

量子力学第五讲：力学量与算符

刘宁

2026 年 10 月 19 日

上一讲我们用波函数描述量子态，并用薛定谔方程刻画波函数随时间的演化。这只是量子力学的一种数学表述形式，即波动力学。海森堡、玻恩、约当等人发展的**矩阵力学**提供了另一种等价的表述方式，其中力学量由矩阵表示，系统的状态由列向量描述。本讲将系统地介绍力学量算符的数学理论，建立矩阵力学的基本框架，并展示其与波动力学的深刻联系。

矩阵力学的核心思想是：**所有可观测的力学量都对应一个厄米算符**，这些算符在特定的基底下可以表示为矩阵。系统的状态由希尔伯特空间中的矢量描述，物理测量的可能结果是算符的本征值，而测量概率由态矢量在本征态上的投影决定。

这种表述不仅提供了计算物理量的系统方法，还揭示了量子力学与线性代数之间的深刻联系。通过研究算符的代数性质，我们可以深入理解量子系统的本质特征，如不确定性原理、守恒定律和对称性。

1 态叠加原理与矢量空间

1.1 与三维欧氏空间的类比

在三维欧氏空间中，任意矢量 $\mathbf{v}$ 可以沿一组基矢展开：

$$\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y + v_z \mathbf{e}_z = \sum_i v_i \mathbf{e}_i, \quad v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v}. \quad (1)$$

基矢满足正交归一条件

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}, \quad |\mathbf{e}_i| = 1. \quad (2)$$

矢量的模方为

$$|\mathbf{v}|^2 = \sum_i |v_i|^2. \quad (3)$$

态叠加原理展示了系统可处于多个态 $\psi_1, \psi_2, \dots$ 的叠加态上，

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (4)$$

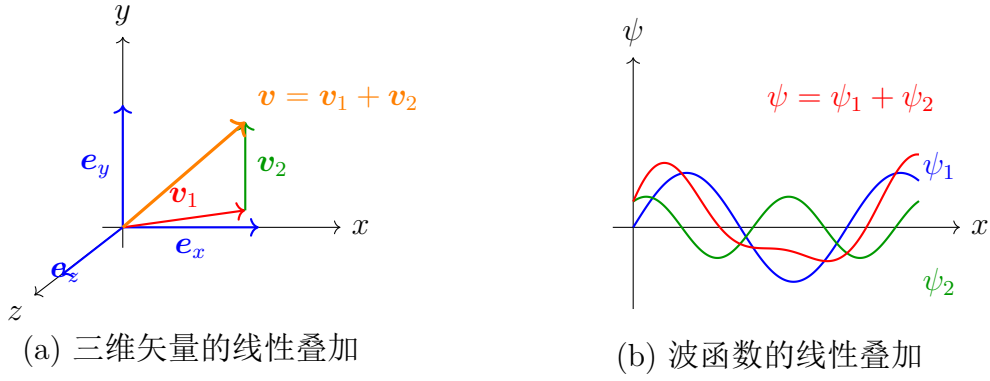


图 1: 三维矢量的线性叠加与波函数的线性叠加的类比. 左图中 $\mathbf{v}$ 由 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 合成; 右图中波函数 ψ 由两个本征分量 ψ_1, ψ_2 叠加而成.

这强烈暗示了波函数可以看作某个抽象矢量空间中的矢量. 这个空间通常不是有限维的, 而可以是无限维的. 因为一个粒子可以同时处于无穷多个本征态的叠加之中.

现在提出一个自然的问题: 三维空间中的基矢正交且长度为 1, 那么波函数所对应的“基函数” ψ_n 是否也存在某种正交归一关系? 事实上波函数满足归一化条件是前面已经介绍过的, 也就是说基函数满足

$$\int |\psi_n|^2 d^3\mathbf{r} = 1. \quad (5)$$

那么基函数之间是否满足正交关系? 下一小节我们将通过定态薛定谔方程证明: 哈密顿算符的本征函数可以取为正交归一完备系. 这正是波函数与三维矢量能够类比的关键.

1.2 本征函数的正交归一性

考虑一维定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_n}{dx^2} + V(x)\phi_n = E_n\phi_n. \quad (6)$$

这里势能 $V(x)$ 为实函数, 能量也是实数. 在通常的物理边界条件下 (例如束缚态在无穷远处趋于零, 无限深势阱边界处波函数为零, 或采用周期边界条件), 波函数及其导数在边界处给出的边界项为零.

下面证明不同本征值对应的本征函数正交. 设 ϕ_m, ϕ_n 分别满足

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_m}{dx^2} + V(x)\phi_m = E_m\phi_m, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_n}{dx^2} + V(x)\phi_n = E_n\phi_n. \quad (7)$$

用 ϕ_m^* 乘 ϕ_n 的方程, 用 ϕ_n 乘 ϕ_m^* 的方程, 并利用 E_m 为实数, 两式相减得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\phi_m^* \frac{d^2\phi_n}{dx^2} - \phi_n \frac{d^2\phi_m^*}{dx^2} \right) = (E_n - E_m) \phi_m^* \phi_n. \quad (8)$$

左边同样可以写成全导数:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \left(\phi_m^* \frac{d\phi_n}{dx} - \phi_n \frac{d\phi_m^*}{dx} \right) = (E_n - E_m) \phi_m^* \phi_n. \quad (9)$$

对全空间积分, 利用边界项为零, 得到

$$(E_n - E_m) \int \phi_m^* \phi_n dx = 0. \quad (10)$$

因此, 当 $E_m \neq E_n$ 时,

$$\int \phi_m^* \phi_n dx = 0, \quad (11)$$

即不同本征值对应的本征函数正交. 根据归一化条件,

$$\int |\phi_n|^2 dx = 1. \quad (12)$$

于是得到

$$\boxed{\int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn}.} \quad (13)$$

这就是本征函数的正交归一条件. 若本征值连续, 则 δ_{mn} 应替换为狄拉克 δ 函数.

三维情形完全类似: 只需把一维积分换为体积分, 并利用散度定理使边界项为零, 即可得到

$$\boxed{\int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{mn}.} \quad (14)$$

连续谱情形同样将 δ_{mn} 替换为相应的狄拉克 δ 函数.

例 1.1 (一维无限深势阱的本征函数). 宽度为 a 的一维无限深势阱中,

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad 0 < x < a, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

直接计算可得

$$\int_0^a \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \delta_{mn}. \quad (16)$$

这正是前面一般结论的具体体现.

2 狄拉克符号与希尔伯特空间

2.1 右矢、左矢与内积

狄拉克引入了一套与具体表象无关的符号系统. 量子态用**右矢** (bra) 表示:

$$|\psi\rangle, \quad (17)$$

其对应的对偶矢量称为**左矢** (ket):

$$\langle\phi|. \quad (18)$$

左矢与右矢的内积记为

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (19)$$

内积具有如下性质:

- 共轭对称性:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^*; \quad (20)$$

- 对右矢线性:

$$\langle \phi | c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \rangle = c_1 \langle \phi | \psi_1 \rangle + c_2 \langle \phi | \psi_2 \rangle; \quad (21)$$

- 正定性:

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0, \quad \langle \psi | \psi \rangle = 0 \iff |\psi\rangle = 0. \quad (22)$$

若两个态满足

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (23)$$

则称它们正交归一. 物理态通常要求归一化: $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

希尔伯特空间是指完备的线性内积空间, 也被称为复内积空间. 量子力学中, 每一个量子态都被描述为希尔伯特空间中的状态矢量 (态矢量). 态矢量 $|\psi\rangle$ 是该空间中的元素. 需要注意, 物理上整体相位 $e^{i\alpha}|\psi\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 描述同一量子态, 因此严格说来物理态对应希尔伯特空间中的射线 (ray).

2.2 态的展开与完备性

若 $\{|\phi_n\rangle\}$ 是一组正交归一完备基, 则任意态可以展开为

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle, \quad (24)$$

我们用 $|\psi_m\rangle$ 左乘上式, 得到

$$\langle \phi_m | \psi \rangle = \langle \phi_m | \sum_n c_n |\phi_n\rangle = \sum_n c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m. \quad (25)$$

这意味着

$$c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (26)$$

考虑 $|\psi\rangle$ 与自身的内积, 得到

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_m c_m^* \langle \phi_m | \sum_n c_n |\phi_n\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2. \quad (27)$$

于是根据归一化 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, 可以得到

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (28)$$

这意味着系数 $|c_n|^2$ 扮演着概率的作用, 即叠加态 $|\psi\rangle$ 坍缩到 $|\phi_n\rangle$ 的概率为 $|c_n|^2$, 即

$$|c_n|^2 = (\langle \phi_n | \psi \rangle)^2 \quad (29)$$

在双缝干涉实验中, 如果不去测量电子究竟通过哪个缝, 那么电子处在叠加态 $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$, 屏幕后面出现干涉条纹; 如果我们测量电子通过了 1(2) 个缝, 我们就说叠加态坍缩到了 $\psi_{1(2)}$ 态. 具体地, 通过 1 缝的概率为 $|c_1|^2$, 通过 2 缝的概率为 $|c_2|^2$.

回到态叠加原理上, 如果将 (26) 代入到 (4), 得到

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi_n|\psi\rangle |\psi_n\rangle \quad (30)$$

将 $\langle\psi_n|\psi\rangle$ 和 $|\psi_n\rangle$ 互换下位置, 得到

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle \quad (31)$$

对比公式两端, 我们发现

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| = \hat{I}, \quad (32)$$

其中 $\hat{I}$ 为单位算符. 条件 (32) 称之为完备性条件. 对于连续谱, 求和应替换为积分:

$$\int dk |\phi_k\rangle \langle\phi_k| = \hat{I}. \quad (33)$$

这个公式在后面的很多计算中很有用. 最后我们在表格中总结下类比结果:

三维矢量	波函数	狄拉克符号
矢量 $\mathbf{v}$	波函数 $\psi(\mathbf{r})$	$ \psi\rangle$
基矢 $\mathbf{e}_i$	本征函数 $\phi_n(\mathbf{r})$	$ \phi_n\rangle$
分量 $v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v}$	展开系数 $c_n = \int \phi_n^* \psi dV$	$c_n = \langle\phi_n \psi\rangle$
正交归一 $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$	$\int \phi_m^* \phi_n dV = \delta_{mn}$	$\langle\phi_m \phi_n\rangle = \delta_{mn}$
展开 $\mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i$	$\psi = \sum_n c_n \phi_n$	$ \psi\rangle = \sum_n c_n \phi_n\rangle$
模方 $ \mathbf{v} ^2 = \sum_i v_i ^2$	$\int \psi ^2 d^3\mathbf{r} = \sum_n c_n ^2$	$\langle\psi \psi\rangle = \sum_n c_n ^2$

表 1: 三维矢量与量子态矢量的类比.

3 算符的定义与基本算符

3.1 算符与线性算符

算符是一种映射, 它把一个态矢量映射为另一个态矢量:

$$\hat{A} : |\psi\rangle \mapsto |\phi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle. \quad (34)$$

量子力学中的物理量对应线性算符, 即

$$\hat{A}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\hat{A}|\psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\psi_2\rangle. \quad (35)$$

算符运算总结在表 2 中：有加法、数乘、乘法和逆运算等。特别是逆运算，需要注意的是，并非所有算符都有逆算符。只有当算符是一一对应映射时，逆算符才存在。

运算类型	数学定义	性质说明
加法	$(\hat{A} + \hat{B}) \psi\rangle = \hat{A} \psi\rangle + \hat{B} \psi\rangle$	满足交换律和结合律
数乘	$(c\hat{A}) \psi\rangle = c(\hat{A} \psi\rangle)$	满足分配律
乘法	$(\hat{A}\hat{B}) \psi\rangle = \hat{A}(\hat{B} \psi\rangle)$	一般不满足交换律
逆算符	$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}$	不是所有算符都有逆算符

表 2: 算符的基本运算规则

例 3.1. 证明两个算符相乘的逆算符满足

$$(\hat{F}\hat{G})^{-1} = \hat{G}^{-1}\hat{F}^{-1} \quad (36)$$

考虑算符乘积 $(\hat{F}\hat{G})^{-1}(\hat{F}\hat{G}) = \hat{I}$ ，假设 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 都有逆算符，让这个等式两边的右端都乘以 $\hat{G}^{-1}$ ，得到

$$(\hat{F}\hat{G})^{-1}(\hat{F}\hat{G})\hat{G}^{-1} = \hat{G}^{-1} \quad (37)$$

然后等式两边的右端再乘以 $\hat{F}^{-1}$ ，于是得到

$$(\hat{F}\hat{G})^{-1} = \hat{G}^{-1}\hat{F}^{-1}$$

算符还有一个重要的运算，即求两个算符的对易子。因为算符一般不满足乘法的交换律，这里对易子有很重要的意义，对易子定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (38)$$

如果 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易。在表 3 中总结了对易子的一些基本性质，可自行证明。

性质	公式表示
反对称性	$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$
线性性	$[\hat{A}, c_1\hat{B} + c_2\hat{C}] = c_1[\hat{A}, \hat{B}] + c_2[\hat{A}, \hat{C}]$
雅可比恒等式	$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$
莱布尼兹法则	$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$

表 3: 量子对易子与经典泊松括号的对应关系

3.2 重要算符介绍

含时薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (39)$$

其中 $\hat{H}$ 是哈密顿算符, 对应系统的总能量. 对于质量为 m 、在势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动的单粒子,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}). \quad (40)$$

在坐标表象中,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (41)$$

由此识别出动能算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (42)$$

在一维情形下,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (43)$$

根据动能和动量的关系, 我们可以直接识别出动量算符的形式

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (44)$$

当然我们也可以验证这一点。根据德布罗意关系

$$p = \hbar k. \quad (45)$$

一维平面波可以写为

$$\psi_p(x) = e^{ipx/\hbar} = e^{ikx}. \quad (46)$$

对它作用 $-i\hbar \frac{d}{dx}$, 得

$$-i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx} = p e^{ikx}. \quad (47)$$

因此动量算符应定义为

$$\boxed{\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}}. \quad (48)$$

三维情形下,

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (49)$$

3.3 平移对称性与动量

动量算符还可以从空间平移对称性理解. 定义平移算符 $\hat{T}(a)$, 它把波函数向右平移 a :

$$\hat{T}(a)\psi(x) = \psi(x - a). \quad (50)$$

当 a 很小时,

$$\psi(x-a) = \psi(x) - a \frac{d\psi}{dx} = \left(1 - a \frac{d}{dx}\right) \psi(x). \quad (51)$$

对平面波 e^{ikx} ,

$$\hat{T}(a)e^{ikx} = e^{ik(x-a)} = e^{-ika}e^{ikx}. \quad (52)$$

当 a 很小时,

$$e^{-ika} = 1 - ika = 1 - \frac{i}{\hbar}(\hbar k)a = 1 - \frac{i}{\hbar}pa. \quad (53)$$

与

$$1 - a \frac{d}{dx} \quad (54)$$

比较, 并利用 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, 得到

$$\hat{T}(a) = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x a \quad (a \ll 1). \quad (55)$$

有限大小的平移可以通过连续应用无穷小平移得到:

$$\hat{T}(a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x \frac{a}{N}\right)^N = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x a}. \quad (56)$$

这说明: 动量算符是空间平移的生成元.

位置算符与动量算符满足基本对易关系. 对任意波函数 $\psi(x)$,

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) &= \hat{x}\hat{p}_x\psi(x) - \hat{p}_x\hat{x}\psi(x) \\ &= x \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx}\right) - \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)(x\psi(x)) \\ &= -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} + i\hbar \left(\psi + x \frac{d\psi}{dx}\right) \\ &= i\hbar\psi(x). \end{aligned} \quad (57)$$

因此

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.} \quad (58)$$

三维情形下,

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0. \quad (59)$$

这就是正则量子化条件. 它直接导致位置与动量的不确定性关系.

4 厄米算符与可观测量

4.1 厄米算符的定义

定义 4.1 (厄米算符). 算符 $\hat{A}$ 称为厄米算符, 如果对定义域内任意两个波函数 ϕ, ψ , 有

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \phi | \psi \rangle. \quad (60)$$

在坐标表象中, 即

$$\int \phi^*(\hat{A}\psi) dV = \int (\hat{A}\phi)^*\psi dV. \quad (61)$$

量子力学中, 所有可观测力学量都对应厄米算符. 位置算符、动量算符和哈密顿算符都是厄米算符. 厄米性保证了本征值为实数.

例 4.1 (验证动量算符是厄米算符). 动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$. 验证其厄米性 (考虑边界条件 $\psi(\pm\infty) = 0$):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \frac{d\psi}{dx} dx \\ &= -i\hbar [\phi^*(x)\psi(x)]_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\phi^*}{dx} \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[-i\hbar \frac{d\phi}{dx} \right]^* \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{p}_x \phi(x)]^* \psi(x) dx \end{aligned}$$

边界项为零, 因此动量算符是厄米算符.

例 4.2 (验证哈密顿算符是厄米算符). 对于在势场 $V(x)$ 中运动的粒子, 哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$. 验证动能部分:

$$\begin{aligned} &\int \phi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\phi^* \frac{d\psi}{dx} \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d\phi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{d\phi^*}{dx} \psi \right] + \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} \right)^* \psi dx \\ &= \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} \right)^* \psi dx \end{aligned}$$

$V(x)$ 是实函数, 显然满足厄米性, 因此整个哈密顿算符是厄米的.

定理 4.1 (厄米算符的本征值为实数). 设 $\hat{A}$ 是厄米算符, 且

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle, \quad |\psi\rangle \neq 0, \quad (62)$$

则本征值 a 为实数.

证明. 考虑内积 $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$. 一方面,

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = a\langle\psi|\psi\rangle. \quad (63)$$

另一方面, 由厄米性,

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle = a^*\langle\psi|\psi\rangle. \quad (64)$$

两式比较得

$$a\langle\psi|\psi\rangle = a^*\langle\psi|\psi\rangle. \quad (65)$$

由于 $\langle\psi|\psi\rangle \neq 0$, 故 $a = a^*$, 即 a 为实数. $\square$

定理 4.2 (不同本征值的本征态正交). 设 $\hat{A}|\psi_m\rangle = a_m|\psi_m\rangle$, $\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$, 且 $a_m \neq a_n$, 则

$$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0. \quad (66)$$

证明. 考虑 $\langle\psi_m|\hat{A}|\psi_n\rangle$. 一方面,

$$\langle\psi_m|\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle. \quad (67)$$

另一方面, 由厄米性,

$$\langle\psi_m|\hat{A}|\psi_n\rangle = \langle\hat{A}\psi_m|\psi_n\rangle = a_m\langle\psi_m|\psi_n\rangle. \quad (68)$$

两式相减得

$$(a_n - a_m)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0. \quad (69)$$

由于 $a_m \neq a_n$, 故 $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$. $\square$

4.2 对易算符与共同本征态

若两个厄米算符对易,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad (70)$$

则它们存在一组共同的本征函数完备系. 在非简并情形下, 若

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle, \quad (71)$$

则

$$\hat{A}(\hat{B}|\psi_n\rangle) = \hat{B}(\hat{A}|\psi_n\rangle) = a_n(\hat{B}|\psi_n\rangle). \quad (72)$$

因此 $\hat{B}|\psi_n\rangle$ 仍是 $\hat{A}$ 的属于本征值 a_n 的本征态. 由于非简并, 它必须与 $|\psi_n\rangle$ 成正比, 即

$$\hat{B}|\psi_n\rangle = b_n|\psi_n\rangle. \quad (73)$$

所以 $|\psi_n\rangle$ 同时是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的本征态.

例 4.3 (一维自由粒子的动量和哈密顿算符). 考虑一维自由粒子, 其哈密顿算符为 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. 动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ 与哈密顿算符对易:

$$[\hat{p}, \hat{H}] = \left[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m}\right] = 0 \quad (74)$$

动量本征函数 $\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ 同时是这两个算符的本征函数：

$$\hat{p}\psi_p(x) = p\psi_p(x) \quad (75)$$

$$\hat{H}\psi_p(x) = \frac{p^2}{2m}\psi_p(x) \quad (76)$$

因此, 对于自由粒子, 动量和能量可以同时具有确定值. 动量本征态也是能量本征态, 这体现了两个对易算符拥有共同本征函数完备系的性质.

若存在简并, 则在 $\hat{A}$ 的简并子空间中, $\hat{B}$ 可以表示为一个厄米矩阵; 通过幺正变换可将该矩阵对角化, 从而在该子空间中找到共同本征态.

例 4.4 (氢原子的角动量算符). 氢原子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 与轨道角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 都对易：

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (77)$$

氢原子的能级是简并的 (不考虑自旋). 对于主量子数为 n 的能级, 简并度为 n^2 . 在这个简并的子空间中, $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$, 其中 $l = 0, 1, \dots, n-1$, $m = -l, -l+1, \dots, l$.

因此, 我们可以找到一组共同的本征函数 ψ_{nlm} , 它们同时是 $\hat{H}$ 、 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数：

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm} \quad (78)$$

$$\hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \quad (79)$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm} \quad (80)$$

若两个厄米算符不对易, 则它们一般不能同时具有确定值. 它们的不确定度满足下一节给出的不确定性关系.

5 力学量平均值与不确定关系

5.1 力学量的平均值

在归一化态 $|\psi\rangle$ 中, 力学量 $\hat{A}$ 的平均值定义为

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) dV. \quad (81)$$

若 $|\psi\rangle$ 是 $\hat{A}$ 的本征态,

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle, \quad (82)$$

则

$$\langle \hat{A} \rangle = a\langle \psi | \psi \rangle = a. \quad (83)$$

这与物理直觉一致：在本征态中测量该力学量，结果确定为本征值。

若将态展开为

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle, \quad (84)$$

其中 $\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$ ，则

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n. \quad (85)$$

$|c_n|^2$ 是测得 a_n 的概率。

5.2 不确定度与海森堡不确定性关系

力学量 $\hat{A}$ 的不确定度定义为

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}. \quad (86)$$

定理 5.1 (海森堡不确定性关系). 对任意两个厄米算符 $\hat{A}, \hat{B}$ ，有

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|. \quad (87)$$

证明. 令

$$\hat{A}_0 = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \quad \hat{B}_0 = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle. \quad (88)$$

则

$$\Delta A^2 = \langle \hat{A}_0^2 \rangle, \quad \Delta B^2 = \langle \hat{B}_0^2 \rangle. \quad (89)$$

由 Schwarz 不等式，

$$\Delta A^2 \Delta B^2 = \|\hat{A}_0 \psi\|^2 \|\hat{B}_0 \psi\|^2 \geq \left| \langle \hat{A}_0 \hat{B}_0 \rangle \right|^2. \quad (90)$$

将 $\hat{A}_0 \hat{B}_0$ 分解为

$$\hat{A}_0 \hat{B}_0 = \frac{1}{2} \{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} + \frac{1}{2} [\hat{A}_0, \hat{B}_0], \quad (91)$$

其中

$$\{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} = \hat{A}_0 \hat{B}_0 + \hat{B}_0 \hat{A}_0, \quad [\hat{A}_0, \hat{B}_0] = [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (92)$$

第一项的期望值为实数，第二项的期望值为纯虚数，因此

$$\left| \langle \hat{A}_0 \hat{B}_0 \rangle \right|^2 = \left(\frac{1}{2} \langle \{ \hat{A}_0, \hat{B}_0 \} \rangle \right)^2 + \left| \frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2 \geq \left| \frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2. \quad (93)$$

于是

$$\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \left| \frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2. \quad (94)$$

开方即得

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|. \quad (95)$$

□

对于位置和动量,

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar, \quad (96)$$

因此

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (97)$$

这就是海森堡不确定性原理的数学表述.

能量与时间也有类似的不确定性关系:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (98)$$

但要注意, 时间在量子力学中不是算符, 而是参数; 这里的 Δt 是系统状态发生显著变化的特征时间尺度, 而不是时间算符的不确定度.

6 Ehrenfest 定理与经典对应

定理 6.1 (Ehrenfest 定理). 设算符 $\hat{A}$ 不显含时间, 则其平均值随时间的演化为

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle. \quad (99)$$

若 $\hat{A}$ 显含时间, 则还有附加项 $\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle$.

证明. 利用薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, \quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi| = \langle\psi|\hat{H}, \quad (100)$$

有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\right)\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}\left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right) \\ &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle. \end{aligned} \quad (101)$$

□

取 $\hat{A} = \hat{x}$, 利用

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\right] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x, \quad (102)$$

得

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{\langle\hat{p}_x\rangle}{m}. \quad (103)$$

取 $\hat{A} = \hat{p}_x$, 利用

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = [\hat{p}_x, V(\hat{x})] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}, \quad (104)$$

得

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \quad (105)$$

这两式在形式上与经典牛顿方程

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m}, \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad (106)$$

相同. 但要注意, 一般情况下

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \neq \frac{\partial V}{\partial x}(\langle x \rangle), \quad (107)$$

除非势能是线性的. 这一差异正体现了量子力学与经典力学的本质区别.

习题

待续