量子力学

Chapter 3. 位置表象与动量表象

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

September 26, 2023

目录

位置算符

若粒子被限制在一条直线 (称之为 x 轴) 上运动, 则其位置算符 $\hat{x}$ 由如下本征值方程定义:

$$\hat{x}\left|x'\right\rangle = x'\left|x'\right\rangle$$

- $\hat{x}$ 是厄米算符, 其本征值 x' 是实数. 事实上, x' 代表粒子在 x 轴上可能出现的位置坐标, $-\infty < x' < +\infty$.
- $\left|x'\right\rangle$ 是位置算符 $\hat{x}$ 属于本征值 x' 的本征右矢. 因为粒子若出现在 x' 处则它必定不会同时出现在 x'' 处, 我们看到:

$$\left\langle x' \middle| x''\right\rangle = 0, \quad \text{if}\ x' \neq x''.$$

- $\hat{x}$ 是力学量算符, 其本征右矢的全体 $\{\left|x'\right\rangle\}$ 形成了态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx'\left|x'\right\rangle\left\langle x'\right| = \hat{I}$$

换言之，体系的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 可按位置算符的本征右矢集 $\{|x\rangle\}$ 展开：

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,|x\rangle\langle x|\right]|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,|x\rangle\,\langle x|\psi\rangle$$

- $\langle x|\psi\rangle$ 就是态矢量 $|\psi\rangle$ 在位置表象中的波函数，通常记作：

$$\boxed{\langle x|\psi\rangle = \psi(x)}$$

- 若把上面的 $|\psi\rangle$ 取为 $|x'\rangle$，我们有：

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

联想数学恒等式 $y(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, y(x)\delta(x-x')$，我们有：

$$\boxed{\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')}$$

即 $|x'\rangle$ 在自身表象中的波函数是 Dirac 戴尔塔函数，物理上很合理.

- 也可以等价地将关系式

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

诠释为位置算符 $\hat{x}$ 本征右矢内积满足的正交归一性质.

显见:

1. $|x\rangle$ 不能正常归一化[1].
2. 位置算符 $\hat{x}$ (在自身表象中) 的本征函数 $\psi_{x'}(x) \equiv \langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$ 不满足平方可积条件:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \left\| \psi_{x'}(x) \right\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \left[\delta(x-x') \right]^2 = \delta(0) \rightsquigarrow \infty$$

所以, $|x\rangle$ 本身实际上不在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中. 既然如此, **$\{|x\rangle\}$ 有资格出任态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基吗?** 量子力学的答案是 Yes.

[1] 这是连续谱本征态的共性.

- $\{|x\rangle\}$ 之所以有资格出任态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基，或者 (等效) 位置坐标算符 $\hat{X}$ 的本征函数系

$$\left\{\psi_{x'}(x) = \delta(x - x'), \quad -\infty < x' < +\infty\right\}$$

之所以有资格出任波函数空间 $\mathcal{H}$ 的一组基，是因为任意波函数 $\Psi(x)$ 可以通过 Dirac 戴尔塔函数表达为积分：

$$\boxed{\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x' \, \delta(x - x')\Psi(x')}$$

所以，倘若位置坐标算符 $\hat{x}$ 本征值 x' 的定义域是

$$-\infty < x' < +\infty$$

则 $\hat{x}$ 或者其在波函数空间中的等效算符 $\hat{X}$ 是力学量算符.

位置概率分布

采取位置表象意味着使用波函数 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ 描写体系的量子态[2]. 常把 $\psi(x)$ 称为位置概率幅, 其确切内涵是:

1. 若粒子处在 $\psi(x)$ 态, 其在 x 轴上的位置概率密度分布为
$$\rho(x) = \left|\psi(x)\right|^2$$

2. 若粒子处在 $\psi(x)$ 态, 则观测者在 x 轴上的坐标区间 $[x,\ x + dx]$ 中找到该粒子的概率为
$$\rho(x)\mathrm{d}x = \left|\psi(x)\right|^2\mathrm{d}x$$

3. 在 x 轴上发现粒子的总概率是
$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\left|\psi(x)\right|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\left|\langle x|\psi\rangle\right|^2 = \langle\psi|\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,|x\rangle\langle x|\right]|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$$
即粒子不会无故消失, 它必定会出现某一处.

[2]切记: 在位置表象中, 不直接使用态矢量 $|\psi\rangle$ 描写量子态.

- 对于一维量子力学体系而言,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \left|\psi(x)\right|^2 = 1$$

称为波函数的归一化条件, 它是波函数概率诠释成立的必要条件.

现在讨论在位置表象中计算态矢量之间的内积及力学量算符矩阵元的方法:

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\alpha|\hat{I}|\beta\rangle = \langle\alpha|\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,|x\rangle\langle x|\right]|\beta\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\langle\alpha|x\rangle\langle x|\beta\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,[\alpha(x)]^*\,\beta(x)
\end{aligned}$$

式中 $\alpha(x) = \langle x|\alpha\rangle$ 与 $\beta(x) = \langle x|\beta\rangle$ 分别是态矢量 $|\alpha\rangle$ 与 $|\beta\rangle$ 在位置表象中的波函数.

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|\hat{\mathscr{A}}|\beta\rangle &= \langle\alpha|\hat{I}\hat{\mathscr{A}}\hat{I}|\beta\rangle = \langle\alpha|\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,|x\rangle\langle x|\right]\hat{\mathscr{A}}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dy\,|y\rangle\langle y|\right]|\beta\rangle \\
&= \iint_{-\infty}^{+\infty} dxdy\ \langle\alpha|x\rangle\,\langle x|\hat{\mathscr{A}}|y\rangle\langle y|\beta\rangle \\
&= \iint_{-\infty}^{+\infty} dxdy\ [\alpha(x)]^*\ \langle x|\hat{\mathscr{A}}|y\rangle\,\beta(y)
\end{aligned}
$$

式中出现的

$$
\langle x|\hat{\mathscr{A}}|y\rangle := \mathscr{A}_{xy}
$$

是算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 在位置表象中的矩阵元. 注意到 $\hat{x}$ 的本征值形成连续谱, 我们实际上无法显示地写出力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 在位置表象中对应的厄米矩阵. 其实也无必要非得写出这个力学量矩阵. 例如假设

$$
\hat{\mathscr{A}} := F(\hat{x}) = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}F^{(n)}(0)\,\hat{x}^n \quad\rightsquigarrow\quad F(\hat{x})\,|y\rangle = F(y)\,|y\rangle
$$

我们有:

$$\langle x|F(\hat{x})|y\rangle = \langle x|F(y)|y\rangle = F(y)\langle x|y\rangle = F(y)\delta(x-y)$$

进而,

$$\boxed{\langle\alpha|F(\hat{x})|\beta\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,[\alpha(x)]^* F(x)\beta(x)}$$

从此式可见,态矢量空间中的力学量算符 $F(\hat{x})$ 可以完全用一个作用于位置表象波函数的等效算符 $F(x)$ 替代[3].

这个例子的结论具有普遍意义.

[3]因此,$F(x)$ 是位置表象波函数空间中的线性厄米算符.

顿悟:

- 在位置表象中,我们放弃使用厄米矩阵 $\mathscr{A}=(\mathscr{A}_{xy})$ 实现力学量算符 $\hat{\mathscr{A}}$ 的正常思路,而改用波函数空间中的等效厄米算符 $\hat{A}$ 实现它.
- $\hat{A}$ 由下式定义:

  $$\boxed{\hat{A}\langle x|\Psi\rangle := \langle x|\hat{\mathscr{A}}|\Psi\rangle}$$

  式中的 $|\Psi\rangle$ 允许是体系的任一态矢量. 倘若取 $|\Psi\rangle=|y\rangle$,上式就简化为 $\hat{A}\langle x|y\rangle := \mathscr{A}_{xy}$. 亦即,

  $$\hat{A}\delta(x-y) := \langle x|\hat{\mathscr{A}}|y\rangle$$

  切忌忽视 $\hat{\mathscr{A}}$ 与 $\hat{A}$ 的差异. 前者的作用对象是态矢量,而后者的作用对象是位置表象中的波函数.
- 矩阵元 $\langle\alpha|\hat{\mathscr{A}}|\beta\rangle$ 可以在位置表象中按下式计算:

  $$\boxed{\langle\alpha|\hat{\mathscr{A}}|\beta\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\,[\alpha(x)]^*\,\hat{A}\beta(x)}$$

等效算符举例：

1. 用 $\hat{X}$ 表示位置算符 $\hat{x}$ 在位置表象波函数空间中的等效算符，

$$\begin{aligned}\hat{X}\delta(x-y) &= \langle x|\hat{x}|y\rangle \\ &= \langle x|y|y\rangle = y\langle x|y\rangle = y\delta(x-y) = x\delta(x-y)\end{aligned}$$

由此知：

$$\hat{X} = x \quad \rightsquigarrow \quad F(\hat{X}) = F(x)$$

2. 用 $\hat{P}_X$ 表示动量算符 $\hat{p}_x$ 在位置表象波函数空间中的等效算符，

$$\hat{P}_X\delta(x-y) := \langle x|\hat{p}_x|y\rangle$$

式中：

$$\hat{P}_X = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \quad \rightsquigarrow \quad F(\hat{P}_X) = F\left(-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)$$

为什么？

三维量子力学体系的位置算符

倘若体系在三维空间中运动，其位置算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 由如下本征值方程定义：

$$\hat{\boldsymbol{r}}\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle = \boldsymbol{r}'\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle$$

- 取笛卡尔直角坐标系，我们可以把位置算符与它的本征值分别表示为

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \sum_{i=1}^{3} \hat{x}_i \boldsymbol{e}_i, \qquad \boldsymbol{r}' = \sum_{i=1}^{3} x_i' \boldsymbol{e}_i$$

- 量子力学假设：

$$[\hat{x}_i,\ \hat{x}_j] = 0$$

所以，$\hat{\boldsymbol{r}}$ 的三个直角分量算符 $\hat{x}_1$，$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$ 可以同时测准，$\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle$ 就是它们的共同本征右矢，

$$\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle = \left|x_1', x_2', x_3'\right\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\hat{x}_i\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle = x_i'\left|\boldsymbol{r}'\right\rangle}$$

- $\hat{\boldsymbol{r}}$ 是力学量算符，

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

其本征右矢系 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 形成了态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基：

$$\int d^3x \, |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}| = \hat{I}$$

换言之，$\mathcal{H}$ 中的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 均可按 $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 展开，

$$|\psi\rangle = \hat{I}\,|\psi\rangle = \left[\int d^3x \, |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\right] |\psi\rangle = \int d^3x \, |\boldsymbol{r}\rangle \langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

此展开式中的叠加系数

$$\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle := \psi(\boldsymbol{r})$$

就是位置表象中体系的波函数，它实际上描写的是 $|\psi\rangle$ 态下体系的位置概率幅.

位置算符本征态的空间平移

为了定义量子力学体系的动量算符，我们讨论位置算符本征右矢 $|\boldsymbol{r}\rangle$ 的空间平移变换.

假设 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值发生了一个无穷小平移，

$$\boldsymbol{r} \quad \rightsquigarrow \quad \boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}$$

平移前后 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值方程分别为：

$$\hat{\boldsymbol{r}}\,|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}\,|\boldsymbol{r}\rangle, \qquad \hat{\boldsymbol{r}}\,|\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}\rangle = (\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}\rangle$$

$|\boldsymbol{r}\rangle$ 与 $|\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}\rangle$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的两个右矢，显然可以期望通过某个线性算符在二者之间建立联系：

$$\boxed{\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}): \quad |\boldsymbol{r}\rangle \quad \rightsquigarrow \quad |\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}\rangle = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{r}\rangle}$$

这样的 $\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})$ 倘若存在，它就称为量子态 $|\boldsymbol{r}\rangle$ 的无穷小空间平移算符.

任意量子态的空间平移变换

考虑 $\mathcal{H}$ 中的任意量子态，$|\psi\rangle$. 经历无穷小平移变换 $\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})$ 后，$|\psi\rangle$ 变成了新的右矢：

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle_{tr} &= \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\,|\psi\rangle = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\left[\int d^3x\,|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\right] \\
&= \int d^3x\left[\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{r}\rangle\right]\psi(\boldsymbol{r}) \\
&= \int d^3x\,|\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}\rangle\,\psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned}$$

请注意 $\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})$ 的作用对象不是波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$，而是态矢量 $|\boldsymbol{r}\rangle$.

$\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})$ 具有如下重要性质：

- $\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})$ 是 $\mathcal{H}$ 中的幺正算符.

$$\left[\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\right]^{\dagger}\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}) = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\left[\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\right]^{\dagger} = \hat{I}$$

这一要求，即要求空间平移变换算符为幺正算符，是为了保证态矢量 $|\psi\rangle$ 在平移变换下

$$\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}): \qquad |\psi\rangle \rightsquigarrow |\psi\rangle_{tr} = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\,|\psi\rangle$$

$$\langle\psi| \rightsquigarrow \langle\psi|_{tr} = \langle\psi|\left[\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\right]^{\dagger}$$

保持其模长、从而保证概率分布在平移变换下保持不变：

$$\langle\psi|\psi\rangle_{tr} = \langle\psi|\left[\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\right]^{\dagger}\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle$$

- 位移分别为 $d\boldsymbol{r}$ 与 $d\boldsymbol{r}'$ 的两次相继的空间平移变换等同于一次位移为 $d\boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}'$ 的空间平移变换：

$$\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}) = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r})\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}') = \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}')$$

- 位移为零的空间平移变换为单位算符：

$$\lim_{d\boldsymbol{r}\to 0}\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}) = \hat{I}$$

- 位移分别为 $\boldsymbol{dr}$ 和 $-\boldsymbol{dr}$ 的空间平移变换互为逆变换:

$$\left[\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{dr})\right]^{-1}=\left[\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{dr})\right]^{\dagger}=\hat{\mathscr{T}}(-\boldsymbol{dr})$$

所以,态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的空间平移变换的全体形成了一个阿贝尔幺正群,称为平移变换群.

遵循以上性质,我们可以把位移量为 $\boldsymbol{dr}$ 的无穷小空间平移变换写为:

$$\boxed{\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{dr})\approx\hat{I}-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{dr}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}}$$

式中,$\hat{\boldsymbol{p}}$ 必为厄米算符:

$$\hat{\boldsymbol{p}}=\hat{\boldsymbol{p}}^{\dagger}$$

从群论视角出发,$\hat{\boldsymbol{p}}$ 常称为平移变换群的生成元. 但在物理上[4],我们把 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 诠释为体系的动量算符. 倘若在笛卡尔直角坐标系中把动量算符表为 $\hat{\boldsymbol{p}}=\sum_i\hat{p}_i\boldsymbol{e}_i$,量子力学假设:

$$[\hat{p}_i,\ \hat{p}_j]=0$$

[4]基于反映对称性与守恒定律联系的 Noether 定理.

所以，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 的三个直角分量算符 $\hat{p}_1, \hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$ 可以同时测准，它们的共同本征右矢是：

$$|\boldsymbol{p}'\rangle = |p_1', p_2', p_3'\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\hat{p}_i\,|\boldsymbol{p}'\rangle = p_i'\,|\boldsymbol{p}'\rangle}$$

1. 假设 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 的本征值存在且形成连续谱[5]，则其本征右矢满足的正交归一条件是：

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

2. 上式也可解读为动量算符在自身表象中的本征函数：

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

动量算符的本征值方程 $\hat{\boldsymbol{p}}\,|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}'\,|\boldsymbol{p}'\rangle$ 在动量表象中变为：

$$\langle \boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}'\,\delta^{(3)}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') = \boldsymbol{p}'\,\psi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{p})$$

引入一个等效算符 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 使得 $\hat{\boldsymbol{P}}\psi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{p}) = \langle \boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}'\rangle$，称之为动量表象波函数空间中的动量算符，我们看到：$\hat{\boldsymbol{P}} = \boldsymbol{p}$.

---

[5]通常情形即是如此.

倘若进一步地，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 是体系的力学量算符，则其其本征右矢系 $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ 必然可以形成态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的一组完备基：

$$\int d^3p\,|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}| = \hat{I}$$

换言之，$\mathcal{H}$ 中的任一态矢量 $|\psi\rangle$ 也可按 $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ 展开，

$$|\psi\rangle = \hat{I}\,|\psi\rangle = \left[\int d^3p\,|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\right]|\psi\rangle = \int d^3p\,|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle$$

此展开式中的叠加系数

$$\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle := \psi(\boldsymbol{p})$$

就是动量表象中体系的波函数，它实际上描写的是 $|\psi\rangle$ 态下体系的动量分布概率幅．倘若按下式引入作用于动量表象波函数 $\psi(\boldsymbol{p})$ 的有效算符 $\hat{O}$，

$$\hat{O}\psi(\boldsymbol{p}) := \langle\boldsymbol{p}|\hat{\mathscr{O}}|\psi\rangle$$

式中 $\hat{\mathscr{O}}$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的相应算符，我们看到

$$\hat{\boldsymbol{P}}\psi(\boldsymbol{p}) = \langle\boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{p}}|\psi\rangle = \int d^3p'\,\langle\boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}'\rangle\langle\boldsymbol{p}'|\psi\rangle = \boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{p})$$

$\mathcal{Q}$: 动量算符与位置算符是一组相容的力学量算符吗？换言之，

$$[\hat{x}_i,\ \hat{p}_j] = ?$$

我们注意到 $|\boldsymbol{r}'\rangle$ 不是空间平移算符的本征态，

$$\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\,|\boldsymbol{r}'\rangle = |\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}'\rangle, \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\boldsymbol{r}}\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\,|\boldsymbol{r}'\rangle = (\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}')\,|\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}'\rangle$$

另一方面，

$$\hat{\boldsymbol{r}}\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}'\rangle, \qquad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\hat{\boldsymbol{r}}\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}'\rangle$$

以上两个蓝色方程相减，得：

$$\left[\hat{\boldsymbol{r}},\, \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\right]|\boldsymbol{r}'\rangle = d\boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}'\rangle$$

精确到无穷小位移 $d\boldsymbol{r}'$ 的一次幂，可把上式近似地表为

$$\left[\hat{\boldsymbol{r}},\, \hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}')\right]|\boldsymbol{r}'\rangle \approx d\boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}'\rangle$$

注意到

$$\hat{\mathscr{T}}(d\boldsymbol{r}') \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar} d\boldsymbol{r}' \cdot \hat{\boldsymbol{p}}$$

上式建议应存在如下对易关系：

$$\left[\hat{\boldsymbol{r}},\ d\boldsymbol{r}' \cdot \hat{\boldsymbol{p}}\right] = i\hbar d\boldsymbol{r}'$$

取笛卡尔直角坐标系，$\hat{\boldsymbol{r}} = \sum_i \hat{x}_i \boldsymbol{e}_i, \hat{\boldsymbol{p}} = \sum_i \hat{p}_i \boldsymbol{e}_i, d\boldsymbol{r}' = \sum_i dx_i' \boldsymbol{e}_i$,可把这个对易关系重新表为

$$\left[\hat{x}_i,\ \sum_{j=1}^{3} dx_j' \hat{p}_j\right] = i\hbar\, dx_i'$$

亦即，

$$\sum_{j=1}^{3} dx_j' [\hat{x}_i,\ \hat{p}_j] = i\hbar \sum_{j=1}^{3} dx_j' \delta_{ij}$$

进而：

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

这正是量子力学的基本对易关系.

有限位移的空间平移变换

为保持论述的完整性，我们现在建立态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中有限位移 $\boldsymbol{a}$ 的平移变换算符 $\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})$.

- 设想把位移 $\boldsymbol{a}$ 划分为 N 个相继发生的子位移，每一个子位移均为 $\boldsymbol{a}/N$. 若取 $N \to \infty$ 极限，则每一个子位移都是无穷小位移

$$\hat{\mathscr{T}}\left(\frac{\boldsymbol{a}}{N}\right) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\frac{\boldsymbol{a}}{N} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}$$

- 因此，

$$\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a}) = \text{limit}_{N \to \infty}\left[\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\frac{\boldsymbol{a} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}}{N}\right]^N = \exp\left(-i\boldsymbol{a} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}/\hbar\right)$$

- 实际的计算过程中，常使用如下的泰勒级数作为空间平移变换的表达式

$$\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-i)^n}{n!}\left(\boldsymbol{a} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}/\hbar\right)^n$$

动量算符在位置表象中的厄米矩阵

按照量子力学表象理论的一般原则，态矢量空间中的动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 在位置表象中要被一个厄米矩阵取代，其矩阵元为：

$$\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{r}'\rangle$$

现在我们设法来计算这个矩阵元.

考虑 $\mathcal{H}$ 中任一量子态 $|\Psi\rangle$ 的位移为 $\boldsymbol{a}$ 的无穷小空间平移变换，这里约定 $\boldsymbol{a}$ 为无穷小位移. 我们有：

$$\begin{aligned}
\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})\,|\Psi\rangle &= \int d^3\boldsymbol{r}'\left[\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})\,|\boldsymbol{r}'\rangle\right]\langle \boldsymbol{r}'|\Psi\rangle = \int d^3\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{a}\rangle\langle \boldsymbol{r}'|\Psi\rangle \\
&= \int d^3\boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{a}\rangle\,\Psi(\boldsymbol{r}') = \int d^3\boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}'\rangle\,\Psi(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{a}) \\
&= \int d^3\boldsymbol{r}'\,|\boldsymbol{r}'\rangle\left[\Psi(\boldsymbol{r}') - \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nabla}'\Psi(\boldsymbol{r}') + \mathscr{O}(\boldsymbol{a}^2)\right]
\end{aligned}$$

因此，

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}|\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})|\Psi\rangle &= \int d^3r' \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle \Big[\Psi(\boldsymbol{r}') - \boldsymbol{a}\cdot\nabla'\Psi(\boldsymbol{r}') + \mathscr{O}(\boldsymbol{a}^2)\Big] \\
&= \int d^3r' \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\Big[\Psi(\boldsymbol{r}') - \boldsymbol{a}\cdot\nabla'\Psi(\boldsymbol{r}') + \mathscr{O}(\boldsymbol{a}^2)\Big] \\
&= \Psi(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{a}\cdot\nabla\Psi(\boldsymbol{r}) + \mathscr{O}(\boldsymbol{a}^2)
\end{aligned}
$$

$\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})$ 是态矢量空间中的无穷小空间平移变换，$\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a}) \approx \hat{I} - i\boldsymbol{a}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}/\hbar$. 我们有

$$
\langle \boldsymbol{r}|\hat{\mathscr{T}}(\boldsymbol{a})|\Psi\rangle \approx \Psi(\boldsymbol{r}) - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{a}\cdot\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\Psi\rangle
$$

比较以上两式，知：

$$
\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\Psi\rangle = -i\hbar\nabla\Psi(\boldsymbol{r})
$$

- 在上式中取 $|\Psi\rangle = |\boldsymbol{r}'\rangle$，意味着

$$
\Psi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \qquad \rightsquigarrow \quad \langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{r}'\rangle = -i\hbar\nabla\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')
$$

这就是动量算符在位置表象中对应的厄米矩阵的矩阵元.

- 用 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 表示位置表象波函数空间中等效的动量算符. 按照定义,

$$\hat{\boldsymbol{P}}\Psi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\Psi\rangle$$

此定义式右端的矩阵元前页已经求出:

$$\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\Psi\rangle = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\Psi(\boldsymbol{r})$$

通过简单的比对即知:

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}}$$

- 对于一维量子力学体系, 等效动量算符的表达式退化为:

$$\boxed{\hat{P}_X = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}$$

位置表象中动量算符的本征函数

本节立足位置表象，讨论动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 或者 $\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$ 的本征值问题. 为方便计，我们首先从一维量子力学体系的动量算符 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 开始.

$\hat{p}_x$ 的本征值方程是:

$$\hat{p}_x\,|p\rangle = p\,|p\rangle$$

其在位置表象中可表达为

$$\langle x|\hat{p}_x|p\rangle = \langle x|p|p\rangle = p\,\langle x|p\rangle$$

引入位置表象波函数空间中等效的动量算符 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 改写上式左端

$$\langle x|\hat{p}_x|p\rangle := \hat{P}_X\,\langle x|p\rangle = -i\hbar\frac{\mathrm{d}\phi_p(x)}{\mathrm{d}x}, \qquad \phi_p(x) := \langle x|p\rangle$$

我们最终在位置表象中把动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征值方程表达为:

$$-i\hbar\frac{\mathrm{d}\phi_p(x)}{\mathrm{d}x} = p\phi_p(x)$$

也可称之为 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 的本征值方程.

这是一个一阶常微分方程，其通解是：

$$\phi_p(x) = \mathcal{N} \exp(ipx/\hbar)$$

$\mathcal{Q}$:

1. $\hat{P}_X$ 的本征值 p 怎么取值？它仅仅在实数域上取值吗？
2. 如何选取归一化常数 $\mathcal{N}$？

让我们从分析 $\hat{p}_x$ 的厄米性打开突破口．设 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$ 是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的两个任意的右矢，$\psi(x)$ 与 $\varphi(x)$ 是它们在位置表象中的波函数．如此，动量算符 $\hat{p}_x$ 在 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 之间的矩阵元通过波函数以及 $\hat{P}_X$ 表达为：

$$\langle\varphi|\hat{p}_x|\psi\rangle = \int_a^b \mathrm{d}x\, \varphi^*(x)\hat{P}_X\psi(x) = -i\hbar \int_a^b \mathrm{d}x\, \varphi^*(x)\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}$$

此处约定波函数的定义域为 $a \leqslant x \leqslant b$.

倘若 $\hat{p}_x$ 是态矢量空间的厄米算符,

$$\hat{p}_x = \hat{p}_x^{\dagger} \quad \leftrightsquigarrow \quad \langle\varphi|\hat{p}_x|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{p}_x|\varphi\rangle^*$$

此式用位置表象中的波函数与 $\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 重新表达,即为

$$\int_a^b dx\, \varphi^*(x) \frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} = -\int_a^b dx\, \psi(x) \frac{\mathrm{d}\varphi^*(x)}{\mathrm{d}x}$$

另一方面,$\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 是作用于波函数的微商运算的事实意味着

$$\int_a^b dx\, \varphi^*(x) \frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} = [\varphi^*(x)\psi(x)]\Big|_a^b - \int_a^b dx\, \psi(x) \frac{\mathrm{d}\varphi^*(x)}{\mathrm{d}x}$$

比较以上二式可知, **$\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 是否为各自 Hilbert 空间中的厄米算符取决于位置表象波函数服从的边界条件是否能保证:**

$$\boxed{\varphi^*(x)\psi(x)\Big|_a^b = 0}$$

试问这个要求意味着什么?

情形 1:

粒子被约束在 x 轴上有限区间运动，位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足如下边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x=a} = \Psi(x)\Big|_{x=b} = 0 \quad a \leqslant x \leqslant b$$

如此必有

$$\varphi^*(x)\psi(x)\Big|_a^b = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 确为厄米算符. 不过, 候选的动量本征函数

$$\phi_p(x) = \mathcal{N}\exp(ipx/\hbar)$$

无法满足这个边界条件, 意味着 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 的本征值方程无解. 即 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 不存在本征函数. 因此此情形下动量算符不是体系的力学量算符.

情形 2:

粒子被约束在 x 轴上有限区间运动，位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足如下边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x=a} = e^{i\theta}\Psi(x)\Big|_{x=b}, \quad \theta \in \mathbb{R}, \quad a \leqslant x \leqslant b$$

如此也必有

$$\varphi^*(x)\psi(x)\Big|_a^b = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 确为厄米算符. 候选的动量本征函数

$$\phi_p(x) = \mathcal{N}\exp(ipx/\hbar)$$

也可以满足这个边界条件, 只要 $\hat{p}_x$ 的本征值 p 以如下方式

$$p_n = \left[\frac{2\pi n - \theta}{b-a}\right]\hbar, \quad n = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \pm 3, \ \cdots$$

在实数域上量子化取值. 此情形下动量算符是体系的一个力学量算符. $\hat{P}_X = -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 的本征函数系形成位置表象波函数空间的一组完备基.

1. 情形 2 下，即当粒子的运动被限制在有限区间 $a \leqslant x \leqslant b$ 且位置表象波函数满足“周期性”边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x=a} = e^{i\theta}\Psi(x)\Big|_{x=b}$$

时，动量算符是厄米算符且其本征函数系是存在的. 特别地，动量算符的本征函数

$$\phi_n(x) = \mathcal{N}\exp\left\{i\left[\frac{2\pi n-\theta}{b-a}\right]x\right\}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad a \leqslant x \leqslant b$$

可以正常归一化：

$$\int_a^b \phi_m^*(x)\phi_n(x)\,dx = \delta_{mn}, \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{N} = \sqrt{\frac{1}{b-a}}$$

2. 但此情形下[6]，粒子的位置坐标不是力学量. 这是因为

$$\Psi'(x) := \hat{X}\Psi(x) = x\Psi(x)$$

不满足“周期性”边界条件，导致 $\hat{X}$ 丧失了量子态空间的线性算符的资格. Heisenberg 不确定度关系没有违反.

[6]指的是情形 2.

情形 3:

粒子被允许在整个 x 轴上运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足束缚态边界条件

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

如此必然有

$$\varphi^*(x)\psi(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

即 $\hat{p}_x$ 与 $\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 确为厄米算符.

$\mathcal{Q}$: 那么它们能否进一步被确认为体系的力学量算符呢?

- 侯选的动量本征函数 $\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}$ 在 $x \to \pm\infty$ 下的极限为:

$$\phi_p(x)\Big|_{x\to\pm\infty} \sim \mathrm{limit}_{L\to+\infty} e^{ipL/\hbar} \neq 0$$

  所以, 动量本征函数 $\psi_p(x)$ 不在服从边界条件 $\Psi(x)\big|_{x\to\pm\infty} = 0$ 的量子态空间 $\mathcal{H}$ 之内. 这与 $\hat{X}$ 的本征函数 $\psi'_x(x) = \delta(x-x')$ 很相像, 后者也不在 $\mathcal{H}$ 之中.

- 在情形 3 中, 虽然 $\{\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}\}$ 不在 $\mathcal{H}$ 之内, 但因为任意连续函数 $\Psi(x)$ 可以表达为 Fourier 积分

$$\Psi(x) = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, C(p)\, e^{ipx/\hbar}$$

  动量本征函数系 $\{\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}\}$ 仍有资格担任位置表象中波函数空间 $\mathcal{H}$ 的一组基. 所以, 情形 3 下 $\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 是力学量算符.

- 情形 3 中动量算符 $\hat{p}_x$ 或者 $\hat{P}_X = -i\hbar\, \mathrm{d}/\mathrm{d}x$ 存在本征值 p,

$$-\infty < p < +\infty, \quad p \neq 0$$

因为 p 可取任意的非零实数值, 动量算符的本征值谱是连续谱.

- 动量算符本征函数 $\phi_p(x) = \langle x|p\rangle$ 的归一化常数 $\mathcal{N}$ 可按如下方式确定:

$$\begin{aligned}
\delta(x-x') &= \langle x|x'\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dp\ \langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle \\
&= |\mathcal{N}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left[ip(x-x')/\hbar\right] = |\mathcal{N}|^2 (2\pi\hbar)\, \delta(x-x')
\end{aligned}$$

因此,

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \qquad \rightsquigarrow \qquad \phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

情形 4:

粒子被允许在整个 x 轴上运动, 位置表象任意波函数 $\Psi(x)$ 满足散射态边界条件

$$\Psi(x)\Big|_{x\to\pm\infty} = A\exp(ikx) + B\exp(-ikx), \quad k>0$$

类似于情形 3 的分析, 此情形下动量算符也是力学量算符, 其本征值 p 取值任意非零实数且形成连续谱. 位置表象中动量本征函数

$$\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(ipx/\hbar\right)$$

满足正交归一条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \phi_p^*(x)\phi_{p'}(x) = \delta(p-p')$$

动量本征函数系在傅里叶积分的意义下形成波函数空间的一组完备基.

推广到三维空间中的量子力学粒子. 粒子在全空间中运动时, 无论位置空波函数服从束缚态边界条件

$$\Psi(\boldsymbol{r})\Big|_{|\boldsymbol{r}|\to\infty} = 0$$

还是散射态边界条件

$$\Psi(\boldsymbol{r})\Big|_{|\boldsymbol{r}|\to\infty} = A\exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right) + B\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$$

动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 或者 $\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla$ 都是相应 Hilbert 空间中的力学量算符, 其本征值 $\boldsymbol{p}$ 形成连续谱, 位置表象中动量本征函数

$$\phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) := \langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\right)$$

分别满足正交归一条件

$$\int d^3x\,\phi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})\phi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r}) = \delta^{(3)}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$$

和完备性条件

$$\int d^3p\ \phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\phi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}') = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

对于位置表象中的任意波函数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ 而言，

$$\begin{aligned}
\Psi(\boldsymbol{r}) &= \int d^3x'\ \Psi(\boldsymbol{r}')\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \int d^3x'\ \Psi(\boldsymbol{r}')\left[\int d^3p\ \phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\phi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}')\right] \\
&= \int d^3p\ C(\boldsymbol{p})\ \phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3p\ C(\boldsymbol{p})\ \exp\left(i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\right)
\end{aligned}$$

即 $\Psi(\boldsymbol{r})$ 可按动量算符的本征函数系展开. 展开系数为

$$C(\boldsymbol{p}) = \int d^3x'\ \Psi(\boldsymbol{r}')\phi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3x'\ \Psi(\boldsymbol{r}')\ \exp\left(-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'/\hbar\right)$$

对于动量表象的讨论与上面位置表象的讨论完全类似，故不再赘述.