然,

$$\hat{A}\,|\psi(t)\rangle = \hat{A}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\,|a\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\,\hat{A}\,|a\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\,a\,|a\rangle = a\,|\psi(t)\rangle$$

即体系在演化过程中始终处在守恒量算符 $\hat{A}$ 的属于本征值 a 的本征态，此态下 A 的测量值始终为 a，不随时间变化 (守恒).

能级简并与守恒量算符的关系：

守恒量算符在求解能量本征值问题中的应用，要害是涉及体系能级的简并.

定理：

设体系有两个彼此不对易的守恒量算符 F 和 G，即

$$[\hat{F},\ \hat{H}] = [\hat{G},\ \hat{H}] = 0$$

但是 $[\hat{F},\ \hat{G}] \neq 0$， 则体系的能级一般是简并的.

证明如下. 由于 $[\hat{F},\ \hat{H}] = 0$，$\hat{F}$ 和 $\hat{H}$ 可以有共同本征态 $|\psi\rangle$，

$$\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle, \quad \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

考虑到 $[\hat{G},\ \hat{H}] = 0$，我们有：

$$\hat{H}\left(\hat{G}|\psi\rangle\right) = \hat{G}\hat{H}|\psi\rangle = \hat{G}E|\psi\rangle = E\left(\hat{G}|\psi\rangle\right)$$

于是，$\hat{G}|\psi\rangle$ 也是 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 属于能量本征值 E 的本征态.

现在问题来了：

$|\psi\rangle$ 与 $\hat{G}|\psi\rangle$ 是否是同一个量子态呢？

注意到 $[\hat{F}, \hat{G}] \neq 0$，且 $|\psi\rangle$ 是力学量算符 $\hat{F}$ 属于本征值 f 的本征态，

$$\hat{F}|\psi\rangle = f\,|\psi\rangle$$

但在一般情况下，

$$\hat{F}\left(\hat{G}|\psi\rangle\right) \neq \hat{G}\hat{F}|\psi\rangle = \hat{G} f|\psi\rangle = f\left(\hat{G}|\psi\rangle\right)$$

这就是说：虽然 $|\psi\rangle$ 是力学量算符 $\hat{F}$ 属于本征值 f 的本征矢量，但 $\hat{G}|\psi\rangle$ 却不是.

所以，$|\psi\rangle$ 与 $\hat{G}|\psi\rangle$ 不描写同一个量子态，$\rightsquigarrow$ Hamilton 算符 $\hat{H}$ 本征值为 E 的能级是简并的.

守恒定律与对称性的关系：

经典力学中有一个著名的定理，称为 Noether 定理，它断言经典力学体系中的守恒定律与体系的对称性之间有着一一对应的关系．特别地，

1. 如体系的动力学方程具有空间平移不变性（空间均匀），则体系的动量守恒；
2. 如体系的动力学方程具有空间转动不变性（空间各向同性），则体系的角动量守恒；
3. 如体系的动力学方程具有时间平移不变性（时间均匀），则体系的能量守恒.

作为 Noether 定理的一个简单应用，在经典力学中，借助于守恒量可以使运动方程的求解大为简化.

- 量子力学体系中守恒定律与对称性的关系是怎样的呢 ？

量子力学体系的守恒定律与薛定谔方程的对称性也是密切相关的.

设体系的状态用 $|\psi\rangle$ 描写，$|\psi\rangle$ 随时间的演化遵从薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

考虑态矢量的线性幺正变换:

$$|\psi\rangle \rightsquigarrow |\psi'\rangle = \hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle$$

如果 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的一种对称性，则 $|\psi'\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 应当遵从相同形式的运动方程，即 $|\psi'\rangle$ 须满足

$$i\hbar\partial_t|\psi'\rangle = \hat{H}|\psi'\rangle$$

1. 比较幺正变换前后的薛定谔方程，我们看到:

$$|\psi'\rangle = \Lambda|\psi\rangle, \quad \rightsquigarrow \hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle = \Lambda|\psi\rangle$$

   再计入归一化条件 $\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$，我们有: $|\Lambda| = 1$.

1. 幺正变换后的薛定谔方程也可以写为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{\mathscr{Q}}\,|\psi\rangle\right) = \hat{H}\hat{\mathscr{Q}}\,|\psi\rangle$$

假设 $\hat{\mathscr{Q}}$ 与其逆皆不显含时间参数 t，上式又可以表为：

$$i\hbar\partial_t\,|\psi\rangle = \hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{H}\hat{\mathscr{Q}}\,|\psi\rangle$$

比较上式与幺正变换之前的薛定谔方程 $i\hbar\partial_t\,|\psi\rangle = \hat{H}\,|\psi\rangle$ 知：
若幺正算符 $\hat{\mathscr{Q}}$ 描写了体系的一种对称性，则必有，

$$\hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{H}\hat{\mathscr{Q}} = \hat{H}$$

亦即：

$$\hat{H}\hat{\mathscr{Q}} = \hat{\mathscr{Q}}\hat{H}$$

或者等价地，

$$[\hat{\mathscr{Q}},\,\hat{H}] = 0$$

评论：

1. 对于空间反演这样的分立变换而言，$\hat{\mathscr{Q}}$ 既是幺正算符，又是厄米算符.如果体系具有如此分立变换对称性，则方程

$$[\hat{\mathscr{Q}},\ \hat{H}] = 0$$

表明厄米算符 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的一个守恒量算符. 对称性成立时体系所处的状态 $|\psi(t)\rangle$ 是守恒量算符 $\hat{\mathscr{Q}}$ 的某个本征态：

$$\hat{\mathscr{Q}}\,|\psi(t)\rangle = \Lambda\,|\psi(t)\rangle, \quad \Lambda = \pm 1.$$

在体系的演化过程中，力学量 $\mathscr{Q}$ 的测量值 Λ 不随时间变化.

2. 对于诸如空间平移、转动这样的连续变换而言，可以考虑无穷小变换，

$$\hat{\mathscr{Q}} = 1 + i\epsilon\hat{F}$$

这里 $\hat{F}$ 是厄米算符，称为此连续变换的生成元. 若 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的一种对称性，则 $\hat{F}$ 必定是体系的一个守恒量算符：

$$[\hat{F},\ \hat{H}] = 0$$

取 $\Lambda = \exp(i\epsilon f)$，$f \in \mathbb{R}$，则对称性成立时体系所处的状态 $|\psi\rangle$ 具有性质，

$$\begin{aligned}(1 + i\epsilon f)\,|\psi\rangle &\approx e^{i\epsilon f}|\psi\rangle = \Lambda\,|\psi\rangle = \hat{\mathscr{Q}}\,|\psi\rangle \\ &\approx (1 + i\epsilon\hat{F})\,|\psi\rangle\end{aligned}$$

即 $|\psi\rangle$ 是体系守恒量算符 $\hat{F}$ 属于本征值 f 的本征态：

$$\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle$$

在体系的演化过程中，力学量 F 的测量值 f 不随时间变化.

Q：守恒量算符 $\hat{F}$ 的物理意义是什么？

空间平移不变性与动量守恒：

考虑一无内部结构的量子力学体系。设体系沿 $\vec{r}$ 方向发生一无穷小平移，$\vec{r} \to \vec{r}\,' = \vec{r} + \vec{a}$，用 $\hat{\mathscr{D}}\psi$ 代表波函数本身的变化：

$$\psi \rightsquigarrow \psi' := \hat{\mathscr{D}}\psi$$

无内部结构意味着 $\psi(\vec{r})$ 是平移变换下的标量，

$$\psi'(\vec{r}\,') = \psi(\vec{r})$$

即：

$$\hat{\mathscr{D}}\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{a}) = \psi(\vec{r}) - \vec{a}\cdot\nabla\psi(\vec{r}) + \cdots \approx \left[1 - \frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right]\psi(\vec{r})$$

从而：

$$\hat{\mathscr{D}} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}$$

式中，$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$。所以，若体系的薛定谔方程具有空间平移变换下的不变性，则体系的动量守恒。

空间转动不变性与角动量守恒:

仍然考虑一无内部结构的量子力学体系.设体系沿$\vec{r}$方向发生一无穷小转动移，$\vec{r}\rightarrow\vec{r}\,'=\vec{r}+\delta\phi\vec{n}\times\vec{r}$.

用 $\hat{\mathscr{R}}\psi$ 代表波函数本身的变化:

$$\psi \rightsquigarrow \psi\,' := \hat{\mathscr{R}}\psi$$

无内部结构意味着 $\psi(\vec{r})$ 是空间转动变换下的标量，

$$\psi'(\vec{r}\,') = \psi(\vec{r})$$

即：

$$\hat{\mathscr{R}}\psi(\vec{r}) = \psi\,'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}-\delta\phi\,\vec{n}\times\vec{r}) \approx \psi(\vec{r}) - \delta\phi(\vec{n}\times\vec{r})\cdot\nabla\psi(\vec{r})$$

换言之，

$$\hat{\mathscr{R}}\psi(\vec{r}) \approx \left[1-\frac{i}{\hbar}\delta\phi\vec{n}\cdot\hat{\vec{L}}\right]\psi(\vec{r})$$

从而：

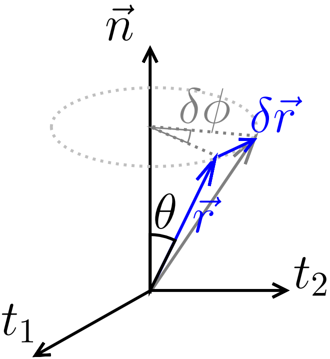
$$\hat{\mathscr{R}} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\phi\vec{n}\cdot\hat{\vec{L}}$$

式中，

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar\,\vec{r}\times\nabla = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$$

所以，若体系的薛定谔方程对于空间转动变换具有不变性，则体系的角动量守恒.

数学复习：



如图，位置矢量 $\vec{r}$ 绕转轴 $\vec{n}$ 发生一个转角为 $\delta\phi$ 的无穷小转动后，变为矢量：

$$\vec{r}\,' \approx \vec{r} + \delta\vec{r}$$

$\delta\vec{r}$ 的大小是：

$$\|\delta\vec{r}\| = r\sin\theta\,\delta\phi$$

其方向则由如下单位矢量确定：

$$\vec{e}_\phi = -\sin\phi\,\vec{t}_1 + \cos\phi\,\vec{t}_2 = \vec{n}\times[\cos\phi\,\vec{t}_1 + \sin\phi\,\vec{t}_2] = \frac{\vec{n}\times\vec{r}}{r\sin\theta}$$

式中 $\vec{r} = r\,[\vec{n}\cos\theta + \vec{t}_1\sin\theta\cos\phi + \vec{t}_2\sin\theta\sin\phi]$. 所以，

$$\delta\vec{r} = \|\delta\vec{r}\|\,\vec{e}_\phi = \delta\phi\,\vec{n}\times\vec{r} \qquad \rightsquigarrow \quad \vec{r}\,' \approx \vec{r} + \delta\phi\,\vec{n}\times\vec{r}$$