三、力学量用算符表达

3.1 算符的运算规则

(a) 线性算符

一个算符 $\hat{A}$ 是线性算符，如果对任意波函数 ψ_1, ψ_2 和常数 c_1, c_2，满足：

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \tag{1}$$

例如：$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 是线性算符。

单位算符 $\hat{I}$ 满足：

$$\hat{I}\psi = \psi \tag{2}$$

两个算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 相等，当且仅当对任意波函数 ψ 都有：

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \tag{3}$$

(b) 算符之和

定义两个算符之和为：

$$(\hat{A} + \hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \tag{4}$$

满足交换律和结合律：

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$$

$$\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C}$$

(c) 算符之积

定义算符乘积为：

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \tag{5}$$

一般不满足交换律：$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$

量子力学的基本对易式

考虑位置与动量算符:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = \hat{x}(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = (-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})(x\psi) = -i\hbar\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)$$

两式相减得:

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

所以:

$$[\hat{x},\hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \tag{6}$$

类似可得:

$$[\hat{y},\hat{p}_y] = i\hbar, \quad [\hat{z},\hat{p}_z] = i\hbar$$

$$[\hat{x},\hat{p}_y] = 0, \quad [\hat{x},\hat{p}_z] = 0, \cdots$$

一般形式:

$$[\hat{x}_\alpha,\hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} \tag{7}$$

其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 是 Kronecker 符号。

对易子定义为:

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{8}$$

对易关系满足以下恒等式:

$$\begin{gathered}
[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}] \\
[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}] \\
[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} \\
[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]] + [\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]] + [\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]] = 0 \quad (\text{Jacobi 恒等式})
\end{gathered} \tag{9}$$

角动量的对易式

角动量算符定义为:

$$\vec{l} = \vec{r}\times\vec{p} \tag{10}$$

各分量为:

$$l_x = yp_z - zp_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$
l_y = zp_x - xp_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)
$$

$$
l_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{11}
$$

利用对易关系可得:

$$
[l_x, l_y] = i\hbar l_z, \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x, \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y \tag{12}
$$

其余对易式为零:

$$
[l_x, l_x] = 0, \quad [l_y, l_y] = 0, \quad [l_z, l_z] = 0
$$

可概括为:

$$
[l_\alpha, l_\beta] = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar l_\gamma \tag{13}
$$

其中 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 是 Levi-Civita 符号，定义为:

$$
\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} +1, & \alpha\beta\gamma \text{ 是 } xyz \text{ 的偶排列} \\ -1, & \alpha\beta\gamma \text{ 是 } xyz \text{ 的奇排列} \\ 0, & \text{任两个指标相同} \end{cases} \tag{14}
$$

还可证明:

$$
[l_\alpha, \hat{p}_\beta] = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{p}_\gamma \tag{15}
$$

$$
[l_\alpha, \hat{l}_\beta] = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{l}_\gamma \tag{16}
$$

(d) 逆算符

若算符 $\hat{A}$ 能唯一解出 ψ，则其逆算符定义为:

$$
\hat{A}\psi = \phi \Rightarrow \hat{A}^{-1}\phi = \psi \tag{17}
$$

满足:

$$
\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I} \tag{18}
$$

$$
(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1} \tag{19}
$$

(e) 算符的函数

设函数 $F(x)$ 的泰勒展开为:

$$
F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!} x^n \tag{20}
$$

则算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$ 定义为：

$$F(\hat{A})=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{A}^n \tag{21}$$

例如：$F(x)=e^x$，则：

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

特别地：

$$e^{\frac{d}{dx}}\psi(x)=\psi(x+a) \tag{22}$$

(f) 标积与转置算符

定义两个波函数 ψ,φ 的标积为：

$$(\psi,\varphi)=\int d\tau\psi^*\varphi \tag{23}$$

其中 $d\tau$ 是空间积分元（一维：dx，三维：$dxdydz$）。

算符 $\hat{A}$ 的转置算符 $\tilde{\hat{A}}$ 定义为：

$$\int d\tau\psi^*\hat{A}\varphi=\int d\tau(\tilde{\hat{A}}\psi)^*\varphi \tag{24}$$

即：

$$(\psi,\hat{A}\varphi)=(\tilde{\hat{A}}\psi,\varphi) \tag{25}$$

例如：

$$\frac{d}{dx}\to\frac{\tilde{d}}{dx}=-\frac{d}{dx}$$

(g) 复共轭算符与厄米共轭算符

算符 $\hat{A}$ 的复共轭算符 $\hat{A}^*$ 定义为：

$$\hat{A}^*=(\hat{A}\psi)^* \tag{26}$$

在坐标表象中，$\hat{p}^*=-i\hbar\nabla$，但 $\hat{p}=-i\hbar\nabla$，所以 $\hat{p}^*=\hat{p}$。

厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 定义为：

$$(\psi, \hat{A}\varphi) = (\hat{A}^\dagger\psi, \varphi) \tag{27}$$

可证：

$$\hat{A}^\dagger = \tilde{\hat{A}}^* \tag{28}$$

例如：

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

(h) 厄米算符

若算符 $\hat{A}$ 满足：

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \tag{29}$$

则称为厄米算符。

定理：厄米算符的平均值为实数。

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi)^* = \langle \hat{A} \rangle^* \Rightarrow \langle \hat{A} \rangle \in \mathbb{R}$$

逆定理：若某算符在任意态下平均值均为实数，则它是厄米算符。

推论1：若 $\hat{A}$ 为厄米算符，则：

$$\langle \hat{A}^2 \rangle = (\psi, \hat{A}^2\psi) = (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) \geq 0 \tag{30}$$

推论2：

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

总结

类型	公式	物理意义
对易关系	$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$	位置与动量不能同时精确测量
角动量对易	$[l_x, l_y] = i\hbar l_z$	角动量分量之间不互相对易
厄米算符	$\hat{A}^\dagger = \hat{A}$	可观测物理量对应的算符

3.2 厄米算符的本征值与本征函数

定义：涨落与平均值

设体系处于量子态 ψ，测量力学量 A。
定义其**平均值**为：

$$\bar{A} = \langle \hat{A} \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \int d\tau \psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r}) \tag{1}$$

定义**涨落**为：

$$\Delta A = A - \bar{A} \tag{2}$$

> 统计意义：偏差与方差
> 在概率与统计中，若某随机变量 X 的期望为$\mathbb{E}[X]$，则其**偏差（deviation）** 定义为 $X - \mathbb{E}[X]$。量子力学中的测量结果具有**概率性**，每次测量结果 A 是一个随机变量，其期望值为$\bar{A} = \langle \hat{A} \rangle$。因此，$\Delta A$ 表示**单次测量结果偏离平均值的大小**，即**偏差。**
> 但更常用的是**方差**（即涨落的平方的平均）：
>
> $$(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle$$
>
> 它描述了测量结果的**离散程度**，是量子不确定性的量化。

则涨落的平方平均值为：

$$\overline{\Delta A^2} = \langle (A - \bar{A})^2 \rangle = \int d\tau \psi^*(\vec{r}) (A - \bar{A})^2 \psi(\vec{r}) \tag{3}$$

由于 $\hat{A}$ 是厄米算符，$\bar{A}$ 为实数，所以 $(A - \bar{A})$ 仍为厄米算符。

利用上一节中证明的性质：

$$\langle \hat{B}^\dagger \hat{B} \rangle \geq 0 \quad \text{对任意厄米算符 } \hat{B}$$

令 $\hat{B} = A - \bar{A}$，则：

$$\overline{\Delta A^2} = \langle (A - \bar{A})^\dagger (A - \bar{A}) \rangle = \int d\tau |\hat{A}\psi - \bar{A}\psi|^2 \geq 0 \tag{4}$$

即：

$$\overline{\Delta A^2} \geq 0 \tag{5}$$

本征态与本征值

若体系处于某种特殊状态 ψ_n，使得测量 A 所得结果是唯一确定的，则有：

$$\overline{\Delta A^2} = 0$$

由式 (5) 得：

$$\int d\tau |\hat{A}\psi_n - \bar{A}\psi_n|^2 = 0 \Rightarrow \hat{A}\psi_n = \bar{A}\psi_n \tag{6}$$

即:

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \tag{7}$$

其中 A_n 是常数，称为 $\hat{A}$ 的一个**本征值**，ψ_n 称为对应的**本征函数**（或本征态）。

方程 (7) 称为 $\hat{A}$ 的**本征方程。**

定理 1：厄米算符的本征值必为实数

定理：若 $\hat{A}$ 是厄米算符，则其本征值 A_n 必为实数。

证明:

由本征方程:

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \tag{8}$$

取复共轭:

$$(\hat{A}\psi_n)^* = A_n^*\psi_n^* \Rightarrow \hat{A}^\dagger\psi_n^* = A_n^*\psi_n^* \tag{9}$$

因为 $\hat{A}$ 是厄米算符，$\hat{A}^\dagger = \hat{A}$，所以:

$$\hat{A}\psi_n^* = A_n^*\psi_n^* \tag{10}$$

计算平均值:

$$A_n = (\psi_n, \hat{A}\psi_n) = \int d\tau\psi_n^*\hat{A}\psi_n \tag{11}$$

利用 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$，有:

$$A_n^* = (\hat{A}\psi_n, \psi_n) = \int d\tau(\hat{A}\psi_n)^*\psi_n = \int d\tau\psi_n^*\hat{A}\psi_n = A_n \tag{12}$$

所以 $A_n = A_n^*$，即 A_n 为实数。

定理 2：不同本征值对应的本征函数彼此正交

定理：若 $\hat{A}$ 是厄米算符，且 $\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m$，$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n$，当 $A_m \neq A_n$ 时，有:

$$(\psi_m, \psi_n) = 0$$

证明:

考虑两个本征方程:

$$\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m \tag{13}$$

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \tag{14}$$

取内积：

$$(\psi_m, \hat{A}\psi_n) = A_n(\psi_m, \psi_n) \tag{15}$$

另一方面，利用厄米性：

$$(\psi_m, \hat{A}\psi_n) = (\hat{A}\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n) \tag{16}$$

联立 (15)(16)：

$$A_n(\psi_m, \psi_n) = A_m(\psi_m, \psi_n) \Rightarrow (A_n - A_m)(\psi_m, \psi_n) = 0 \tag{17}$$

若 $A_n \neq A_m$，则必有：

$$(\psi_m, \psi_n) = 0 \tag{18}$$

即：**不同本征值对应的本征函数正交。**

例 1：求角动量 z 分量 $l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 的本征值与本征函数

本征方程：

$$\hat{l}_z\psi(\varphi) = l'_z\psi(\varphi) \Rightarrow -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = l'_z\psi \tag{19}$$

解得：

$$\psi(\varphi) = C\exp\left(\frac{il'_z\varphi}{\hbar}\right) \tag{20}$$

由于波函数在空间中必须单值，满足周期性边界条件：

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi) \tag{21}$$

代入得：

$$C\exp\left(\frac{il'_z(\varphi+2\pi)}{\hbar}\right) = C\exp\left(\frac{il'_z\varphi}{\hbar}\right) \Rightarrow \exp\left(\frac{2\pi il'_z}{\hbar}\right) = 1 \tag{22}$$

所以：

$$\frac{2\pi l'_z}{\hbar} = 2\pi m, \quad m = 0, \pm1, \pm2, \cdots \Rightarrow l'_z = m\hbar \tag{23}$$

即本征值为：

$$l'_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm1, \pm2, \cdots \tag{24}$$

对应本征函数为：

$$\psi_m(\varphi) = Ce^{im\varphi} \tag{25}$$

归一化条件：

$$\int_0^{2\pi} |\psi_m(\varphi)|^2 d\varphi = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |C|^2 = 1 \Rightarrow |C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{26}$$

所以归一化本征函数为：

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{27}$$

验证正交性：

$$(\psi_m, \psi_n) = \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi)\psi_n(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{in\varphi} d\varphi = \delta_{mn} \tag{28}$$

例 2：平面转子的能量本征态

考虑绕 z 轴旋转的平面转子，Hamilton 量为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{l}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{29}$$

能量本征方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = E\psi \tag{30}$$

令 $\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$，代入得：

$$-\frac{\hbar^2}{2I}(-m^2)\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}\psi = E\psi \tag{31}$$

所以能量本征值为：

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{32}$$

每个能级 E_m（$m \neq 0$）有两个简并态：m 和 $-m$，即：

$$\psi_m(\varphi), \quad \psi_{-m}(\varphi) \quad \text{对应同一能量} \tag{33}$$

例 3：动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征态

本征方程：

$$\hat{p}_x\psi(x) = p'_x\psi(x) \Rightarrow -i\hbar\frac{d\psi}{dx} = p'_x\psi \tag{34}$$

解得:

$$\psi(x) = Ce^{ip'_x x/\hbar} \tag{35}$$

若粒子不受限制，p'_x 可取任意实数值，波函数连续变化。

归一化困难（非平方可积），但满足:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*_{p'}(x)\psi_{p''}(x)dx = \delta(p' - p'') \tag{36}$$

例 4：自由粒子的能量本征态

自由粒子 Hamilton 量:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{37}$$

能量本征方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{38}$$

解得:

$$\psi(x) \propto e^{ikx}, \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar \geq 0 \tag{39}$$

能量本征值:

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \geq 0 \tag{40}$$

简并态与线性叠加

设算符 $\hat{A}$ 的本征方程为:

$$\hat{A}\psi_\alpha = A_\alpha\psi_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, f_a \tag{41}$$

若某本征值 A_n 有 f_n 个线性无关的本征函数，则称该本征值**简并**，简并度为 f_n。

这些本征函数不一定正交，但可以线性组合使其正交。

令:

$$\phi_\beta = \sum_{\alpha=1}^{f_n} a_{\beta\alpha}\psi_\alpha, \quad \beta = 1, 2, \cdots, f_n \tag{42}$$

则:

$$\hat{A}\phi_\beta = \sum_\alpha a_{\beta\alpha}\hat{A}\psi_\alpha = \sum_\alpha a_{\beta\alpha}A_n\psi_\alpha = A_n\phi_\beta \tag{43}$$

所以 ϕ_β 仍是本征态，本征值仍为 A_n。

可以选择系数 $a_{\beta\alpha}$，使 ϕ_β 满足正交条件:

$$(\phi_\beta, \phi_\gamma) = \delta_{\beta\gamma} \tag{44}$$

这相当于提出了 $\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$ 个条件。

由于共有 f_n^2 个系数，总能找到一组正交基。

常用 **Schmidt 正交化方法** 实现。

总结

内容	公式
本征方程	$\hat{A}\psi = A\psi$
厄米算符本征值	实数
不同本征值本征函数	正交
角动量 l_z 本征值	$m\hbar,\ m \in \mathbb{Z}$
动量本征函数	$e^{ipx/\hbar}$
自由粒子能量本征值	$E = \hbar^2k^2/2m$

3.3 共同本征函数

3.3.1 不确定度关系的严格证明

问题提出

当体系处于力学量 A 的本征态时，测量 A 可得到一个确定值（无涨落）。
但如果在该态下测量另一个力学量 B，是否也能得到确定值?
答案是：**不一定**。

例如：位置 x 和动量 p_x 不能同时有确定值 → 这就是**不确定性原理**。

推导思路

我们考虑两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，定义一个积分：

$$I(\xi) = \int |\xi \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi|^2 d\tau \geq 0 \tag{1}$$

其中 ψ 是任意量子态，ξ 是实参数。

展开平方项：

$$I(\xi) = \int (\xi \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi)^*(\xi \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi) d\tau = \int \Big[\xi^2 (\hat{A}\psi)^*(\hat{A}\psi) + i\xi(\hat{A}\psi)^*(\hat{B}\psi) - i\xi(\hat{B}\psi)^*(\hat{A}\psi) + (\hat{B}\psi)^*($$

利用内积记号 $(\phi, \chi) = \int \phi^* \chi d\tau$，得：

$$I(\xi) = \xi^2(\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) + i\xi(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi) - i\xi(\hat{B}\psi, \hat{A}\psi) + (\hat{B}\psi, \hat{B}\psi)$$

注意到 $(\hat{B}\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)^*$，所以虚部为：

$$i\xi \left[(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi) - (\hat{B}\psi, \hat{A}\psi)^*\right] = i\xi \cdot 2\,\mathrm{Im}[(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)]$$

但为了简化，我们直接写成：

$$I(\xi) = \xi^2 \langle A^2 \rangle + 2\xi\,\mathrm{Im}[(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)] + \langle B^2 \rangle \tag{2}$$

由于 $I(\xi) \geq 0$ 对所有实数 ξ 成立，这是一个关于 ξ 的二次函数非负，判别式必须小于等于零：

$$(2\,\mathrm{Im}[(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)])^2 - 4\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \leq 0 \Rightarrow \mathrm{Im}[(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)]^2 \leq \langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \tag{3}$$

但这不是最终形式。我们换一种更标准的方法。

标准推导：引入对易子

定义：

$$C = [\hat{A}, \hat{B}]/i = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{纯虚数})$$

令：

$$\Delta A = \hat{A} - \langle A \rangle, \quad \Delta B = \hat{B} - \langle B \rangle$$

则：

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad \langle (\Delta B)^2 \rangle = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2$$

考虑：

$$I(\xi) = \int |\xi \Delta A \psi + i \Delta B \psi|^2 d\tau \geq 0$$

展开得：

$$I(\xi) = \xi^2\langle(\Delta A)^2\rangle + 2\xi\,\mathrm{Im}[(\Delta A\psi, \Delta B\psi)] + \langle(\Delta B)^2\rangle \geq 0 \tag{4}$$

判别式 ≤ 0:

$$(\mathrm{Im}[(\Delta A\psi, \Delta B\psi)])^2 \leq \langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \tag{5}$$

但注意:

$$\mathrm{Im}[(\Delta A\psi, \Delta B\psi)] = \frac{1}{2i}[(\Delta A\psi, \Delta B\psi) - (\Delta B\psi, \Delta A\psi)] = \frac{1}{2i}(\psi, [\Delta A, \Delta B]\psi)$$

而:

$$[\Delta A, \Delta B] = [\hat{A}, \hat{B}] \quad \text{（因为 } \langle A\rangle, \langle B\rangle \text{ 是常数）}$$

所以:

$$\mathrm{Im}[(\Delta A\psi, \Delta B\psi)] = \frac{1}{2i}(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)$$

代入 (5) 得:

$$\left(\frac{1}{2i}(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)\right)^2 \leq \langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \Rightarrow \langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geq \frac{1}{4}|(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)|^2 \tag{6}$$

取平方根:

$$\sqrt{\langle(\Delta A)^2\rangle} \cdot \sqrt{\langle(\Delta B)^2\rangle} \geq \frac{1}{2}|(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)| \tag{7}$$

即:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle| \tag{8}$$

这就是**不确定度关系**的普遍形式。

特例：位置与动量

令 $\hat{A} = x, \hat{B} = p_x$，则:

$$[x, p_x] = i\hbar \Rightarrow \langle[x, p_x]\rangle = i\hbar \Rightarrow |\langle[x, p_x]\rangle| = \hbar$$

代入 (8):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar \tag{9}$$

这正是著名的 **海森堡不确定性原理。**

> 💡 **物理意义**：粒子的位置和动量不能同时被精确测量。测量一个越准，另一个就越不准。

3.3.2 共同本征函数

问题：能否同时测得两个力学量？

若存在一个态 ψ，使得：

- $\hat{A}\psi = A\psi$
- $\hat{B}\psi = B\psi$

则称 ψ 是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的**共同本征态**。

定理：若两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易，即 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$，则它们存在一组共同的本征函数。

证明：

设 ψ_n 是 $\hat{A}$ 的本征函数，$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n$。

考虑 $\hat{B}\psi_n$，应用 $\hat{A}$：

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = \hat{B}(\hat{A}\psi_n) = \hat{B}(A_n\psi_n) = A_n(\hat{B}\psi_n)$$

所以 $\hat{B}\psi_n$ 也是 $\hat{A}$ 的本征态，对应本征值 A_n。

若 A_n 非简并，则 $\hat{B}\psi_n$ 必然与 ψ_n 成比例，即：

$$\hat{B}\psi_n = B_n\psi_n$$

所以 ψ_n 是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征态。

若 A_n 简并，则需在简并子空间中找 $\hat{B}$ 的本征态，仍可找到正交基。

例子

例 1：动量分量 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$

由于 $[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$，三者互相对易。

共同本征态为平面波：

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

满足：

$$\hat{p}_x\psi = p_x\psi, \quad \hat{p}_y\psi = p_y\psi, \quad \hat{p}_z\psi = p_z\psi$$

例 2：坐标 x, y, z

$[\hat{x}, \hat{y}] = 0$，共同本征态为 δ 函数：

$$\psi_{x_0,y_0,z_0}(\vec{r}) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$$

例 3：自由粒子的能量与动量

Hamilton 量 $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$，与 $\hat{p}$ 对易。

共同本征态为平面波，能量本征值 $E = p^2/2m$。

3.3.3 对易力学量完全集（CSCO）

定义

设有一组厄米算符 $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \cdots$，它们两两对易，且能唯一确定体系的状态。

则称这组算符构成一个**对易力学量完全集**（Complete Set of Commuting Observables, CSCO）。

例子

1. **一维谐振子**：$\hat{H}$ 构成 CSCO，本征态 $\psi_n(x)$，能量 $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$。
2. **三维自由粒子**：$\hat{H}, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ 构成 CSCO。
3. **中心力场**：$\hat{H}, \hat{L}^2, L_z$ 构成 CSCO，本征态为球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$。

3.3.4 球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

推导过程

l^2在球坐标(r, θ, ϕ)下的形式

1. 步骤一
   三维拉普拉斯算符可以写成径向部分和角部分

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial \theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

角部分为

$$\Lambda = \frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

动量平方算符与角部分关系为

$$l^2 = -\hbar^2\Lambda^2$$

所以

$$l^2 = -\hbar^2[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]$$

又$l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$
所以

$$l^2 = -\frac{\hbar^2}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{sin^2\theta}l_z^2$$

考虑角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 L_z，它们对易，故有共同本征态。

令:

$$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)e^{im\varphi}$$

代入 $\hat{L}^2$ 本征方程:

$$\hat{L}^2 Y = -\hbar^2[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}](\Theta(\theta)e^{im\phi})$$

第一项

$$= \frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta})e^{im\phi}$$

第二项

$$= \frac{1}{sin^2\theta}\Theta(\theta)(-m^2)e^{im\phi}$$

所以

$$\hat{L}^2 Y = -\hbar^2[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}) - \frac{m^2}{sin^2\theta}\Theta]e^{im\phi} = \lambda\hbar^2\Theta e^{im\phi}$$

两边同除以$\hbar^2 e^{im\phi}$得到

$$-[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}) - \frac{m^2}{sin^2\theta}\Theta] = \lambda\Theta$$

也就是

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

具体推导球谐函数参见A4-legendre多项式与球谐函数

总结

内容	公式	
不确定度关系	$\Delta A\cdot\Delta B\geq\frac{1}{2}$	$\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle$
位置-动量不确定度	$\Delta x\cdot\Delta p_x\geq\frac{1}{2}\hbar$	
共同本征态条件	$[\hat{A},\hat{B}]=0$	
CSCO	一组对易的厄米算符，能唯一确定态	
球谐函数	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$	

第3章 3.4 连续谱本征函数的“归一化”

3.4.1 连续谱本征函数是不能归一化的

背景

在量子力学中，有些力学量（如位置 x、动量 p）的本征值是**连续变化**的，称为**连续谱**。

例如：

- 动量本征态：$\psi_p(x)=Ce^{ipx/\hbar}$
- 位置本征态：$\psi_x(x)=\delta(x-x')$

这些波函数在整个空间上积分发散，无法用常规方法归一化。

例子：动量本征态（平面波）

考虑一维自由粒子的动量本征态：

$$\psi_p(x)=Ce^{ipx/\hbar}\tag{1}$$

其模平方为：

$$|\psi_p(x)|^2=|C|^2\tag{2}$$

对全空间积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_p(x)|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty \tag{3}$$

只要 $C \neq 0$，积分发散 → **无法归一化。**

> 物理意义：真正的平面波在无限空间中无处不在，概率密度恒定，总概率无穷大。

但我们可以将它视为**理想化极限**：真实粒子的波包是多个平面波的叠加。

3.4.2 δ 函数与“归一化”

为了处理连续谱本征函数的“归一化”，我们引入 **Dirac δ 函数。**

δ 函数定义

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases} \quad \text{且} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \tag{4}$$

更一般地，对于任意函数 $f(x)$：

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0) dx = f(x_0) \tag{5}$$

平面波的“归一化”

令动量本征态为：

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \tag{6}$$

计算内积：

$$(\psi_p, \psi_{p'}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x) dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(p-p')x/\hbar} dx \tag{7}$$

利用傅里叶变换性质：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} dx = 2\pi\delta(k) \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(p-p')x/\hbar} dx = 2\pi\hbar\delta(p - p') \tag{8}$$

所以：

$$(\psi_p, \psi_{p'}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot 2\pi\hbar\delta(p - p') = \delta(p - p') \tag{9}$$

即：

$$(\psi_p, \psi_{p'}) = \delta(p - p') \tag{10}$$

这就是**动量本征态的“正交归一化”条件。**

3.4.3 箱归一化

为了避免使用 δ 函数，可以采用**箱归一化**（box normalization）方法。

方法：将粒子限制在有限区间 $[-L/2, L/2]$

在周期性边界条件下，动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ 的本征态满足：

$$\psi(-L/2) = \psi(L/2), \quad \psi'(-L/2) = \psi'(L/2) \tag{11}$$

设：

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ip_n x/\hbar}, \quad p_n = \frac{2\pi\hbar n}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{12}$$

则：

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2} e^{i(p_n - p_m)x/\hbar}dx = \delta_{nm} \tag{13}$$

即：

$$(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm} \tag{14}$$

满足标准归一化。

当 $L \to \infty$ 时，$p_n \to p$ 连续变化，$\Delta p_n = h/L \to dp$。

此时：

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n(x)\psi_n^*(x') \to \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dp\, e^{ip(x-x')/\hbar} = \delta(x - x') \tag{15}$$

即：

$$\lim_{L\to\infty}\sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x') = \delta(x - x') \tag{16}$$

这表明：**箱归一化下的本征函数集合趋近于连续谱的完整基。**

推广到三维情况

在三维中，动量本征态为：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}, \quad \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z) \tag{17}$$

正交归一化：

$$\int_V \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r})\psi_{\vec{p}'}(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{\vec{p},\vec{p}'} \tag{18}$$

当 $L \to \infty$，有：

$$\sum_{\vec{p}} \to \frac{L^3}{h^3} \int d^3p \tag{19}$$

且：

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{h^3} \int d^3p \, e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar} \tag{20}$$

3.4.4 相空间中的量子态密度

从式 (19) 可见，当 $L \to \infty$ 时，动量空间中每单位体积 $dp_x dp_y dp_z$ 对应的量子态数为：

$$\frac{L^3}{h^3} d^3p \to \frac{1}{h^3} d^3p \tag{21}$$

即：**相空间中每个 h^3 体积元对应一个量子态。**

这在量子统计物理中非常重要，例如：

- 理想气体的配分函数
- 费米-狄拉克和玻色-爱因斯坦分布

总结

内容	公式
动量本征态	$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$
“归一化”条件	$(\psi_p, \psi_{p'}) = \delta(p - p')$
箱归一化	$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ip_n x/\hbar}$，$p_n = 2\pi\hbar n/L$
三维动量态	$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$
相空间量子态密度	每 h^3 体积元有一个量子态