# 量子力学

## 第四章：力学量用算符表达与表象变换

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

*xiaozg@ustc.edu.cn*

2019 年 10 月 14 日

# 力学量：

我们知道：量子力学体系的状态用波函数表示。然而，

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

在 $\psi(\mathbf{r},t)$ 态下诸如“动量 $\mathbf{p}$，位置坐标 $\mathbf{r}$，角动量，动能，势能”这样的可观测量可能取值及分布就完全确定了，如何具体去得到可能取值和分布呢？

前面我们已经介绍过：

1. $\psi(\mathbf{r},t)$ 是粒子在坐标表象中的波函数。
2. $\varphi(\mathbf{p},t)$ 是粒子在动量表象中的波函数。

在坐标表象下

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

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。

# Hilbert 空间

量子力学的第一假定：系统的态由波函数完全描述，可归一化的态可以对应到 Hilbert 空间的矢量。

定义：Hilbert 空间，首先是一个复线性空间 $\mathcal{H}$（数域 $\mathbb{C}$, 数乘，加法等），其上定义了内积：$v, u \in \mathcal{H}$, 映射 $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \to \mathbb{C}$, $(v, u) \in \mathbb{C}$ 满足：

1. 正定：$(u, u) \in \mathbb{R}_+$ 且 $(u, u) = 0 \Leftrightarrow u = \mathbf{0}$.
2. 线性：$(u, av_1 + bv_2) = a(u, v_1) + b(u, v_2)$, 其中 $a, b \in \mathbb{C}$
3. 对称性：$(u, v)^* = (v, u)$.

内积定义了范数：$||u|| = \sqrt{(u, u)}$,
度量: $d(u, v) = ||u - v|| = \sqrt{(u - v, u - v)}$.
并且在此范数下，任何一个柯希序列 $u_n$ 有极限 (完备性), 即对于序列 $u_n$ 满足 $\lim_{m,n\to\infty} d(u_n, u_m) \to 0$

$$\exists u \in \mathcal{H}, \quad \lim_{n\to\infty} ||u_n - u|| = 0.$$

注：

- 范数定义：定义在线性空间上的函数，$||\cdot|| : V \to \mathbb{R}^+$ 满足:
    - $\forall f, g \in V$, $||f+g|| \le ||f|| + ||g||$;
    - $\forall f \in V$, $t \in \mathbb{K}$, $||tf|| = |t|||f||$
    - $||f|| = 0 \Rightarrow f = 0$.
- Hilbert 空间可以是有限维也可以是无穷维的。
- 内积 $(u, v)$ 对 $\forall v$ 是线性的，对 $u$ 是反线性的：

$$(au_1 + bu_2, v) = a^*(u_1, v) + b^*(u_2, v).$$

- 可分 (separable) Hilbert 空间，有一组可数的标准正交基：$u_n$, $(u_m, u_n) = \delta_{mn}$。

$$\forall v \in \mathcal{H}, \quad v = \sum_n a_n u_n, a_n = (u_n, v).$$

# DIRAC 右矢、左矢

- Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 中一个抽象的矢量 $u$, 我们可以用 Dirac 记号表示$|u\rangle$, 叫做 Dirac 右矢.
- Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 上所有的线性函数构成一个线性空间，叫做对偶空间 $\mathcal{H}^*$。
  线性函数 $f : \mathcal{H} \to \mathbb{C}$, 满足 $f(a\,u + b\,v) = a\,f(u) + b\,f(v)$。
  满足线性空间的性质：$(a\,f + b\,g)(v) = a\,f(v) + b\,g(v)$。
- 给定 $u \in \mathcal{H}$, 内积 $(u, v)$ 可以看成是关于 $v$ 的线性函数

$$f_u : \mathcal{H} \to \mathbb{C}, \quad v \mapsto f_u(v) = (u, v)$$

$\forall u \in \mathcal{H}$, 我们有 $f_u \in \mathcal{H}^*$

- 内积 $(u, v)$ 也定义了由 $\mathcal{H}$ 到 $\mathcal{H}^*$ 的一个一一映射:(Riesz 引理) $u \mapsto f_u$。
  定义Dirac 左矢 $\langle u| = f_u$。
  那么内积可以用 Dirac braket 来写：
  $\langle u|v\rangle = f_u(v) = (u, v)$。（Dirac 给左矢叫做 bra，右矢 ket）。
- 且上面的映射并不是线性的 $a\,|u\rangle + b\,|v\rangle \mapsto a^*\,\langle u| + b^*\,\langle v|$

  $$\langle a\,u+b\,v|w\rangle = (au+bv, w) = \big(a^*\langle u|+b^*\langle v|\big)|w\rangle = a^*\langle u|w\rangle+b^*\langle v|w\rangle$$

  也可以用 $|u\rangle^\dagger = \langle u|$ 标记定义这个映射。
- 由前面定义中：$(u, v)^* = (v, u)$ 可得 $\langle u|v\rangle^* = \langle v|u\rangle$。
- 右矢空间中一组标准正交基 $|u_n\rangle$, 对应左矢空间中的一组对偶基，$\langle u_n|$, 满足 $\langle u_n|u_m\rangle = \delta_{mn}$。

说明：

- 可归一的波函数满足态叠加原理构成线性空间，加上我们前面定义的内积 $(\psi, \phi) = \int d\tau \psi^*(x)\phi(x)$，完备化之后可以构成一个Hilbert 空间。
- 每一个波函数对应于 Hilbert 空间中的矢量，叫做态矢量，我们可以抛开波函数，将抽象的态矢量构成的空间看成是一个 Hilbert 空间，抽象的态矢量用Dirac 符号表示 $|\psi\rangle$，其对应的坐标表象的波函数是 $\psi(x)$。

$$\langle\psi|\chi\rangle = \int d\tau\, \psi^*(x)\chi(x), \quad \forall|\psi\rangle, |\chi\rangle \in \mathcal{H}$$

类比三维线性空间：

- 三维线性空间矢量 $\rightarrow$抽象的矢量 $\mathbf{v}$,
  如果选定一组基矢量, $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$， 矢量

$$\mathbf{v}=x_1\mathbf{e}_1+x_2\mathbf{e}_2+x_3\mathbf{e}_3 \rightarrow \text{坐标表示}(x_1,x_2,x_3)$$

  不同基矢下坐标不同，差一个坐标变换。

- 矢量的坐标表示 $\leftrightarrow$ 不同表象下波函数的表示，如在位形空间的波函数 $\psi(x)$ 只是抽象态矢在坐标表象中的一种表示。
- 线性空间中的选不同的基矢量 $\leftrightarrow$ 量子力学中选取不同的表象,
  基变换导致的坐标变换 $\leftrightarrow$表象变换,

我们这一章后面再仔细讲表象及表象变换。

说明：

- 差一个常数因子的波函数表示同一个量子态，所以同一个量子态对应 Hilbert 空间中的不同的态矢量，各态矢量之间相差复常数因子。
- 对于不可归一波函数，例如平面波或 $\delta(x-\xi)$ 等，数学上严格的来说不是构成 Hilbert 空间中的矢量，需要将 Hilbert 空间扩大，数学上称作 Rigged Hilbert 空间。但是操作上和一般的 Hilbert 空间上的态矢量一致，对一般态矢量的运算可以推广到这类态上，物理上一般也类比的说成态矢量，归一化成 $\delta$ 函数。我们也用 Dirac 符号表示其态矢，例如动量为 $p$ 的平面波写成右矢 $|\mathbf{p}\rangle$，内积 $\langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}\rangle=\delta^{(3)}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$。

# 态矢空间上的线性算符:

类比于一般矢量空间上的线性变换，对于态矢空间 $\mathcal{H}$ 我们也定义线性算符:

定义一:

算符 $\hat{A}$ 定义为映射 $\mathcal{H} \to \mathcal{H}$: $|\psi\rangle \mapsto \hat{A}|\psi\rangle$ 满足 对 $\forall|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}$, $\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}$,

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

$\hat{A}$ 称为线性算符。

说明:

$\hat{A}|\psi\rangle$ 本身是一个右矢，也可以表示成 $|\hat{A}\psi\rangle$. 内积表示成

$$(\psi, \hat{A}\varphi) = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\varphi\rangle.$$

特别的，力学量 $A$ 对应算符 $\hat{A}$ 在 $|\psi\rangle$ 态下的平均值:

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

例如：考虑位形空间中的波函数 $\psi(x)$, 构成态矢在坐标表象中一个表示

- 坐标表象中的动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ 是线性算符.
- 坐标表象中的位置矢量算符 $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ 是线性算符.
- 右矢和左矢外乘 (outer product) $|\psi\rangle\langle\varphi|$:

$$(|\psi\rangle\langle\varphi|)|\lambda\rangle = |\psi\rangle(\langle\varphi|\lambda\rangle)$$

特别的若 $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, $|\psi\rangle\langle\psi|$ 叫做投影算符，将任意态 $|\phi\rangle$ 中投影出 $|\psi\rangle$ 态部分：

$$(|\psi\rangle\langle\psi|)|\phi\rangle = |\psi\rangle(\langle\psi|\phi\rangle)$$

- 对波函数取复共轭不是线性算符：
$\left(c_1\psi_1 + c_2\psi_2\right)^* \neq c_1\psi_1^* + c_2\psi_2^*$

# 线性算符：

体系态矢空间 $\mathcal{H}$

- 若对于 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$，都有
$$\hat{I}\,|\psi\rangle = |\psi\rangle$$
则线性算符 $\hat{I}$ 称为单位算符.

- 若对于 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$，都有
$$\hat{A}\,|\psi\rangle = \hat{B}\,|\psi\rangle$$
则称此二算符相等，记作 $\hat{A} = \hat{B}$.

- 若对于 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$，都有
$$\hat{C}\,|\psi\rangle = \hat{A}\,|\psi\rangle + \hat{B}\,|\psi\rangle$$
则称算符 $\hat{C}$ 为 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 算符之和，记作 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$.

算符的求和满足交换律和结合律：
$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}, \qquad \hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C}.$$

- 若对于 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$，都有

$$\hat{C}\,|\psi\rangle = \hat{A}\,\left(\hat{B}\,|\psi\rangle\right)$$

则称算符 $\hat{C}$ 为其余二算符之积，记作 $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$.

算符的乘积满足结合律，但一般情况下并不满足交换律：

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

例： 在坐标表象

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 $\hat{x}\,\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\,\hat{x}$, $\hat{x}\,\hat{p}_x - \hat{p}_x\,\hat{x} = i\hbar\hat{I}$, .

# 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 $[\hat{A},\ \hat{B}]\,|\psi\rangle$ 来理解对易子 $[\hat{A},\ \hat{B}]$，这里的 $|\psi\rangle$ 是体系的任一态矢.

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：

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

在直角坐标系中，$\hat{\mathbf{r}} = \hat{x}_i \mathbf{e}_i$， $\hat{\mathbf{p}} = \hat{p}_i \mathbf{e}_i$, (重复指标求和, Einstein 约定)

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

且利用了笛卡尔直角坐标系是右手坐标系的特点：
$\mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = \epsilon_{ijk} \mathbf{e}_k$ , $\epsilon_{ijk}$ 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 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_i \mathbf{e}_i$，我们有：

$$\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k, \, , \begin{cases} L_1 = \hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2 = -i\hbar(x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2), \\ L_2 = \hat{x}_3 \hat{p}_1 - \hat{x}_1 \hat{p}_3 = -i\hbar(x_3 \partial_1 - x_1 \partial_3), \\ L_3 = \hat{x}_1 \hat{p}_2 - \hat{x}_2 \hat{p}_1 = -i\hbar(x_1 \partial_2 - x_2 \partial_1)\,. \end{cases}$$

$\epsilon_{ijk}$ 的一个性质是：

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

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：

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

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

教材中常常把角动量算符的定义式等价地写为：

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}\ .$$

很易验证：$\epsilon_{ijl}\times$ 对易式，重复指标求和，利用

$$\epsilon_{ijl}\epsilon_{ijm} = 2\delta_{lm}$$

可得：

$$\begin{aligned} \epsilon_{ijl}[\hat{L}_i,\ \hat{L}_j] &= \epsilon_{ijl}\epsilon_{ijk} i\hbar \hat{L}_k \\ \Rightarrow 2(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}})_l &= 2\delta_{kl} i\hbar \hat{L}_k \\ \Rightarrow (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}})_l &= i\hbar \hat{L}_l \end{aligned}$$

同理可证：(作业)

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

这里的 $\hat{L}^2$ 称为轨道角动量平方算符，在直角坐标系中，

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

# 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：

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

例如：$F(x)=e^{ax}$，在坐标表象中可定义算符：

$$F\left(a\frac{d}{dx}\right)=e^{a\frac{d}{dx}}=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{a^n}{n!}\frac{d^n}{dx^n}$$

. 可以看出：

$$e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x)=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{a^n}{n!}\frac{d^n}{dx^n}\psi=\psi(x+a)$$

相当于将自变量在 $x$ 方向平移 $a$。

两个或多个算符的函数也可类似定义，如令
$F^{(n,m)}(x,y) = \partial_x^n \partial_y^n F(x,y)$ 则

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

注意：$F(\hat{A},\hat{B})$ 定义并不唯一，不同 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 顺序给出不同定义。

# 量子力学中出现的算符运算：

## 算符的逆：

若方程对 $\forall\phi\in\mathcal{H}$

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

存在唯一的解 $\psi\in\mathcal{H}$，则算符 $\hat{A}$ 有逆 $\hat{A}^{-1}$:

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

## 注意：

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：

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

# 厄米共轭：

设 $\forall|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$，则 $\hat{A}$ 的厄米共轭 $\hat{A}^\dagger$ 定义为：

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

其中 $\langle\hat{A}\psi|$ 是 $\hat{A}|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle$ 对应的左矢。$\hat{A}^\dagger$ 也为一线性算符，称为 $\hat{A}$ 的厄米共轭算符.

性质：

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

  证明如下：

$$\begin{aligned}\langle\psi|(\hat{A}\hat{B})^\dagger\varphi\rangle &= \langle(\hat{A}\hat{B})\psi|\varphi\rangle = \langle\hat{A}(\hat{B}\psi)|\varphi\rangle \\ &= \langle\hat{B}\psi|\hat{A}^\dagger\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger\varphi\rangle \\ &= \langle\psi|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle\end{aligned}$$

- $(A^\dagger)^\dagger = A$.

  证明：$\langle\psi|(\hat{A}^\dagger)^\dagger|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle^* = \left(\langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^*\right)^* = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle$

注：

- $\langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\psi|\varphi\rangle = (\hat{A}^\dagger\psi, \varphi)$, $\langle\psi|\hat{A} = \langle\hat{A}^\dagger\psi|$ 看成是算符 $\hat{A}$ 的左作用, 对偶空间的线性变换。
- 外乘：$(|\psi\rangle\langle\varphi|)^\dagger = |\varphi\rangle\langle\psi|$.

$$
\begin{aligned}
\langle\tilde{\chi}|(|\psi\rangle\langle\varphi|)^\dagger|\chi\rangle =& \langle((\langle\varphi|\tilde{\chi}\rangle\psi)|\chi\rangle \\
=& \langle\varphi|\tilde{\chi}\rangle^*\langle\psi|\chi\rangle \\
=& \langle\tilde{\chi}|\varphi\rangle\langle\psi|\chi\rangle
\end{aligned}
$$

厄米共轭在坐标表象里表示为，

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

例：位置坐标空间中动量算符的厄米共轭：$\hat{p}_x = -i\hbar\partial_x$

$$\begin{aligned}
\int dx\ \psi^*\ (\hat{p}^\dagger\varphi) &= \int dx\ (\hat{p}\psi)^*\ \varphi \\
&= \int dx\ (-i\hbar\partial_x\psi)^*\ \varphi \\
&= \int dx\ i\hbar\partial_x\psi^*\ \varphi \\
&= i\hbar\psi^*\ \varphi\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int dx\ \psi^*\ (i\hbar\partial_x\varphi) \\
&= \int dx\ \psi^*\ (-i\hbar\partial_x\varphi)
\end{aligned}$$

$$\hat{p}^\dagger = -i\hbar\partial_x = \hat{p}$$

# 转置和复共轭:

这两个操作必须在某个具体的表象下来定义。

转置算符: 下面我们在坐标表象下定义。

设 $\psi, \varphi$ 两个任意的波函数，则转置算符 $\hat{A}^T$ 的定义是:

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

与厄米共轭算符类似，有性质:

- $(\hat{A}\hat{B})^T = \hat{B}^T\ \hat{A}^T$;
- $(A^T)^T = A$。

例如：在坐标表象下

$$\partial_x^T = -\partial_x$$

这是因为：对于任意两个满足模方可积条件的波函数 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 而言，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(\partial_x^T \varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (\partial_x \psi^*)\varphi = \psi^*\varphi\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(\partial_x \varphi)$$

$$= -\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(\partial_x \varphi)$$

最后一步使用了物理波函数的边界条件 $\psi\big|_{x\to\pm\infty} = \varphi\big|_{x\to\pm\infty} = 0$，所以在粒子的坐标表象中，$\partial_x^T = -\partial_x$，

$$\rightsquigarrow \qquad \hat{\mathbf{p}}^T = -\hat{\mathbf{p}}$$

而在动量表象下：$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}$, $\hat{\mathbf{p}}^T = \mathbf{p} = \hat{\mathbf{p}}$.

## 复共轭算符：

算符 $\hat{A}$ 的复共轭算符记作 $\hat{A}^*$，其的定义是：

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

若表象已经给定，复共轭算符 $\hat{A}^*$ 可以通过将算符 $\hat{A}$ 在此表象中的表达式中所有的量换成其复共轭得到。(与表象有关)。例如：

动量算符的复共轭算符:

1. 在坐标表象中，$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$,

$$\rightsquigarrow \qquad \hat{\mathbf{p}}^* = i\hbar\nabla = -\hat{\mathbf{p}}$$

2. 在动量表象中，$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}$,

$$\rightsquigarrow \qquad \hat{\mathbf{p}}^* = \hat{\mathbf{p}}$$

由上面两个算符的定义可以看出，选定表象后，$\hat{A}^\dagger = (\hat{A}^T)^*$。

# 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态 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$，有：

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

则称 $\hat{A}$ 为厄米算符.
例如在坐标表象中，

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

## 说明：

- 迄今为止我们遇到过的力学量算符，例如 $\hat{\mathbf{r}}$， $\hat{\mathbf{p}}$， $\hat{H}$ 和 $\hat{\mathbf{L}}$，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 $[\hat{A},\ \hat{B}]=0$ 时，它们的乘积算符 $\hat{A}\hat{B}$ 才是厄米算符.

# 厄米算符的两条重要性质：

1. $\hat{A}$ 为厄米算符即 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ，则对 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \in \mathbb{R}$, 即平均值为实数.
2. 算符 $\hat{A}$, 若对 $\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \in \mathbb{R}$, 即平均值均为实数, 则 $\hat{A}$ 必为厄米算符.

第一条性质证明如下。

设 $|\psi\rangle$ 为描写量子力学体系某状态的态矢量，$\hat{A}$ 是体系的某一厄米算符. 在 $\psi$ 态下 $\hat{A}$ 的平均值为：

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

此处 $\psi$ 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.

验证第二条性质，即 $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*(=\langle\hat{A}\psi|\psi\rangle)=\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \Rightarrow \hat{A}^\dagger=\hat{A}$

按假定，设 $|\psi\rangle=|\phi_1\rangle+c|\phi_2\rangle$， 这里 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 也是体系的两个可能的态矢，$c$ 是一任意的复常数。代入上面的平均值实数性条件，有：

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

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，

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

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

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[1].

## 说明：

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，与物理可观测量对应的算符必须是厄米算符。

[1]在体系任一状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符.

# 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态矢 $|\psi\rangle$ 与 $|\varphi\rangle$，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。(幺正变换不改变内积)。

**特例：**

若 $B$ 是厄米算符，则 $U=e^{\,i\hat{B}}$，是幺正算符，由定义：

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

不难看出：若 $\hat{B}$ 是厄米算符，则

$$U^{\dagger}=(e^{\,i\hat{B}})^{\dagger}=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{(-i)^n}{n!}(\hat{B}^{\dagger})^n=e^{-i\hat{B}}$$

由于 $B$ 与自身对易，$e^{\,i\hat{B}}e^{-i\hat{B}}=\hat{I}$，$U$ 为幺正算符。

# 作业：

1. (a) 利用内积定义证明：$(au_1+bu_2,v)=a^*(u_1,v)+b^*(u_2,v)$, 其中 $u_1,u_2,v\in\mathcal{H}$, $a,b\in\mathbb{C}$.

(b) 回顾线性空间定义，利用左矢的定义式，证明左矢构成的空间是线性空间。

(c) $\hat{A}$, $\hat{B}$ 算符有逆，证明：

$$\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=I,\quad (\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}.$$

(d) 验证：$[A,BC]=[A,B]C+B[A,C]$,
$[\hat{A},\ [\hat{B},\ \hat{C}]]+[\hat{B},\ [\hat{C},\ \hat{A}]]+[\hat{C},\ [\hat{A},\ \hat{B}]]=0.$

2. 证明：

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

这里的 $\hat{L}^2$ 是轨道角动量平方算符，在直角坐标系中，

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

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P75: 3.2, 3.3, 3.5, 3.6, 3.8

# 可观测量的涨落:

设量子力学体系处在 $|\psi\rangle$ 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 $\psi$ 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，测量之前，测量结果不确定的。
- 平均值：若对大量的、都用态矢 $|\psi\rangle$ (假设已归一) 来表征其状态的完全相同的体系构成的系综对力学量 $A$ 进行测量，所得结果的平均值将趋于一个确定值：

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

- 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 (方差):

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

## 注意：

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

由此我们看到涨落总是非负的：

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

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

# 厄米算符的本征值和本征函数：

在某些特殊的态下，力学量的涨落为零，

$$\Delta A^2 = \int |(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\psi|^2 = 0 \Rightarrow (\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\psi = 0$$

这正是我们第二章介绍过的，量子力学体系处于力学量对应算符 $\hat{A}$ 的本征态 $|\psi\rangle$，

$$(\hat{A} - \lambda)|\psi\rangle = 0, \quad \lambda = \langle\hat{A}\rangle$$

涨落 $\Delta A^2 = 0$ 意味着，在此态下测量力学量 $A$ 得到确定值 $\lambda$。在此态下测量力学量 $A$ 的平均值

$$\frac{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \lambda,$$

将等同于针对体系的单次测量值.

为方便计，把不同的本征值记为 $a_n$，把此本征值对应的本征态记为 $|\psi_n\rangle$ 或者 $|a_n\rangle$，于是：

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

此式称为算符 $\hat{A}$ 的本征值方程。

对于某个态，测量某力学量，单次测量得到某一个本征值，系统坍缩到此本征值对应的本征态。
力学量对应厄米算符，要求厄米算符本征值为实数, 此性质需要证明。

## 厄米算符两条重要性质:

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。前面已经证明了厄米算符的平均值一定是实数，由于在算符本征态 $|\psi_n\rangle$ 下，平均值等于本征值, $\frac{\langle\psi_n|\hat{A}|\psi_n\rangle}{\langle\psi_n|\psi_n\rangle} = a_n$，所以厄米算符本征值是实数。

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 $a_m \neq a_n$) 的本征态 $|\psi_m\rangle$ 和 $|\psi_n\rangle$. 构造内积 $\langle\psi_m|\hat{A}\psi_n\rangle$. 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:

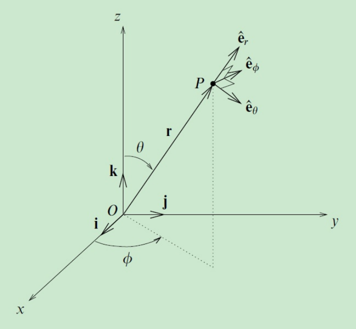
$$(a_m - a_n)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$$

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.

# 几个常见的厄米算符的本征函数系:

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.




在坐标表象中,若取球坐标,则

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

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

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:

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

式中，$\mathbf{e}_r$，$\mathbf{e}_\theta$ 和 $\mathbf{e}_\varphi$ 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：$\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_r = 0$，$\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\varphi$，$\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\varphi = -\mathbf{e}_\theta$ 等.

注意到 $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$, 我们有：

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

球坐标系与直角坐标系中的单位基矢之间的关系为：

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

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

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

同理，

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

从而：由 $\hat{\mathbf{L}}=-i\hbar\left(\mathbf{e}_\varphi\partial_\theta-\frac{\mathbf{e}_\theta}{\sin\theta}\partial_\varphi\right)$

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

现写出 $\hat{L}^2$ 算符在坐标表象 (球坐标系) 中的表达式.

$$\hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\partial_\theta + \cot\theta\cos\varphi\partial_\varphi\right), \quad \hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$$
$$\hat{L}_y = -\, i\hbar\left(\cos\varphi\partial_\theta - \cot\theta\sin\varphi\partial_\varphi\right)$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 &= -\hbar^2(\sin^2\varphi\,\partial_\theta^2 + \cot^2\theta\cos^2\varphi\,\partial_\varphi^2 + \cot\theta\cos^2\varphi\,\partial_\theta) \\
&\quad -\hbar^2(\cos^2\varphi\,\partial_\theta^2 + \cot^2\theta\sin^2\varphi\,\partial_\varphi^2 + \cot\theta\sin^2\varphi\,\partial_\theta) \\
&= -\hbar^2(\,\partial_\theta^2 + \cot^2\theta\,\partial_\varphi^2 + \cot\theta\,\partial_\theta)
\end{aligned}$$

其中，$\cos\varphi\,\sin\varphi\partial_\theta(\cot\theta\partial_\varphi)$ 项已相消，注意到
$\partial_\varphi(\sin\varphi\partial_\theta) = \cos\varphi\partial_\theta + \sin\varphi\partial_\varphi\partial_\theta$,
$\partial_\varphi(\cos\varphi\partial_\theta) = -\sin\varphi\partial_\theta + \cos\varphi\partial_\varphi\partial_\theta$.

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 &= -\hbar^2(\,\partial_\theta^2 + \cot\theta\,\partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\partial_\varphi^2) \\
&= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\,\partial_\theta(\sin\theta\,\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\partial_\varphi^2\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\,\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\hat{L}_z^2
\end{aligned}$$

下面继续求 $\hat{L}_z$ 的本征函数．采用球坐标后，坐标表象中 $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$，其本征值方程写为：

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

其通解为：

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

$\varphi = 0,\ \varphi = 2\pi$ 处的边界条件：

- 假设势场在 $z$ 轴上无奇异性，$\varphi = 0, 2\pi$ 处也没有奇异性，$\psi$ 应该在 $z$ 轴上连续，在 $\varphi = 0, 2\pi$ 处也应该连续、单值，所以波函数应该满足周期性边界条件。$\psi(\varphi = 0) = \psi(\varphi = 2\pi)$。
- 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 $\psi_2(\varphi)$：

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

厄米性要求，

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

周期性边界条件下，此式成立，$\hat{L}_z$ 是厄米算符。

由周期性边条件

$$1 = e^{i2\pi\lambda/\hbar} \Rightarrow \lambda/\hbar = 0,\ \ \pm 1,\ \ \pm 2,\ \ \cdots .$$

$\hat{L}_z$ 的本征值方程满足此边界条件的解应该是：

$$\begin{aligned} &\lambda_m = m\hbar \ , \\ &\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \ , \qquad\qquad m = 0,\ \ \pm 1,\ \ \pm 2,\ \ \cdots . \end{aligned}$$

显然，$\hat{L}_z$ 的本征值是量子化的。一般将这种离散的本征值称为离散谱。
满足完备性条件：

$$\delta(\phi - \phi') = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-im(\phi-\phi')} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \psi_m(x)\psi_m(x)^*$$

例 (2)，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，$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$. 所以，平面转子的 Hamilton 算符的本征值问题的解是：

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

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 $e^{\pm i|m|\varphi}$.

例（3）
动量算符的 $x$ 分量 $\hat{p}_x = -i\hbar\partial_x$ 的本征方程：

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi = p'_x\psi$$

$p'_x$ 为本征值，解得 $\psi_{p'_x} = Ce^{i\,p'_x x/\hbar}$，即平面波解，$p'_x$ 可取任意实数值，$-\infty < p'_x < +\infty$，本征值连续变化，我们称之为连续谱。

连续谱本征波函数不能一般意义下归一化，我们一般给归一化到 $\delta$ 函数：

$$\psi_{p'_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\,p'_x x/\hbar}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*_{p'_x}(x)\psi_{p''_x}(x)\,dx = \delta(p'_x - p''_x)$$

完备性条件：

$$\delta(x-x') = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}dp_x e^{i\,p_x(x-x')/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty}dp_x\,\psi_{p_x}(x)\psi^*_{p_x}(x')\,.$$

例（4）
$\hat{x}=x$ 对应的本征方程：

$$\hat{x}\psi_{x'}(x)=x\psi_{x'}(x)=x'\psi_x(x)$$

由 $\delta$ 函数的性质 $x\delta(x-x')=x'\delta(x-x')$ 可以看出

$$\psi_{x'}(x)=\delta(x-x')$$

为本征值 $x'$ 的本征函数. $x'$ 也为连续谱。
同样, 归一化到 $\delta$ 函数,

$$\int dx\psi^*_{x'}(x)\psi_{x''}(x)=\int dx\delta(x-x')\delta(x-x'')=\delta(x'-x'')$$

完备性条件：

$$\int dx'\psi_{x'}(x)\psi_{x'}(x'')=\int dx'\delta(x'-x)\delta(x'-x'')=\delta(x-x'')$$

# 平面波的箱归一化

先让粒子局限于 $[-L/2, L/2]$ 区间中运动，最后再让 $L \to \infty$。为要求 $\hat{p}$ 为厄米算符，可以要求波函数 $\psi_p \sim e^{ipx/\hbar}$ 满足周期边界条件：

$$\psi_p(-L/2) = \psi_p(L/2), \text{即} \, e^{-ipL/2\hbar} = e^{ipL/2\hbar}$$

则 $e^{ipL/\hbar} = 1$,

$$p_n = \frac{2n\pi\hbar}{L} = \frac{nh}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

$$\psi_{p_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ip_n x/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{2i\pi nx/L}, \quad \int_{-L/2}^{L/2} dx \, \psi^*_{p_n}(x) \psi_{p_m}(x) = \delta_{p_n p_m}$$

$\psi_{p_n}(x)$ 构成 $[-L/2, L/2]$ 上周期函数的一组正交完备基函数，完备性条件：(由 $\delta(\phi - \phi') = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-im(\phi-\phi')}$)

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_{p_n}(x) \psi^*_{p_n}(x') = \frac{1}{L} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{ip_n(x-x')/\hbar} = \frac{1}{L} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi n(x-x')/L} = \delta(x-x')$$

$$\delta(x-x') = \sum_{-\infty}^{\infty} \psi_{p_n}(x)\psi^*_{p_n}(x') \,.$$

现令 $L \to \infty$, $\Delta p_n = p_{n+1} - p_n = h/L \to 0$, $h/L \to dp$,

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}(\dots) = \frac{L}{h}\sum \frac{h}{L}(\dots) = \frac{L}{h}\sum \Delta p(\dots) \to \frac{L}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp(\dots)$$

$$\begin{aligned}\delta(x-x') =& \sum_{-\infty}^{\infty} \psi_{p_n}(x)\psi^*_{p_n}(x') \\ =& (\frac{L}{h}\sum \Delta p)\psi_{p_n}(x)\psi^*_{p_n}(x') \\ =& \int_{-\infty}^{+\infty} dp\, \psi_p(x)\psi^*_p(x')\end{aligned}$$

$\sqrt{L/h}\psi_{p_n} \to \psi_p$. 回到我们前面平面波的完备性关系。

另外，由

$$\sum_n \delta_{p_m p_n} = 1, \to \frac{L}{h}\int dp_n \delta_{p_m p_n} = 1 \Rightarrow \delta_{p_m p_n} \to \frac{h}{L}\delta(p-p')$$

$$\psi_{p_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ip_n x/\hbar} \to \frac{\sqrt{h}}{\sqrt{L}}\psi_p(x) \quad \Rightarrow \quad \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip\,x/\hbar}$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx\, \psi^*_{p_n}(x)\psi_{p_m}(x) = \delta_{p_n p_m} \to \frac{h}{L}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi^*_p(x)\psi_{p'}(s) = \frac{h}{L}\delta(p-p')$$

回到原来的归一化条件。

箱归一化，处理问题时，中间过程都取 $L$ 有限，用 $\psi_{p_n}$，最后再令 $L \to \infty$。

推广到三维：

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (p_x, p_y, p_z) = \frac{h}{L}(n, l, m), \quad n, l, m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

$$\int_{(L^3)} d\tau\, \psi^*_{p'}(\mathbf{r})\psi_{p''}(\mathbf{r}) = \delta_{p'_x p''_x}\delta_{p'_y p''_y}\delta_{p'_z p''_z}$$

完备性条件：

$$\begin{aligned}
\sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty} \psi_{\mathbf{p}}(x)\psi^*_{\mathbf{p}}(x') &= \frac{1}{L^3}\sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \\
&= \frac{1}{L^3}\sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/L} = \delta^{(3)}(x-x').
\end{aligned}$$

$L \to \infty$, $p_x, p_y, p_z$ 连续变化，$h^3/L^3 \to dp_x dp_y dp_z$,
$\sum_{n,l,m} \to \frac{L^3}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3p$, (相空间每个 $1/h^3$ 体元内有一个态)

$$\delta^{(3)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3p\, e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar}$$

# 力学量本征态的完备性

前面例子中我们看到，$\hat{L}_z$, $\hat{p}$, $\hat{x}$ 的本征函数构成正交归一本征函数集合即 $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$（分立谱）或 $(\psi_\lambda, \psi_{\lambda'}) = \delta(\lambda - \lambda')$。
如果有简并，即对应同一本征值，有线性独立的不同的本征态时，

$$\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n\psi_{n\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_n$$

称本征值 $A_n$ 为$f_n$ 重简并，$f_n$ 称作简并度。
由于不同本征值的本征态互相正交，

- 没有简并的时候，本征态和本征值是一一对应的，
- 但是有简并时，对于同一本征值的不同本征态不一定正交。但总可以适当的线性叠加使之正交化：

$$\phi_{n\beta} = \sum_{a=1}^{f_n} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha}, \quad \beta = 1, 2, \ldots, f_n$$

$$\hat{A}\phi_{n\beta} = \sum_{a=1}^{f_n} a_{\beta\alpha}\hat{A}\psi_{n\alpha} = A_n \sum_{a=1}^{f_n} a_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha} = A_n\phi_{n\beta}$$

$\phi_{n\beta}$ 仍然是本征值为 $A_n$ 的本征函数，总可以选择 $a_{\beta\alpha}$ 使 $(\phi_{n\beta}, \phi_{n\alpha}) = \delta_{\beta\alpha}$.

# 力学量本征态的完备性

前面例子中我们看到，$\hat{L}_z$, $\hat{p}$, $\hat{x}$ 的正交归一本征函数集合满足该体系态矢量空间中的完备性条件：

$$\delta(x-x') = \sum_l \psi_l(x)\psi_l^*(x').$$

其含义是各自态矢量空间中的任意波函数都可以用这组本征函数展开：

$$\psi(x) = \int dx'\,\delta(x-x')\psi(x') = \sum_l \psi_l(x)\int dx'\,\psi_l^*(x')\psi(x') = \sum_l c_l\psi_l(x)\,,$$

其中， $c_l = \int dx'\,\psi_l^*(x')\psi(x')$
这个性质可以在数学上严格证明：

态矢量空间上的 (满足一定条件的) 线性厄米算符的所有本征态构成完备系，其正交归一的本征态集合构成态矢量空间上的一组完备的正交归一基矢。

用抽象的 Dirac 记号来表示：

- 对于厄米算符 $\hat{A}$，本征态 $\hat{A}|\psi_n\rangle = A_n|\psi_n\rangle$，
- 正交归一条件，$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$，连续谱 $\delta(\lambda-\lambda')$ 看成是 $\delta_{\lambda\lambda'}$.
- 完备性：由

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

由于此式对于任一态矢量 $|\Psi\rangle$ 均成立． 我们看到：

$$\sum_n |n\rangle\,\langle n| = \hat{I}$$

此式即态矢量空间基矢量的完备性公式．
此处求和 $\sum$ 推广到连续谱就是积分。

厄米算符 $\hat{A}$ 可以如下表示：

$$\hat{A} = \sum_n A_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$$

# 力学量算符的共同本征函数:

厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值不简并时，本征值与本征态之间存在着一一对应. 这时，态矢量空间的正交归一的基矢量就可以用 $\hat{A}$ 的本征函数可以用本征值唯一地标记.

> 若 $\hat{A}$ 的本征值出现了简并，本征值与本征态之间就丧失了一一对应的关系，这时，态矢量空间的基矢就不能仅仅通过指明 $\hat{A}$ 的本征值唯一地标记出来.

为了克服这一困难, 我们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.

## 注意:

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 ?

# 共同本征态：可能性

当体系处于力学量算符$\hat{A}$ 的本征态 $\psi_n$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 $\psi_n$ 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，由我们前面讲过的不确定关系，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）$\Delta x$ 和 $\Delta p_x$ 必须受到不确定度关系的制约：

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

处在动量本征态时，动量确定，$\Delta p = 0$, 则 $\Delta x = \infty$。

# 不确定度关系的证明

下面一般性地讨论不确定度关系.
两个任意的算符 $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\Delta A \cdot \Delta B \geq ?$.
设有两个力学量算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$. 考虑下列积分不等式:

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

式中 $\psi$ 是体系的任意一个波函数, $\zeta$ 是一任意实参数即

$$\langle (\zeta \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi) | (\zeta \hat{A}\psi + i\hat{B}\psi) \rangle \geq 0.$$

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

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

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

$$I(\zeta) \quad = \zeta^2 \langle\psi|\hat{A}^2\psi\rangle + i\zeta\langle\psi|[\hat{A},\ \hat{B}]\psi\rangle + \langle\psi|\hat{B}^2\psi\rangle$$

为方便计，引入新的厄米算符：

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

$I(\zeta)$ 进一步写为：

$$0 \le \ I(\zeta) \quad = \zeta^2 \langle A^2\rangle - \zeta\langle C\rangle + \langle B^2\rangle$$

作为厄米算符的期望值，$\langle C\rangle$, $\langle A^2\rangle$, $\langle B^2\rangle$ 都是实数, 且 $\langle A^2\rangle > 0$. 不等式对任意 $\zeta$ 都成立，只能判别式 $\le 0$

$$\langle C\rangle^2 - 4\langle A^2\rangle\langle B^2\rangle \le 0$$

即：

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

或：

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

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，

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

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：

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

## 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：

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

注意：

- 不确定度关系告诉我们，若两个力学量算符完全不对易，即 $[\hat{A},\ \hat{B}]=\text{const}\neq 0$，称作不相容力学量，则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，不相容的两个力学量算符不能具有共同本征函数． 特别的，$[\hat{A},\hat{B}]=i\hbar$，叫做共轭力学量。
- 反之，若两个力学量算符对易，$[\hat{A},\ \hat{B}]=0$，$A$ 和 $B$ 叫做相容力学量，则不确定度关系允许存在这样的态 $\psi$，在此态中 $\Delta A=\Delta B=0$． 这样的 $\psi$ 显然是厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征态．
- 若 $[\hat{A},\ \hat{B}]=\hat{K}$，则有可能存在特殊的态 $\psi$，$[\hat{A},\ \hat{B}]\psi=\hat{K}\psi=0$，$\hat{A}\psi=\hat{B}\psi=\hat{K}\psi=0$，例如 $\hat{L}^2$，$\hat{L}_z$ 本征值是 0 的态 $Y_{00}$，$\hat{L}_xY_{00}=\hat{L}_yY_{00}=0$.

# 两个力学量具有共同完备本征态系的条件

两个力学量 $F$, $G$ 具有共同完备本征态系
$\Leftrightarrow$
对应的算符 $\hat{F}$, $\hat{G}$ 对易，即 $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$

证明：Eq. (1) 充分性 $\Rightarrow$：

$\hat{F}$ 的本征函数系：$|\psi_n\rangle$, $n = 1, 2, \ldots,$ $\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle$.
若同时是 $\hat{G}$ 的一组本征态：$\hat{G}|\psi_n\rangle = g_n|\psi_n\rangle$, 则

$$\begin{aligned}
\hat{F}\hat{G}|\psi_n\rangle &= f_n g_n|\psi_n\rangle, \quad \hat{G}\hat{F}|\psi_n\rangle = g_n f_n|\psi_n\rangle \\
&\Rightarrow [\hat{F}, \hat{G}]|\psi_n\rangle = 0
\end{aligned}$$

由于 $|\psi_n\rangle$ 的完备性，即任意 $|\psi\rangle = \sum_l c_l|\psi_l\rangle$, 所以 $[\hat{F}, \hat{G}]|\psi\rangle = 0$,
得到

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

## (2) 必要性

$\Leftarrow$：若 $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$ 则 $\hat{F}$, $\hat{G}$ 有共同的本征态系。

(a) 若 $\hat{F}$ 的本征态系 $|\psi_n\rangle$, $\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle$, 非简并。由

$$\hat{F}\hat{G}|\psi_n\rangle = \hat{G}\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n\hat{G}|\psi_n\rangle,$$

所以 $\hat{G}|\psi_n\rangle$ 也是本征值为 $f_n$ 的 $\hat{F}$ 的本征态，由于 $f_n$ 非简并，

$$\hat{G}|\psi_n\rangle = g_n|\psi_n\rangle,$$

即 $|\psi_n\rangle$ 也是 $\hat{G}$ 的本征函数。

(b) 若本征值某一本征值 $f_n = f$ 简并, 简并度 $m$,
本征态：$|\phi_1\rangle$ , $|\phi_2\rangle$,..., $|\phi_m\rangle$. $\hat{F}|\phi_i\rangle = f|\phi_i\rangle$. 设 $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$。
同上面：$\hat{G}|\phi_i\rangle$ 也是本征值为 $f$ 的 $\hat{F}$ 的本征态, 可以用 $|\phi_i\rangle$ 展开

$$\hat{G}|\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^{m} c_{ji}|\phi_j\rangle, \quad c_{ji} = \langle\phi_j|\hat{G}|\phi_i\rangle$$

我们将 $|\phi_i\rangle$ 重新组合，$|\chi\rangle = \sum_{i=1}^{m} a_i|\phi_i\rangle$, 希望 $|\chi\rangle$ 成为 $\hat{G}$ 的本征态

$$\hat{G}|\chi\rangle = g|\chi\rangle$$

即 $$\hat{G}|\chi\rangle = \sum_{i=1}^{m} a_i \hat{G}|\phi_i\rangle = \sum_{j,i=1}^{m} a_i c_{ji}|\phi_j\rangle$$
$$= g|\chi\rangle = g\sum_{j=1}^{m} a_j|\phi_j\rangle \Rightarrow \sum_{i=1}^{m} c_{ji}a_i = ga_j,$$

矩阵的本征值问题。

$$c_{ji} = \langle\phi_j|\hat{G}|\phi_i\rangle = \langle\phi_j|\hat{G}^\dagger|\phi_i\rangle = \langle\phi_i|\hat{G}|\phi_j\rangle^* = c_{ij}^*$$

$c_{ji}$ 是厄米矩阵矩阵元，有实数本征值，本征值由如下久期方程决定

$$\det|c_{ji} - g\delta_{ij}| = 0$$

$g$ 是 $m$ 阶方程的解，有 $m$ 个解，即 $m$ 个本征值 $g^{(i)}$ $(i = 1, \ldots m)$，代回方程，求出系数 $a_j^{(i)}$，得到本征值是 $g^{(i)}$ 的本征态 $|\chi^{(i)}\rangle$

$$|\chi^{(i)}\rangle = \sum_{j=1}^{m} a_j^{(i)}|\phi_j\rangle$$

$|\chi^{(i)}\rangle$ 显然既是 $\hat{F}$ 的本征态也是 $\hat{G}$ 的本征态。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P76: 3.10, 3.12, 3.14.
3.14 打印错误：$\overline{l}_x = \overline{l}_y = 0.$

# 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

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

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 $\hat{L}_z$ 在坐标表象中可表为：

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

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

二者的本征值方程可写为：

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

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

这里我们用 $\psi(\theta,\varphi)$ 表示 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 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 $\varphi$ 无关的、仅依赖于极角 $\theta$ 的函数. 于是，我们将 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 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 $0\leq\theta\leq\pi$. 令$\xi=\cos\theta$ (从而 $\xi$ 的取值范围是 $|\xi|\leq 1$)，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 $-1\leq\xi\leq 1$ 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.

由数学物理方法课程，我们知道，只有当无量纲本征值 $\lambda$ 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

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

才有一个在闭区间 $(|\xi| \leq 1)$ 上处处有限的、物理上可以接受的解，

$$\Theta = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\nu_m(\xi), \quad \nu_m(\xi) = \sum_{n=0}^{l-|m|} a_n\xi^n$$

$$a_{n+2} = \frac{(n+|m|)(n+|m|+1) - l(l+1)}{(n+2)(n+1)}a_n\,, \quad \begin{cases} l-|m| \text{ even} : & a_0 \neq 0, a_1 = 0 \\ l-|m| \text{ odd} : & a_0 = 0, a_1 \neq 0 \end{cases}$$

我们先看 $m=0$,

$$(1-\xi^2)\frac{d^2\Theta}{d\xi^2}-2\xi\frac{d\Theta}{d\xi}+l(l+1)\Theta=0$$

此为勒让德方程，解为勒让德多项式，记为 $P_l(\xi)$。

$$P_l(\xi)=\sum_{n=0}^{l}a_n\xi^n;\quad \begin{cases} l=odd, & a_0=0, a_1\neq 0\\ l=even, & a_0\neq 0, a_1=0\end{cases}$$

$$a_{n+2}=\frac{n(n+1)-l(l+1)}{(n+2)(n+1)}a_n,$$

我们要求 $P_l(1)=1$，或 $a_l=\frac{(2l)!}{2^l(l!)^2}$，确定 $a_0$ 或 $a_1$. 具体形式及微分形式：

$$P_l(x)=\sum_{k=0}^{[l/2]}\frac{(-1)^k(2l-2k)!}{2^l\cdot k!(l-k)!(l-2k)!}x^{l-2k},\quad P_l(\xi)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l$$

正交公式：$\int_{-1}^{1}dx\,P_l(x)P_{l'}(x)=\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$

宇称：$P_l(-x)=(-1)^lP_l(x)$

$P_0(x)=1$，$P_1(x)=x$，$P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1)$.

再来看 $m \neq 0$ 情形, 一般选取系数, 使得连带勒让德方程的解为 $(m > 0)$:

$$P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^m}{d\xi^m}P_l(\xi) = \frac{1}{2^l \cdot l!}(1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}}(\xi^2-1)^l$$

$$P_l^{-m}(\xi) = (-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\xi)$$

称为连带 Legendre 多项式。

可以证明，连带 Legendre 多项式满足如下正交归一性质：

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

宇称：$P_l^m(-x) = (-1)^{l-m}P_l^m(x)$

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

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

式中 $l = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l$. $Y_{lm}$ 称为球谐函数.

宇称： $Y_{lm}(\pi-\theta, \pi+\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$

利用 $Y_{lm}$，我们可以将 $(\hat{\mathbf{L}}^2,\ \hat{L}_z)$ 的本征方程重新写为：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}, \qquad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}.$$
$$l = 0, 1, 2 \ldots, \quad m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$$

共同本征函数的正交归一关系表为：

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

$\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值都是量子化的.

$l$: 轨道角动量角量子数;　$m$: 轨道角动量磁量子数.

如果只给定 $l$，$\hat{\mathbf{L}}^2$ 的本征函数不能唯一确定，$Y_{lm}$
$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l$，共有 $(2l+1)$ 个简并态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$.

只有同时给定 $l$ 和 $m$，才能唯一确定一个本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 与之对应. 所以，可以用 $\hat{L}_z$ 的本征值来区分 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的简并本征态.

**表 A.1 球谐函数表**

| $lm$ | $Y_l^m(\theta,\varphi)$ | $r^l Y_l^m(\theta,\varphi)$ |
|---|---|---|
| 00 | $1/\sqrt{4\pi}$ | $1/\sqrt{4\pi}$ |
| 10 | $\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$ | $\sqrt{3/4\pi}\,z$ |
| $1\pm1$ | $\mp\sqrt{3/8\pi}\sin\theta\exp(\pm\mathrm{i}\varphi)$ | $\mp\sqrt{3/8\pi}(x\pm\mathrm{i}y)$ |
| 20 | $\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\theta-1)$ | $\sqrt{5/16\pi}(2z^2-x^2-y^2)$ |
| $2\pm1$ | $\mp\sqrt{15/8\pi}\cos\theta\cdot\sin\theta\exp(\pm\mathrm{i}\varphi)$ | $\mp\sqrt{15/8\pi}(x\pm\mathrm{i}y)z$ |
| $2\pm2$ | $\frac{1}{2}\sqrt{15/8\pi}\sin^2\theta\exp(\pm2\mathrm{i}\varphi)$ | $\frac{1}{2}\sqrt{15/8\pi}(x\pm\mathrm{i}y)^2$ |
| 30 | $\frac{1}{4}\sqrt{7/\pi}(5\cos^2\theta-3\cos\theta)$ | $\frac{1}{4}\sqrt{7/\pi}(2z^2-3x^2-3y^2)z$ |
| $3\pm1$ | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{21/\pi}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\exp(\pm\mathrm{i}\varphi)$ | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{21/\pi}(4z^2-x^2-y^2)(x\pm\mathrm{i}y)$ |
| $3\pm2$ | $\frac{1}{4}\sqrt{105/2\pi}\sin^2\theta\cos\theta\exp(\pm2\mathrm{i}\varphi)$ | $\frac{1}{4}\sqrt{105/2\pi}(x\pm\mathrm{i}y)^2z$ |
| $3\pm3$ | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{35/\pi}\sin^2\theta\exp(\pm3\mathrm{i}\varphi)$ | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{35/\pi}(x\pm\mathrm{i}y)^3$ |

# 力学量完全集：

设有一组彼此独立 且相互对易的力学量算符

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

它们的共同本征态记为 $|\psi_n\rangle$，$n$ 是一组量子数的笼统记号 (可包含连续本征值)：

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

若共同本征态 $|\psi_n\rangle$ 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).[2]

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 $\{|\psi_n\rangle\}$ 展开：

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

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

## 讨论：

- 不失一般性，我们设 $\psi_n$, 满足正交归一条件：$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$; $\Psi$ 已归一 $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. 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 $\Psi$ 态下测量力学量集合 $\{A_i|\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ M\}$ 得到测量值一组 $\left\{a_{in}\middle|\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ M\right\}$ 的概率 (离散谱) 或概率密度 (连续谱). 显然：

$$\sum\!\!\!\!\!\!\!\int_n |c_n|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

例：一维谐振子：

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

Hamilton 量本身构成力学量完全集。能量本征函数 $\psi_n(x)$,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n \cdot n!}}\ e^{-\alpha^2 x^2/2}\ H_n(\alpha x), \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

构成一个正交归一完备函数组. 谐振子任何态都可用 $\psi_n$ 展开。

$$\psi(x) = \sum_n a_n \psi_n$$

例：三维自由粒子，

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, \quad [\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = 0,$$
$$\text{and} \quad [p_x, p_y] = [p_y, p_z] = [p_x, p_z] = 0.$$

所以，可以选择 $(p_x, p_y, p_z)$ 构成 CSCO，有共同本征态系，即平面波 $\psi_{\mathbf{p}} = Ce^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$，同时是 $\hat{H}$ 的本征态。任意平方可积波函数可以用平面波展开

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$$

例：三维中心力场中粒子： $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r)$，可以证明

$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{L}}] = 0$，我们可以选取 $(\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z)$ 作为 CSCO，也可以选取 $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 或 $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ 作为 CSCO，但是不能与 $\hat{H}$ 有共同本征态。

# 讨论：

- 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，体系的空间波函数需要通过求解定态 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.[3]
- CSCO 限于力学量的最小集合，各观测量之间是独立的，每一个都不能写成 CSCO 中其他力学量的函数。
- 一般来说，对易力学量完全集 中力学量的个数对应系统的独立自由度数, 包括经典自由度和量子情形时特有的自由度, 如三维空间的无自旋粒子，用空间坐标 $x, y, z$ 描述，三个独立的自由度，一般来说需要三个对易的算符，例如 $p_x, p_y, p_z$，三个量子数来确定唯一的一个量子态，若粒子有自旋，相当于多了一个自由度, 对易力学量完全集中就得加上第四个算符。(如果没有选择好的话，可能多于独立自由度数。)

[3] 不排除有其他选择，相当于选取了不同的表象.

# 表象

- 与三维欧式空间类比：我们选取一组基矢量，$\mathbf{e}_1$，$\mathbf{e}_2$，$\mathbf{e}_3$，矢量

  $$\mathbf{v} = x_1\mathbf{e}_1 + x_2\mathbf{e}_2 + x_3\mathbf{e}_3 \rightarrow \text{坐标表示}(x_1, x_2, x_3) = (\mathbf{v}\cdot\mathbf{e}_1, \mathbf{v}\cdot\mathbf{e}_2, \mathbf{v}\cdot\mathbf{e}_3)$$

- 量子力学里，我们选取态矢量空间的一组完备正交归一基就确定了一个表象，$|\psi_n\rangle$，任何一个态矢 $|\varphi\rangle$ 可以表示成这组基的线性叠加：

  $$|\varphi\rangle = \sum_n c_n|\psi_n\rangle, \quad c_n = \langle\psi_n|\varphi\rangle$$

  $c_n$ 就是在此表象下的表示，称作在此表象下的波函数。

我们一般选取算符的本征态来作为正交归一基矢，用本征值来标记基矢。

# $F$ 表象:

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

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

(这里设 $n$ 为离散化的本征值谱, 实际上也可以是连续谱，此时求和变成积分) 形成了态矢量空间的一组正交归一完备基，

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

称为$F$ 表象.

# 说明：

- 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。
- $|c_n|^2$ 正比于同时测得力学量 $\{F_i\}$ 为本征值 $\{a_{i,n}\}$ 的概率，若 $\Psi$ 已归一，$n$ 为离散值则 $|c_n|^2$ 就是概率，若 $n$ 为连续值，则为概率密度。
这样，给定一个量子态我们可以得到力学量测量值的概率分布。

例如：
坐标表象：选 $\hat{x}$ 算符的本征态，$|x\rangle$, $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$, 则坐标表象下的波函数
$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$$
是态 $|\psi\rangle$ 在坐标表象下的表示。

- 本征值谱离散化时波函数实际上是一个列向量，其分量分别是态矢量 $|\psi\rangle$ 与 $F$ 表象中各个基矢 $|n\rangle$ 的内积.

$$|\psi\rangle \sim \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle n|\psi\rangle \end{pmatrix}$$

- 而左矢写到具体表象下可以看成是行向量:

$$\langle\chi| \sim \Big( \langle\chi|1\rangle, \langle\chi|2\rangle, \ldots, \langle\chi|n\rangle \Big) = \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle n|\psi\rangle \end{pmatrix}^{\dagger}$$

- 内积可以看成是两个矢量的点乘:

$$\langle\chi|\psi\rangle = \sum_n \langle\chi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \Big( \langle\chi|1\rangle, \ldots, \langle\chi|n\rangle \Big) \cdot \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle n|\psi\rangle \end{pmatrix}$$

# 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$G=\{\hat{G}_j|\ j=1,\ 2,\cdots,\ J\}$，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 $\{|\alpha\rangle\}$ 作为态矢量空间的基矢，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 ？

类比欧式空间 $E^2$：选取两组基矢，$\{\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2\}$,$\{\mathbf{e}'_1,\mathbf{e}'_2\}$
基变换：

$$\begin{cases}\mathbf{e}'_1=\mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_1)+\mathbf{e}_2(\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_1)\\ \mathbf{e}'_2=\mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_2)+\mathbf{e}_2(\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_2)\end{cases}\Rightarrow\begin{pmatrix}\mathbf{e}'_1 & \mathbf{e}'_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_2)\\ (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_2)\end{pmatrix},$$

$$\mathbf{e}'_i=\sum_j\mathbf{e}_j(\mathbf{e}_j,\mathbf{e}'_i)\sim\sum_j|\mathbf{e}_j\rangle\langle\mathbf{e}_j|\mathbf{e}'_i\rangle$$

坐标变换：$x'_i=\langle\mathbf{e}'_i|\mathbf{v}\rangle$,$x_i=\langle\mathbf{e}_i|\mathbf{v}\rangle$

$$\mathbf{v}=\begin{pmatrix}\mathbf{e}'_1 & \mathbf{e}'_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x'_1\\ x'_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_2)\\ (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x'_1\\ x'_2\end{pmatrix}$$

得到

$$\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_1,\mathbf{e}'_2)\\ (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_1) & (\mathbf{e}_2,\mathbf{e}'_2)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x'_1\\ x'_2\end{pmatrix}$$

$$x_i=\sum_j(\mathbf{e}_i,\mathbf{e}'_j)x'_j\to\langle\mathbf{e}_i|\mathbf{v}\rangle=\sum_j\langle\mathbf{e}_i|\mathbf{e}'_j\rangle\langle\mathbf{e}'_j|\mathbf{v}\rangle$$

## 表象变换:

显然，量子态空间两组本征态构成的基之间也有变换:

$$
\begin{aligned}
|\alpha\rangle &= \hat{I}|\alpha\rangle = \sum_n \left[|n\rangle\langle n|\right]|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle \mathcal{S}^\dagger_{n\alpha}, \\
|n\rangle &= \hat{I}|n\rangle = \sum_\alpha \left[|\alpha\rangle\langle\alpha|\right]|n\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|n\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle \mathcal{S}_{\alpha n}
\end{aligned}
$$

式中的

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

左矢:

$$
\langle n| = \sum_\alpha \mathcal{S}^\dagger_{n\alpha}\langle\alpha|\ , \quad \langle\alpha| = \sum_\alpha \mathcal{S}_{\alpha n}\langle n|
$$

对应的波函数也有变换

$$
\langle\alpha|\Psi\rangle = \sum_n \mathcal{S}_{\alpha n}\langle n|\Psi\rangle\ , \quad \langle n|\Psi\rangle = \sum_\alpha \mathcal{S}^\dagger_{\alpha n}\langle\alpha|\Psi\rangle
$$

$\mathcal{S}$ 和 $\mathcal{S}^\dagger$ 分别是 $F\to G$ 和 $G\to F$ 的表象变换矩阵.

容易看出，

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

且，

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

即表象变换是幺正变换：

$$\mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = \mathcal{S}^\dagger\mathcal{S} = I$$

# 坐标表象与动量表象:

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. 若设

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

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

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

和

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

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

- $\hat{r}$ 的本征值是 $\mathbf{r}'$ 的态在坐标表象下的表示

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

- 动量算符的本征函数在坐标表象下是平面波，我们有：

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

- 动量表象下：动量的本征本征值是 $\mathbf{p}'$ 的本征态表示为

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

- 动量表象下：粒子位置矢量算符的本征值为 $\mathbf{r}'$ 的本征函数表示为

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

## 表象变换：

应用 Dirac 符号来进行表象变换是非常方便的.

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

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

   从动量表象 $\rightarrow$ 坐标表象，变换矩阵 $\mathcal{S}_{\mathbf{r},\mathbf{p}}=\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle$。求和变成积分。

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

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

   从坐标表象 $\rightarrow$ 动量表象，变换矩阵 $\mathcal{S}^{\dagger}_{\mathbf{r},\mathbf{p}}=\langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle$。

以上两式正是我们熟知的坐标表象中波函数的 Fourier 展开及其逆变换。

# 力学量算符的矩阵表示：

仍然类比二维欧式空间：转动 $\mathbf{R}(\theta)$，

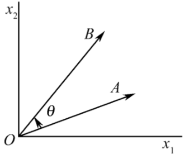
$$\mathbf{A} = A_1\mathbf{e}_1 + A_2\mathbf{e}_2 \to \mathbf{B} = B_1\mathbf{e}_1 + B_2\mathbf{e}_2,$$

先看对基矢的变换，可以表示成变换矩阵 $R(\theta)$

$$\mathbf{R}\begin{pmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(\mathbf{e}_1, \mathbf{R}\mathbf{e}_1) & (\mathbf{e}_1, \mathbf{R}\mathbf{e}_2) \\ (\mathbf{e}_2, \mathbf{R}\mathbf{e}_1) & (\mathbf{e}_2, \mathbf{R}\mathbf{e}_2)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}\,\mathbf{e}_i = \sum_j \mathbf{e}_j R_{ji}\,, \ \to \mathbf{R}\,|\mathbf{e}_i\rangle = \sum_j |\mathbf{e}_j\rangle R_{ji}$$

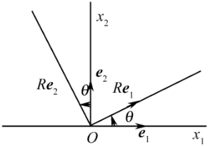
$$R_{ji} = (\mathbf{e}_j, \mathbf{R}\mathbf{e}_i) \to \langle \mathbf{e}_j|\mathbf{R}|\mathbf{e}_i\rangle$$




(a)

$$\mathbf{B} = \mathbf{R}\,\mathbf{A} = \mathbf{R}\sum_i \mathbf{e}_i A_i = \sum_{j,i} \mathbf{e}_j R_{ji} A_i$$

$$B_j = \sum_i R_{ji} A_i \to \quad \langle \mathbf{e}_j|\mathbf{B}\rangle = \sum_i \langle \mathbf{e}_j|\mathbf{R}|\mathbf{e}_i\rangle\langle \mathbf{e}_i|\mathbf{A}\rangle$$




(b)

# 力学量算符的矩阵表示：

考虑 $F$ 表象. 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 $\{|n\rangle\}$,

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

体系的任一力学量算符 $\hat{\mathcal{M}}$ 作用在这组基上：

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

$\hat{\mathcal{M}}$ 可以在 $F$ 表象中的表示矩阵写为：$\mathcal{M}_{mn} = \langle m|\,\hat{\mathcal{M}}\,|n\rangle$
$\hat{\mathcal{M}}$ 作用在任意态矢上 $|\psi\rangle = \sum a_n\,|n\rangle \to |\phi\rangle = \sum b_n\,|n\rangle = \hat{\mathcal{M}}\,|\psi\rangle$

$$|\phi\rangle = \hat{\mathcal{M}}\,|\psi\rangle = \sum a_n \hat{\mathcal{M}}\,|n\rangle = \sum_{m,n} |m\rangle\,\hat{\mathcal{M}}_{mn} a_n \ \Rightarrow\ b_m = \mathcal{M}_{mn} a_n$$

也可以：$b_m = \langle m|\,\hat{\mathcal{M}}\,|\psi\rangle = \sum_n \langle m|\,\hat{\mathcal{M}}\,|n\rangle\,\langle n|\psi\rangle = \sum_n \mathcal{M}_{mn} a_n$

## 说明：

1. 厄米共轭：等同于对表示矩阵厄米共轭。

$$(\mathcal{M}^\dagger)_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{M}}^\dagger|n\rangle = \langle n|\hat{\mathcal{M}}|m\rangle^* = (\mathcal{M}_{nm})^* \Rightarrow \mathcal{M}^\dagger = (\mathcal{M}^T)^*$$

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

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

3. 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：

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

4. $\hat{\mathcal{M}}$ 在 $F$ 表象中可以用下面算符表示，

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

# 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：

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

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，$\mathcal{S}_{\alpha n} = \langle\alpha|n\rangle$.

例，坐标表象中的算符的矩阵表示.

- 注意到力学量算符在自身表象中用对角矩阵表示，在坐标表象中，粒子位置矢量算符 $\hat{\mathbf{r}}$ 的矩阵元是:

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

- 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 $\hat{V}(\hat{\mathbf{r}})$ 在坐标表象中的矩阵元可类似地表为:

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

- 动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 在坐标表象中的矩阵元:

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

- 动能算符 $\hat{T}=\hat{\mathbf{p}}^2/2m$ 在坐标表象中的矩阵元:

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

证明：

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

注意到数学恒等式，

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

我们有：

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

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：

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

# 量子力学的矩阵形式:

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：

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

式中 $\hat{H}$ 是体系的 Hamilton 算符.

我们考虑 $F$ 表象中所有算符都不显含时间，共同本征态基矢 $\{\left|n\right\rangle \mid n=1,\ 2,\ \cdots\}$ 与时间参数 $t$ 无关，　则有：

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

即

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

此即 $F$ 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.

# 定态下测不显含时的力学量 $A$ 的分布不随时间演化

对应算符 $\hat{A}$, 不显含时，本征态构成一组正交完备基，与时间无关，$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$.
定态随时间演化：

$$i\hbar\partial_t|\varphi_E(t)\rangle = \hat{H}|\varphi_E(t)\rangle = E|\varphi_E(t)\rangle$$

不同时刻测 $A$ 得 $a_n$ 的概率是 $|\langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle|^2$

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t \langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle &= \langle\psi_n|\hat{H}|\varphi_E(t)\rangle = E\langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle \\ &\Rightarrow \langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle = \langle\psi_n|\varphi_E(0)\rangle\, e^{-iEt/\hbar} \end{aligned}$$

所以 $|\langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle|^2 = |\langle\psi_n|\varphi_E(0)\rangle|^2$

也可以变换到坐标表象中利用坐标表象中
$\langle\mathbf{r}|\varphi_E\rangle = \varphi_E(\mathbf{r}, t) = \phi_E(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$.

$$\begin{aligned} |\langle\psi_n|\varphi_E(t)\rangle|^2 &= \left|\int d^3x\,\langle\psi_n|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\varphi_E(t)\rangle\right|^2 \\ &= \left|\int d^3x\,\psi_n^*(\mathbf{r})\phi_E(\mathbf{r})\,e^{iEt/\hbar}\right|^2 = \left|\int d^3x\,\psi_n^*(\mathbf{r})\phi_E(\mathbf{r})\right|^2 \end{aligned}$$

# 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.

- 若态矢量空间是有限维的，$F$ 表象有有限个基矢，显然，本征值 $\omega$ 由如下行列式为零的条件决定：

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

- 若为无限维分立谱，可数个基矢，这个本征方程不是很容易求解。
- 若为无限维连续谱，则变成微分方程的本征值问题。

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

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

若取坐标表象，粒子状态的描写用波函数 $\psi(\mathbf{r},t)=\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle$ 描写． 这时，Schrödinger 方程可以通过波函数重新表达为：

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

即，

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

这正是我们熟知的在坐标表象中写出的 Schrödinger 方程.

# 力学量的平均值计算公式:

现在考虑在 $|\Psi\rangle$ 态下力学量 $\hat{O}$ 平均值的计算. 设 $\hat{O}$ 的本征值方程是: $\hat{O}|\omega\rangle=\omega\ |\omega\rangle$. 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 $O$ 得到测量值 $\omega$ 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:

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

即,

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

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

例：坐标表象：$|\psi\rangle$ 态

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{r}'|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{r}\rangle &= -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}'}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\\
\langle\psi|\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle &= \int d^3x'\,d^3x\,\langle\psi|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{r}\rangle\langle r|\psi\rangle\\
&= \int d^3x'\,d^3x\,\psi^*(\mathbf{r}')(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}'}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r})\\
&= \int d^3x\,\psi^*(\mathbf{r})(-i\hbar\nabla_r\psi(\mathbf{r}))
\end{aligned}$$

# 多粒子体系: 张量积空间

考虑 $N$ 粒子体系, 定态 Schrödinger 方程: 定态波函数 $\psi_E(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$

$$\left[\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i)\right) + V(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)\right] \psi_E = E\,\psi_E$$

式中 $E$ 是多粒子体系的总能量。其中 $H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i)$ 每一个粒子单独存在时候的 Hamiltonian. $V$ 他们之间的相互作用.

- $H_i$ 的本征态集合 $\varphi_n^{(i)}$ 构成描述第 $i$ 个粒子的量子态的完备基矢.
- $\varphi_{n_1}^{(1)}\varphi_{n_2}^{(2)}\ldots\varphi_{n_N}^{(N)}$ 构成多粒子态空间中的一组基矢. 任何一个多粒子态波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ 可以展开为

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{n_1,\ldots,n_N} a_{n_1,\ldots,n_N}\varphi_{n_1}^{(1)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2}^{(2)}(\mathbf{r}_2)\ldots\varphi_{n_N}^{(N)}(\mathbf{r}_N)$$

- 一般的单粒子态的基矢不一定非用 $H_i$ 的本征态, 只要对每个粒子选定一个特定的表象即可, $F^{(i)} = \{F_1^{(i)}, \ldots, F_{n_i}^{(i)}\}$, 得到一组基矢即可. 最后乘到一起得到多粒子态空间的一组基矢.

# 多粒子体系：张量积空间

上面讨论的多粒子态空间数学上叫做张量积空间.
两个 Hilbert 空间 $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$, 完备正交归一基矢分别为 $\{|\psi_i\rangle\}$, $\{|\chi_j\rangle\}$,

$$\forall|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1, \quad |\psi\rangle = \sum_i a_i|\psi_i\rangle\,,$$

$$\forall|\chi\rangle \in \mathcal{H}_2, \quad |\chi\rangle = \sum_i b_i|\chi_i\rangle\,,$$

由所有的 $|\psi_i\rangle \otimes |\chi_j\rangle$ 张成的新空间 (并完备化...), 即所有

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,j} a_{ij}|\psi_i\rangle \otimes |\chi_j\rangle$$

构成的新矢量, 以及定义他们的内积:

$$\langle\Psi^{(1)}|\Psi^{(2)}\rangle = \sum_{ij,i'j'} a_{i'j'}^{(1)*} a_{ij}^{(2)} \langle\psi_{i'}^{(1)}|\psi_i^{(2)}\rangle\langle\chi_{j'}^{(1)}|\chi_j^{(2)}\rangle$$

构成一个新的 Hilbert 空间, 叫做 $\mathcal{H}_1$ 和 $\mathcal{H}_2$ 的张量积空间 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

# 多粒子体系：张量积空间

两粒子系统，处于 $|\psi\rangle \otimes |\chi\rangle$, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1$, $|\chi\rangle \in \mathcal{H}_2$ 测量粒子 1 的力学量 $A$, 同时测量粒子 2 的力学量 $B$, 求 $A$ 和 $B$ 的平均值的乘积,

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

我们可以定义两个算符的张量积: $\hat{A} \otimes \hat{B}$, 作用到张量积矢量上 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

$$\hat{A} \otimes \hat{B}|\psi\rangle \otimes |\chi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \otimes \hat{B}|\chi\rangle$$

任何一个在 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 上的态矢量 $|\Psi\rangle$ 可以用基矢分解成 $|\Psi\rangle = \sum_{ij} a_{ij}|\psi_i\rangle \otimes |\chi_j\rangle$, $\hat{A} \otimes \hat{B}$ 作用到 $|\Psi\rangle$

$$\begin{aligned}
\hat{A} \otimes \hat{B}|\Psi\rangle &= \sum_{ij} a_{ij}\hat{A}|\psi_i\rangle \otimes \hat{B}|\chi_j\rangle \\
&= \sum_{i'j',ij} a_{ij}\langle\psi_{i'}|\hat{A}|\psi_i\rangle\langle\chi'_j|\hat{B}|\chi_j\rangle|\psi_{i'}\rangle \otimes |\chi_{j'}\rangle
\end{aligned}$$

$\langle\psi_{i'}|\hat{A}|\psi_i\rangle\langle\chi'_j|\hat{B}|\chi_j\rangle$ 为 $\hat{A} \otimes \hat{B}$ 在这组基矢下的矩阵表示的矩阵元.

例: $\mathcal{H}_1$, 两维空间, 两个基矢 $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$; $\mathcal{H}_2$, 三个基矢, $|\chi_1\rangle$, $|\chi_2\rangle$, $|\chi_3\rangle$.

$\hat{A}$ 在 $\{|\psi_i\rangle\}$ 下表示的矩阵 $a_{ij} = \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_j\rangle$, $A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$

$\hat{B}$ 在 $\{|\chi_i\rangle\}$ 下表示的矩阵 $b_{ij} = \langle\chi_i|\hat{B}|\chi_j\rangle$,

$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$

$\hat{A} \otimes \hat{B}$ 在 $\{|\psi_i\rangle \otimes |\chi_j\rangle\} = \{|\psi_1\rangle \otimes |\chi_1\rangle, |\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle, |\psi_1\rangle \otimes |\chi_3\rangle, |\psi_2\rangle \otimes |\chi_1\rangle, |\psi_2\rangle \otimes |\chi_2\rangle, |\psi_2\rangle \otimes |\chi_3\rangle\}$ 下的表示矩阵

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & \dots & & & \\ a_{11}b_{31} & \dots & & & & \\ a_{21}b_{11} & \dots & & & & \\ \dots & & & & & \\ a_{21}b_{31} & \dots & & & & \end{pmatrix}$$

$$
A \otimes B = \begin{pmatrix}
a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\
a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & \dots & & & \\
a_{11}b_{31} & \dots & & & & \\
a_{21}b_{11} & \dots & & & & \\
\dots & & & & & \\
a_{21}b_{31} & \dots & & & &
\end{pmatrix}
$$

$$
= \begin{pmatrix}
a_{11}B & a_{12}B \\
a_{21}B & a_{22}B
\end{pmatrix}
$$

即矩阵的直乘.

## 说明：

- 乘法：$(A_1 \otimes B_1)(A_2 \otimes B_2) = A_1 A_2 \otimes B_1 B_2$.
- 物理上将张量积符号一般省略。$\hat{A} \otimes \hat{B} \to \hat{A}\hat{B}$，也可以看成 $(\hat{A} \otimes \hat{I})(\hat{I} \otimes \hat{B})$.

两粒子系统，处于 $|\psi\rangle \otimes |\chi\rangle$, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1$, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_2$ 测量粒子 1 的力学量 A，同时测量粒子 2 的力学量 B，测量 $A$ 和 $B$ 的平均值的和，

$$\langle A\rangle + \langle B\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle + \langle\chi|\hat{B}|\chi\rangle$$

实际上相当于我们在张量积空间 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 上求算符
$\hat{A}\otimes\hat{I} + \hat{I}\otimes\hat{B}$ 的平均值

$$\Big(\langle\psi|\otimes\langle\chi|\Big)\Big(\hat{A}\otimes\hat{I} + \hat{I}\otimes\hat{B}\Big)\Big(|\psi\rangle\otimes|\chi\rangle\Big) = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle + \langle\chi|\hat{B}|\chi\rangle$$

## 说明：

- $\hat{A}\otimes\hat{I}$ 通常省略 $\hat{I}$，直接写成 $\hat{A}$.

$$\hat{A}\otimes\hat{I} + \hat{I}\otimes\hat{B} \to \hat{A} + \hat{B}$$

例如： 两自由粒子哈密顿量

$$\hat{H}_1\otimes\hat{I} + \hat{I}\otimes\hat{H}_2 \to \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

# 总结

本章包括书上的第 3 章和第 7 章的内容：

- 描述系统的量子态的态矢对应构成 Hilbert 空间中的矢量。不同的系统可能对应有不同的 Hilbert 空间。Dirac 记号。
- 量子力学中的力学量对应 Hilbert 空间中的线性厄米算符。
- 幺正算符。
- 涨落，不确定关系。
- 线性厄米算符的本征值为实数，本征态矢集合构成 Hilbert 空间中的一组基矢。
- 互相对易的算符可以有共同本征态: 例，$\mathbf{L}^2, L_z$。
- 选取一组对易力学量的完全集 $F$，其共同本征态系构成一组正交归一完备基，选取了一个 $F$ 表象。
- 在确定的表象下，态矢可以表示成波函数，力学量对应的算符可以有矩阵表示。Schrödinger 方程、本征值方程也可以有矩阵描述。

## 作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P76: 3.16,
P143: , 7.4, 7.5, 7.9

# 附录：连带勒让德方程的解

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

在 $-1\leq\xi\leq 1$ 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. 先对解在正则奇点处附近的行为进行分析，把解写成：

$$\Theta=(1-\xi^2)^{\alpha}f(\xi)$$

$f(\xi)$ 在 $\xi=\pm 1$ 处解析，代入方程，看 $(1-\xi^2)$ 幂次最低项，在 $\xi\to\pm 1$ 时要相消：

$$\frac{d\Theta}{d\xi}\sim -2\alpha\xi(1-\xi^2)^{\alpha-1}f(\xi),\quad \frac{d^2\Theta}{d\xi^2}\sim 4\alpha(\alpha-1)\xi^2(1-\xi^2)^{\alpha-2}f(\xi)$$

$$(1-\xi^2)^{\alpha-1}\Big[4\alpha(\alpha-1)\xi^2+4\alpha\xi^2-m^2\Big]=0$$

$\xi\to\pm 1$ 时，$4\alpha(\alpha-1)+4\alpha-m^2=0\Rightarrow\alpha=\pm\frac{m}{2}$.

我们要求在 $\xi\to\pm 1$ 时有限，选 $\alpha=\frac{|m|}{2}$.

$$\Theta=(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\nu_m(\xi),\quad \nu_m(\xi)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\xi^n$$

$$\Theta = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\nu_m(\xi), \quad \nu_m(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n$$

代入

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

得到 $\nu_m$ 满足方程:

$$(1-\xi^2)\frac{d^2\nu_m}{d\xi^2} - 2(|m|+1)\xi\frac{d\nu_m}{d\xi} + (\lambda - |m| - m^2)\nu_m = 0$$

$\nu_m$ 幂级数代入, $\xi^n$ 每一项相消, 得到递推公式:

$$\begin{aligned}(n+2)(n+1)a_{n+2} &= [n(n-1) + 2(|m|+1)n - \lambda + |m| + m^2]a_n \\ &= [(|m|+n)(|m|+n+1) - \lambda]a_n\end{aligned}$$

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{(|m|+n)(|m|+n+1) - \lambda}{(n+2)(n+1)}$$

$$\frac{a_{n+2}}{a_n}=\frac{(|m|+n)(|m|+n+1)-\lambda}{(n+2)(n+1)}$$

下面来看 $\xi\to\pm1$ 时的级数的行为, 考虑 $n\to\infty$ 时:

$$a_{n+2}/a_n\sim 1+\frac{2(|m|-1)}{n}\geq\frac{n-2}{n},$$

- 偶数次项 $n=2l$, $a_{2(l+1)}/a_{2l}\geq\frac{l-1}{l}$,
- 奇数次项 $n=2l+1$, $a_{2(l+1)+1}/a_{2l+1}\geq\frac{2l-1}{2l+1}\geq\frac{l-1}{l}$

所以若级数无穷项, 在 $\xi\to\pm1$ 时，级数的行为 $>-\ln(1-\xi^2)$
发散。不满足我们的要求。
物理上要求有限，所以一定到某 $n=k$ 项 $a_{k+2}=0$

$$(k+|m|)(k+|m|+1)-\lambda=0$$

系数分成两组: 奇数幂次和偶数次幂系数.
若 $a_0\neq0, a_1\neq0$ 不可能两组同时有限个非零系数.
只可能$a_0\neq0, a_1=0$只有偶次项或$a_0=0, a_1\neq0$只有奇数次项。

本征值可以写成

$$\lambda = (k+|m|)(k+|m|+1) = l(l+1)\,, \quad l = k+|m|$$

所以只有当无量纲本征值 $\lambda$ 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

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

才有一个在闭区间 $(|\xi| \le 1)$ 上处处有限的、物理上可以接受的解，

$$\Theta = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\nu_m(\xi), \quad \nu_m(\xi) = \sum_{n=0}^{l-|m|} a_n\xi^n$$

$$a_{n+2} = \frac{(n+|m|)(n+|m|+1) - l(l+1)}{(n+2)(n+1)}a_n\,, \quad \begin{cases} l-|m| \text{ even} : & a_0 \neq 0, a_1 = 0 \\ l-|m| \text{ odd} : & a_0 = 0, a_1 \neq 0 \end{cases}$$

我们先看 $m=0$,

$$(1-\xi^2)\frac{d^2\Theta}{d\xi^2}-2\xi\frac{d\Theta}{d\xi}+l(l+1)\Theta=0$$

此为勒让德方程，解为勒让德多项式，记为 $P_l(\xi)$。

$$P_l(\xi)=\sum_{n=0}^{l}a_n\xi^n;\quad \begin{cases} l=odd, & a_0=0, a_1\neq 0\\ l=even, & a_0\neq 0, a_1=0\end{cases}$$

$$a_{n+2}=\frac{n(n+1)-l(l+1)}{(n+2)(n+1)}a_n,$$

我们要求 $P_l(1)=1$，或 $a_l=\frac{(2l)!}{2^l(l!)^2}$，确定 $a_0$ 或 $a_1$. 具体形式及微分形式：

$$P_l(x)=\sum_{k=0}^{[l/2]}\frac{(-1)^k(2l-2k)!}{2^l\cdot k!(l-k)!(l-2k)!}x^{l-2k},\qquad P_l(\xi)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l$$

正交公式：$\int_{-1}^{1}dx\,P_l(x)P_{l'}(x)=\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$

宇称：$P_l(-x)=(-1)^lP_l(x)$

$P_0(x)=1$，$P_1(x)=x$，$P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1)$.

再来看 $m \neq 0$ 情形, 连带 Legendre 方程:

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

解写成 $\Theta = (1-\xi^2)^{|m|/2}\nu_m(\xi)$, $\nu_m$ 满足

$$(1-\xi^2)\frac{d^2\nu_m}{d\xi^2} - 2(|m|+1)\xi\frac{d\nu_m}{d\xi} + (\lambda - |m|(|m|+1))\nu_m = 0$$

对方程再求一次导数:

$$(1-\xi^2)\nu_m''' - 2(|m|+2)\xi\nu_m'' + [\lambda - (|m|+1)(|m|+2)]\nu_m' = 0$$

$\nu_m'$ 是同样方程 $|m| \to |m|+1$ 时的解, 以此类推

$$\nu_0 = P_l(\xi); \quad \nu_m = C\frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}}P_l(\xi)\,.$$

一般选取系数, 对 $m>0$:

$$P_l^m(\xi)=(1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^m}{d\xi^m}P_l(\xi)=\frac{1}{2^l\cdot l!}(1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}}(\xi^2-1)^l$$

$$P_l^{-m}(\xi)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\xi)$$

称为连带 Legendre 多项式。

可以证明，连带 Legendre 多项式满足如下正交归一性质：

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

宇称：$P_l^m(-x)=(-1)^{l-m}P_l^m(x)$

注： $P_l^m$ 的定义不同的书上可能相差符号，Mathematica 和 wikipedia 上的定义与曾谨言书上不同，$(m>0)$

$$P_l^m(\xi)=(-1)^m(1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^m}{d\xi^m}P_l(\xi)$$

$$P_l^{-m}(\xi)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\xi)$$

这时

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