量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电信息学院 王智勇

第三章：量子力学中的力学量

第二讲：算符本征函数系

一、所有力学量算符都是线性厄密算符

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

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

$$(\phi,\hat{A}\psi)=(\hat{A}\phi,\psi)$$

二、（厄密）算符对易式

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

$\neq 0$, 称为不对易

三、厄密算符的本征方程

定义：

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

如上式，若厄密算符作用于一波函数，结果等于一个常数乘以这个波函数，则称这个方程为厄密算符的**本征方程**。

并称a 是$\hat{A}$ 的**本征值**，ψ 为属于a 的**本征函数**，

测量公设： 在任意态下对力学量A进行测量，其测量值必是相应于算符$\hat{A}$的本征值$\{a_n\}$之一；当体系处于算符A的某一本征态 ψ_n 时，则每次测量值是完全确定的，即为a_n

四、厄米算符的本征值与本征函数的相关定理：

1. 厄米算符的本征值为实数。

2. 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符。

3. 厄米算符属于不同本征值的本征函数正交。

4. 厄米算符的简并的本征函数可以经过重新组合后使它正交归一化。

5. 厄米算符的本征函数系具有完备性。

6. 厄米算符的本征函数系具有封闭性。

定理1 厄密算符的本征值是实数

证明: 设$\hat{A}$为一厄密算符,

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a,$$

a, Ψ_a分别是其本征值与属于本征值a的本征函数.

$$(\psi_a, \hat{A}\psi_a) = (\psi_a, a\psi_a) = a(\psi_a, \psi_a).$$

由于厄密性,

$$(\psi_a, \hat{A}\psi_a) = (\hat{A}\psi_a, \psi_a) = (a\psi_a, \psi_a) = a^*(\psi_a, \psi_a),$$

所以a必为实数

定理2 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符

$\because$ A的平均值是实数

$$\therefore \bar{A} = \bar{A}^* \Rightarrow (\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* = (\hat{A}\psi, \psi)$$

取$\psi = \psi_1 + c\psi_2$, ψ_1, ψ_2也是任意的，c是任意常数，代入上式

$$(\psi_1, \hat{A}\psi_1) + c^*(\psi_2, \hat{A}\psi_1) + c(\psi_1, \hat{A}\psi_2) + |c|^2 (\psi_2, \hat{A}\psi_2)$$

$$= (\hat{A}\psi_1, \psi_1) + c^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + c(\hat{A}\psi_1, \psi_2) + |c|^2 (\hat{A}\psi_2, \psi_2)$$

在任意态下算符A的平均值都是实数，即

$$(\psi_1, \hat{A}\psi_1) = (\psi_1, \hat{A}\psi_1)^* = (\hat{A}\psi_1, \psi_1)$$

$$(\psi_2, \hat{A}\psi_2) = (\psi_2, \hat{A}\psi_2)^* = (\hat{A}\psi_2, \psi_2)$$

所以

$$c^*(\psi_2, \hat{A}\psi_1) + c(\psi_1, \hat{A}\psi_2) = c^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + c(\hat{A}\psi_1, \psi_2)$$

$$c^*(\psi_2,\hat{A}\psi_1)+c(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=c^*(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+c(\hat{A}\psi_1,\psi_2)$$

分别令c=1和c=i得到

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1)-(\psi_2,\hat{A}\psi_1)$$

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)-(\hat{A}\psi_1,\psi_2)=-(\hat{A}\psi_2,\psi_1)+(\psi_2,\hat{A}\psi_1)$$

两式分别相加、减得

$$(\psi_1,\hat{A}\psi_2)=(\hat{A}\psi_1,\psi_2),\ (\psi_2,\hat{A}\psi_1)=(\hat{A}\psi_2,\psi_1)$$

--------证毕

定理3 厄密算符的任意两属于不同本征值的本征函数正交.

我们先理解正交的含义，再证明这个定理

两个空间矢量内积：如果 $(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\boldsymbol{r}_1\cdot\boldsymbol{r}_2=0$

我们就称两矢量正交.即一个矢量在另一个矢量方向的投影为零。内积的实质就是求投影！

如果两个函数的内积 $(\psi_1,\psi_2)=0$，我们称他们正交！

证明: 设ψ_a,ψ_b是两个本征函数, a,b是两个不相等的本征值. 计算内积

$$(\psi_a,\hat{A}\psi_b)=b(\psi_a,\psi_b)$$

$$(\psi_a,\hat{A}\psi_b)=(\hat{A}\psi_a,\psi_b)=a(\psi_a,\psi_b)$$

由于$a\neq b$, 所以$(\psi_a,\psi_b)=0$即他们正交.

tips:若本征函数本来是归一的，可以把正交与归一合并

本征分立谱：

$$\begin{cases}\int \psi_n{}^*\psi_n d\tau = 1\\ \int \psi_m{}^*\psi_n d\tau = 0\end{cases}$$

定义：$\delta_{mn} = \begin{cases}1, & m = n\\ 0, & m \neq n\end{cases}$

即：$\begin{cases}\int \psi_m{}^*\psi_n d\tau = \delta_{mn}\\ (\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}\end{cases}$

本征连续谱：

定义：$\delta(\lambda-\lambda') = \begin{cases}+\infty, & \lambda = \lambda'\\ 0, & \lambda \neq \lambda'\end{cases}$

有：$\begin{cases}\int \psi_\lambda{}^*\psi_{\lambda'} \mathrm{d}\tau = \delta(\lambda-\lambda')\\ (\psi_\lambda, \psi_{\lambda'}) = \delta(\lambda-\lambda')\end{cases}$

正交归一系：

满足以上条件的一组本征函数$\{\psi_n\}$或$\{\psi_\lambda\}$构成正交归一系。

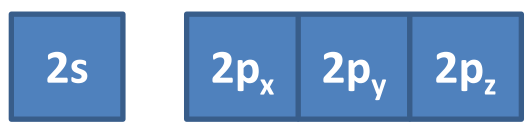
定理4 属于同一本征值的多个简并本征函数可经重组后变得正交归一化：

如果对于同一本征值有多个独立的本征函数

$$\hat{A}\psi_{ni}=A_n\psi_{ni},\quad (i=1,2,3,\dots,f)$$

则称本征值A_n是f重简并的，称这种态叫简并态

例如：原子的p_x, p_y, p_z三个轨道都有相同的本征能量，但是波函数却是不同的，因此它们就是3重简并的。



这f个函数不一定彼此正交归一，但它们可以重新组合成f个正交归一的新函数，这些新函数依然都是本征值A_n的本征函数。

证明： 令

$$\phi_{n\beta}=\sum_{\alpha=1}^{f} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha},\quad \beta=1,\ 2,\cdots,\ f,\ \{\psi_{n1},\ \psi_{n2},\ldots\psi_{nf}\}\to\{\phi_{n1},\ \phi_{n2},\ldots\phi_{nf}\}$$

则 $$\hat{A}\phi_{n\beta}=\sum_{\alpha=1}^{f} a_{\beta\alpha}\hat{A}\psi_{n\alpha}=A_n\sum_{\alpha=1}^{f} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha}=A_n\phi_{n\beta},$$

即 $\phi_{n\beta}$ 仍是算符 $\hat{A}$ 的本征态，相应的本征值是A_n，通过选择系数$a_{\beta\alpha}$可使 $\phi_{n\beta}$ 具有正交性，即

$$(\phi_{n\beta},\phi_{n\beta'})=\delta_{\beta\beta'}$$

上述条件共有 $$\underbrace{\frac{1}{2}f(f-1)}_{\text{正交条件数}}+\underbrace{f}_{\text{归一条件数}}=\frac{1}{2}f(f+1)$$ 个

系数$a_{\beta\alpha}$的个数为 f^2 而 $f^2\geq f(f+1)/2$ 总成立

因此，总可以找到一组$a_{\beta\alpha}$使得新波函数满足正交化条件

-------Schmidt正交化方案。

例

设属于某能级E的三个简并态($\Psi_1\Psi_2\Psi_3$)彼此线性无关但不正交，试找出三个正交归一化的波函数，它们是否仍为简并？

解：先找正交归一化函数

选 $\varphi_1 = \Psi_1 / \sqrt{\int_\tau \Psi_1{}^* \Psi_1 d\tau}$ （1）

选 $\varphi_2' = \Psi_2 - (\int_\tau \Psi_2 \varphi_1{}^* d\tau)\varphi_1$ （2）

则 $\int_\tau \varphi_2' \varphi_1{}^* d\tau = \int \varphi_1{}^* \Psi_2 d\tau - (\int \Psi_2 \varphi_1{}^* d\tau)(\int \varphi_1{}^* \varphi_1 d\tau) = 0$

故 φ_2', φ_1 正交。

选 φ_2 使 $\varphi_2 = \varphi_2' \Big/ \sqrt{\int \varphi_2'{}^* \varphi_2' d\tau}$ 则 φ_2, φ_1 为正交归一组。

再设 $\varphi_3^{'} = \Psi_3 - (\int \Psi_3 \varphi_1 * d\tau)\varphi_1 - (\int \Psi_3 \varphi_2 * d\tau)\varphi_2$ （3）

则 $$\int \varphi_3^{'} \varphi_1 * d\tau = \int \Psi_3 \varphi_1 * d\tau - (\int \Psi_3 \varphi_1 * d\tau)(\int \varphi_1 * \varphi_1 d\tau)$$

$$- (\int \Psi_3 \Psi_2 * d\tau)(\int \varphi_2 \varphi_1 * d\tau) = 0$$

$$\int \varphi_3^{'} \varphi_2 * d\tau = \int \Psi_3 \varphi_2 * d\tau - (\int \Psi_3 \varphi_1 * d\tau)(\int \varphi_1 \varphi_2 * d\tau)$$

$$- (\int \Psi_3 \varphi_2 * d\tau)(\int \varphi_2 \varphi_2 * d\tau) = 0$$

故 $\varphi_3^{'}$ 与 φ_1, φ_2 都能正交。

选 $$\varphi_3 = \varphi_3^{'} \Big/ \sqrt{\int \varphi_3^{'} * \varphi_3^{'} d\tau}$$

这样选的（$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$）是正交归一化组。

再来看它们是否简并

将 $\hat{H}$ 算符作用于（1）式：

$$\hat{H}\varphi_1 = \hat{H}\Psi_1 / \sqrt{\int_\tau \Psi_1 {}^* \Psi_1 d\tau} = E\varphi_1$$

同理 $\hat{H}$ 作用于（2）式：

$$\hat{H}\varphi_2' = \hat{H}\Psi_2 - \left(\int \Psi_2 \varphi_1 {}^* d\tau\right)\hat{H}\varphi_1$$

$$= E\{\Psi_2 - \left(\int \Psi_2 \varphi_1 {}^* d\tau\right)\varphi_1\} = E\varphi_2',$$

$$\hat{H}\varphi_2 = E\varphi_2$$

同理有 $\hat{H}\varphi_3 = E\varphi_3$，因而（$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$）仍有共同的能量本征值，简并不消失。

综合定理3和4

定理3 厄密算符的任意两个属于不同本征值的本征函数正交。

定理4 属于同一本征值的多个简并本征函数可经重组后正交。

我们可以认定厄密算符的本征函数是彼此正交归一的

即： 对于厄密算符A，本征方程如下，

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

$$\text{则：} \begin{cases} \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \delta_{mn} \\ (\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \end{cases}$$

定理5 厄密算符的本征函数系具有完备性，构成完备系.

完备性：任一态函数都可用任一力学量的本征函数系展开，不再需要使用其他任何函数。

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n$$

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k$$

$$\psi = \ldots$$

$$\psi(r,t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(r)$$

$$\psi(r,t) = \sum_k c_k(t)\varphi_k(r)$$

$$\psi = \ldots$$

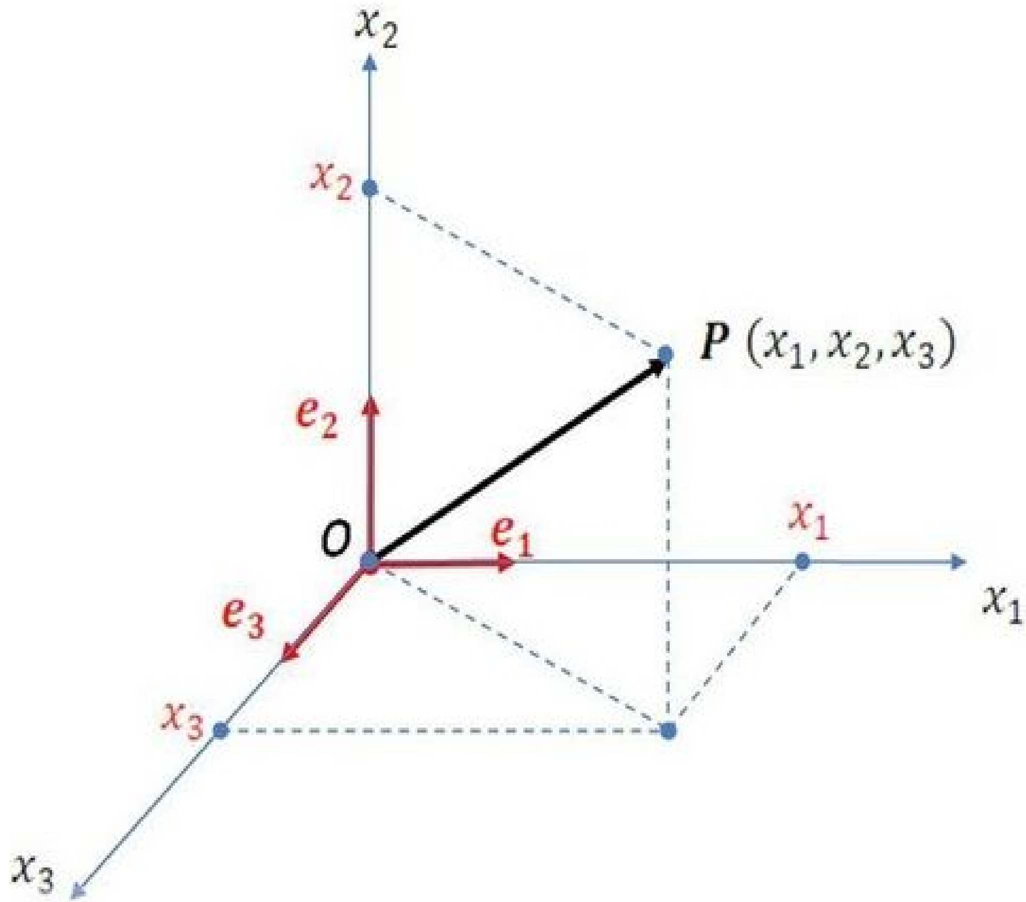
如何理解这种完备性？

比较空间矢量与态矢量：

三维空间任一矢量：

$$\vec{P} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}, \text{ or}$$

$$\boldsymbol{P} = x_1\boldsymbol{e}_1 + x_2\boldsymbol{e}_2 + x_3\boldsymbol{e}_3 = \sum x_n \boldsymbol{e}_n$$



坐标基矢正交归一：

$$\boldsymbol{e}_m \cdot \boldsymbol{e}_n = \delta_{mn}$$

$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$ 是一组完备的正交归一系（基组），

所以，空间上任意矢量都可以用这个基组展开，不再需要添加其他任何基矢。坐标基组是完备的！

继续… $$\psi=\sum_n c_n\phi_n=\sum_k c_k\varphi_k=\ldots$$

我们来看态函数的展开系数：

$$c_n=\sum_m c_m\delta_{nm}=\sum_m c_m(\phi_n,\phi_m)=(\phi_n,\sum_m c_m\phi_m)=(\phi_n,\psi)$$

它是态矢量在相应本征函数上的投影！

$$\boxed{\psi=\sum_n c_n\phi_n} \Longleftrightarrow \boxed{\boldsymbol{P}=\sum x_n\boldsymbol{e}_n}$$

数学理解：态函数就象矢量，本征函数就象基矢；态函数的展开系数就是在相应基矢上的投影；所有的投影构成了态函数在这组本征函数基组上的坐标；坐标构成的数集可以用来表示这个态矢量

$$\boxed{\psi\Leftrightarrow(c_1,c_2,\ldots c_n)} \Longleftrightarrow \boxed{\boldsymbol{P}\Leftrightarrow(x_1,x_2,x_3)}$$

统计理解：任一波函数ψ都可在本征函数系（基组$\{\phi_n\}$）上展开，展开系数$|c_n|^2$就是ψ处于本征态ϕ_n的概率

$$\psi = \sum_n (\phi_n, \psi)\phi_n = \sum_n c_n \phi_n$$

测量理解：展开系数$|c_n|^2$就是在ψ态对力学量A进行测量时，所得值是本征值a_n的概率；并且，每一测量值都属于本征值集$\{a_n\}$

证明如下：

$$\overline{A} = (\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\sum_n c_n\phi_n) = (\psi, \sum_n c_n \hat{A}\phi_n) = (\psi, \sum_n c_n a_n \phi_n)$$

$$= (\sum_m c_m \phi_m, \sum_n c_n a_n \phi_n) = \sum_{m,n} c_m^* c_n (\phi_m, \phi_n)$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \delta_{mn} = \sum_n c_n^* c_n a_n = \sum_n |c_n|^2 a_n$$

说明它的确就是测得本征值a_n的概率！

测得值只能是本征值系中的一个，不可能是其他的什么值。

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = \int \left(\sum_m c_m \psi_m\right)^* \left(\sum_n c_n \psi_n\right) d\tau$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{nm}$$

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

证毕！

波函数与矩阵的等效性

就如三维空间一个矢量与其坐标数组是等效的

$$\boldsymbol{P} = x_1\boldsymbol{e}_1 + x_2\boldsymbol{e}_2 + x_3\boldsymbol{e}_2 = (x_1, x_2, x_3) = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$$

量子力学的态矢量也与其在任一本征函数集上的展开系数所构成的数组（列矩阵）等效。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = (c_1, c_2, \ldots, c_n) = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & \ldots & c_n \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$$

Tips: 由基矢$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$所张开的空间叫三维矢量空间。

由本征函数系 $\{\phi_n\}$ 所张开的、且定义了内积的n维矢量空间，称为Hilbert空间，波函数 ψ是这个空间的一个矢量

希尔伯特空间：

矢量空间：满足加法、数乘两种运算的集合

内积空间：满足加法、数乘和内积三种运算的集合

希尔伯特空间：完备的内积空间

完备性：对给定任意小的实数 ε，总有数N存在，当$m, n>N$时，有

$$(\psi_m-\psi_n,\psi_m-\psi_n)<\varepsilon$$

量子力学定义于希尔伯特空间！

David Hilbert

David Hilbert (1862 ~1943) was a German mathematician. He is recognized as one of the most influential and universal mathematicians of the 19th and early 20th centuries. Hilbert discovered and developed a broad range of fundamental ideas in many areas, including invariant theory and the axiomatization of geometry. He also formulated the theory of Hilbert spaces.

在1900年巴黎国际数学家代表大会上，希尔伯特发表了题为《数学问题》的著名讲演。他根据过去特别是十九世纪数学研究的成果和发展趋势，提出了23个最重要的数学问题。这23个问题统称希尔伯特问题, 目前还有13个没有解决。

“我们必须知道，我们必将知道”

定理6 厄密算符的本征函数具有封闭性.

封闭性是完备性的充要条件： 封闭性 $\Longleftrightarrow$ 完备性

$$\psi(x)=\sum_n c_n\phi_n(x)=\sum_n(\phi_n,\psi)\phi_n$$ 完备性

$$c_n=(\phi_n,\psi)=\int\phi_n^*(x')\psi(x')\mathrm{d}x'$$

$$\psi(x)=\sum_n[\int\phi_n^*(x')\psi(x')\mathrm{d}x']\phi_n(x)$$
$$=\int[\sum_n\phi_n^*(x')\phi_n(x)]\,\psi(x')\mathrm{d}x'$$

$$\sum_n\phi_n^*(x')\phi_n(x)=\delta(x-x')$$ 封闭性

本征函数的封闭性也可看作是 δ 函数按本征函数展开时，其展开系数恰好是本征函数的复共轭。

$$\sum_n \phi_n^*(x')\phi_n(x) = \delta(x-x')$$

$$\boxed{\delta(x-x') = \sum_n \phi_n^*(x')\phi_n(x)}$$

本征函数小结：

正交归一性： $\int \phi_m^* \phi_n \mathrm{d}\tau = (\phi_m, \phi_n) = \delta_{mn}$

完备性： $\psi = \sum_n c_n \phi_n$

其中展开系数是波函数在基函数上的投影：

$$c_n = (\phi_n, \psi) = \int \phi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$$

封闭性： $\sum_n \phi_n^*(x)\phi_n(x') = \delta(x - x')$

封闭性 $\Longleftrightarrow$ 完备性

(充要条件)

再论波函数：

波函数完全描述微观粒子的状态

1. 波函数的模方描述粒子的概率分布 $\omega(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$

2. 波函数已知，则任一个力学量的本征值、概率权重及它们的统计平均都可知道。即描写粒子状态的一切力学量都能知道。**波函数完全描述体系的量子态，也称态函数**。

3. 波函数可在任一力学量算符的本征函数系上的展开，且与展开系数构成的列矩阵等价，**是Hilbert空间的一个矢量**

4. 已知体系初始时刻的态函数及其所处的力场，通过解薛定谔方程，即可确定以后各时刻体系的态函数。**即：量子力学体系的力学量取值虽然具有不确定性，但它的量子力学状态及其演化是确定的**

作业：

1. 证明：厄米算符本征函数的正交归一性。

2. 试述波函数是Hilbert空间的一个矢量

3. 了解Hilbert空间与矢量空间的区别与联系

课堂作业： 已知某微观体系的力学量A有两个归一化的本征态ψ_1和ψ_2，相应的本征值分别为a_1和a_2；力学量B有两个归一化的本征态φ_1和φ_2，相应的本征值分别为b_1和b_2.两组本征态之间有如下关系：

$$\psi_1 = \frac{1}{5}(3\varphi_1 + 4\mathrm{i}\,\varphi_2),\ \psi_2 = \frac{1}{5}(4\varphi_1 - 3\mathrm{i}\,\varphi_2),$$

已知对某个态Φ测量A得到a_1，然后在此基础上再测量B，接着再测量A，试求再次测量A时，得到a_1的几率

由题意知：$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$，$\hat{B}\varphi_i = b_i\varphi_i$，$i=1,2$

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= (3\varphi_1 + 4\mathrm{i}\,\varphi_2)/5\\ \psi_2 &= (4\varphi_1 - 3\mathrm{i}\,\varphi_2)/5\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{aligned}\varphi_1 &= (3\psi_1 + 4\psi_2)/5\\ \varphi_2 &= (4\psi_1 - 3\psi_2)/5\mathrm{i}\end{aligned}\right.$$

令 $\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \xrightarrow{\text{测量}A\text{得}a_1} \psi_1 = (3\varphi_1 + 4\mathrm{i}\,\varphi_2)/5$

$$\psi_1 \xrightarrow{\text{测量}B} \begin{cases}\text{结果}b_1,\text{测量完处于}\varphi_1\text{态，概率}p_1 = 9/25\\ \text{结果}b_2,\text{测量完处于}\varphi_2\text{态，概率}p_2 = 16/25\end{cases}$$

$$\begin{cases}\varphi_1 = (3\psi_1 + 4\psi_2)/5 \xrightarrow{\text{再次测量}A\text{得}a_1} \psi_1,\text{概率}p_1' = 9/25\\ \varphi_2 = (4\psi_1 - 3\psi_2)/5\mathrm{i} \xrightarrow{\text{再次测量}A\text{得}a_1} \psi_1,\text{概率}p_2' = 16/25\end{cases}$$

1) 沿 $\psi_1 \to \varphi_1 \to \psi_1$ 演化的概率：$P_1 = p_1 p_1' = 81/625$

2) 沿 $\psi_1 \to \varphi_2 \to \psi_1$ 演化的概率：$P_2 = p_2 p_2' = 256/625$

故再次测量A得到a的总概率为：

$$P = P_1 + P_2 = 337/625$$