目　录

第 5 章 希尔伯特空间和算符

> Quantum phenomena do not occur in a Hilbert space, they occur in a laboratory.

1923 年波动力学起源于德布罗意的奇思妙想，但它是在 1926 年在薛定谔工作之后才被人们普遍承认。早在 1924 年海森堡基于哲学思辨后提出了一个繁复得让人发狂的理论，这个理论给出了一系列的奇怪系数。玻恩迅速地识别出海森堡引入的符号乘法就是矩阵乘法。到 1925 年初，Gottingen 学派（包括海森堡、玻恩、乔丹等人）已经奠定了矩阵力学的基础。1925 年 7 月 28 日，海森堡应邀在剑桥做了有关的学术报告。狄拉克听完报告后仔细研读海森堡的文章[1]，发现海森堡工作的核心之处在于坐标和动量的不对易性质。狄拉克基于这种不对易性质发展出一套全新的理论形式。这个理论完全等同于 Gottingen 理论，但狄拉克的理论更具有普适性，也更为优美。1926 年底薛定谔和 1927 年初狄拉克二人独立的证明了矩阵力学和波动力学的等价性，关于矩阵力学和波动力学的争议终于烟消云散了。两种理论体系的统一是基于希尔伯特空间分析，公理化体系最终由希尔伯特和冯纽曼在 1927 年完成。本章内容涉及较多数学证明，我们仅仅给出必要的证明过程，其他的仅给出结论。

1927 年，希尔伯特时年 65 岁，被公认为继彭加莱之后最伟大的数学家。薛定谔 40 岁，正值壮年。狄拉克小朋友年仅 23 岁，正在剑桥读书。在希尔伯特、薛定谔和狄拉克等老中青三代人看来，量子理论到底有什么问题哪？第一，存在两个版本的理论体系，人们必须选择哪个更加好。即便我们从实用主义的角度出发，同时接受波动方程和矩阵力学，认为它们都是描述量子世界的正确理论，但这仍然让人感到不舒服。其次，我们必须将理论所描述的体系局限在空间之中，为了描述超出坐标或动量之外的物理现象，我们必须对这两种理论进行修改扩充，使其适用于更加一般的物理系统。例如费米子自旋、强子同位旋、弱同位旋、和夸克的色空间等都无法用传统的坐标或动量表示，我们只能用抽象的数学来描述这些无法直接“看到”的世界中的物理现象。再次，波动理论还存在一些模糊不清的地方，例如波函数并不是独一无二的，之前我们已经看到坐标空间波函数和动量空间波函数完全等价，这同样让人感到不满意。在这种等价性的背后一定隐藏着未知的数学结构。下面我们介绍一下量子力学的数学形式理论。对于粒子在空间中运动，这种抽象化只不过是就将数学公式重新改写作另一种语言。但新语言的引入使得我们对量子物理的认识发生了革命性的改变。它允许我们将量子理论推广到那些没有经典对应的量子体系的。这里我们并不准备给出严格

1. Heisenberg, Zeits. f. Phys. Vol. 33, p879 (1925).

的证明，只会用数学来帮助我们更好地理解物理。其实唯一的困难是学习新的数学语言，当我们熟悉新语言后，事情就变得非常简单，但学习新语言往往是初期最困难的。

新语言威力的一个范例就是麦克斯韦方程。1864 年 10 月 27 日，麦克斯韦向皇家科学院提交了统一电磁相互作用的论文。麦克斯韦总计用了 283 种符号来写下他著名的方程组，例如

$$\text{磁力}(\alpha,\beta,\gamma)\begin{cases}\dfrac{d\gamma}{dy}-\dfrac{d\beta}{dz}=4\pi p'\\[2mm] \dfrac{d\alpha}{dz}-\dfrac{d\gamma}{dx}=4\pi q'\\[2mm] \dfrac{d\beta}{dx}-\dfrac{d\alpha}{dy}=4\pi r'\end{cases}$$

麦克斯韦写到：“在这些电磁场的公式中，我们已经引入了 20 个变量。在这 20 个变量中，我们发现了 20 个方程。如果我们明确知道所研究问题的边界条件，那么这些方程就可以完全确定这 20 个变量”。如果量子力学期末考试题目是求解关于 20 个变量的 20 个微分方程构成的方程组，你会不会头晕？采用向量和向量分析的方法，我们可以进一步简化麦克斯韦方程

$$\nabla\cdot\vec{B}=0,\quad \nabla\cdot\vec{E}=\frac{\rho}{\epsilon_0},\quad \nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t},\quad c^2\nabla\times\vec{B}=\frac{j}{\epsilon_0}+\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}, \tag{5.0.1}$$

它们只用到 59 个符号，而且得到了真空中电磁场的传播方程

$$\left(\frac{\partial^2}{c^2\partial^2 t}-\Delta\right)\vec{E}=0. \tag{5.0.2}$$

当考虑电磁场的相对论协变性时，麦克斯韦方程组可以简化为

$$\partial_\mu F^{\mu\nu}=j^\nu, \tag{5.0.3}$$

只用到了 8 个符号。虽然上面这个公式在计算天线辐射时没有什么用处，我们还是要回到 59 个符号的方程，但这又一次证明了物理学第零定律：“公式越短，物理越深邃”。所以我们写文章时一定要通过各种定义式将公式变短, :)，正如上边公式中

$$\epsilon_0=c=1,\ A_\mu=(\varphi,\vec{A}),\ F^{\mu\nu}=\partial^\mu A^\nu-\partial^\nu A^\mu,\ j_\mu=(\rho,\vec{j}). \tag{5.0.4}$$

5.1 希尔伯特空间

考虑两个波函数和他们的傅里叶变换，Plancherel 定理告诉我们下面两个积分是等价的

$$\int\psi_1^*(\vec{r},t)\psi_2(\vec{r},t)d^3r=\int\varphi_1^*(\vec{p},t)\varphi_2(\vec{p},t)d^3p. \tag{5.1.1}$$

在希尔伯特等数学家眼中,"这个积分定义了这两个波函数的标量内积"。希尔伯特等数学家将函数看做向量空间中是矢量或一点，并且使用几何语言来解决分析问题。在通常的几何学中，一个矢量可以用给定参考系中的一组坐标值表示，但是长度和角度等标量积与具体的坐标系无关。同一个矢量可以用许多或无穷个坐标系来表示。下面我们首先回顾一下线性代数中的向量空间。

5.1.1 有限维的复向量空间——厄米空间

简单起见，我们考虑二维空间。选取基矢

$$\vec{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \vec{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{5.1.2}$$

矢量可以表示为

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \tag{5.1.3}$$

共轭矢量为

$$\bar{u} = \begin{pmatrix} u_1^* & u_2^* \end{pmatrix}. \tag{5.1.4}$$

厄米标量内积为

$$\langle v \,| u \rangle = v_1^* u_1 + v_2^* u_2. \tag{5.1.5}$$

在此空间中我们定义矩阵的厄米共轭为

$$M_{ij}^{\dagger} = \left(M_{ji}\right)^*. \tag{5.1.6}$$

如果一个矩阵等于它的厄米共轭，$M^{\dagger} = M$, 我们叫这个矩阵是厄米矩阵。厄米矩阵有一个非常好的性质，它的本征值是实数，其归一化的本征向量构成了厄米空间的正交归一的基矢。

5.1.2 厄米和简谐振子本征方程

我们之前求解过简谐振子势的微分方程，得到了厄米多项式——是查理斯. 厄米（Charles Hermite）在 1860 年得到的。厄米定义了两个复函数 f 和 g 的厄米标量积（Hermitian scalar product）

$$(g, f) = \int g^*(x) f(x) dx, \tag{5.1.7}$$

此内积对于 f 函数是线性的，而对于 g 函数是反线性的，所以具有厄米对称性

$$(g, f) = (f, k)^*. \tag{5.1.8}$$

这也使得我们可以定义 f 函数的模（norm）

$$\|f\|^2 = \int \left|f(x)\right|^2 dx. \tag{5.1.9}$$

数学形式上，这和我们上面讨论的有限维空间的情况完全相同，但它的收敛性或者拓扑性是不同的。

厄米研究我们遇到的量子简谐振子势的本征值问题

$$\hat{h}\varphi_n(x)\left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right)\varphi_n(x) = \varepsilon_n(x), \tag{5.1.10}$$

并得到了所有平方可积解 $\{\varphi_n(x), \varepsilon_n\}$，

$$\varphi_n(x) = \gamma_n e^{x^2/2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2}, \quad \varepsilon_n = 2n+1, \quad n = 0, 1, 3, \cdots \tag{5.1.11}$$

这些函数可以归一化（$\|\varphi\| = 0$），归一化因子

$$\gamma_n = \pi^{-1/4}2^{-n/2}(n!)^{-1/2}. \tag{5.1.12}$$

而且可以验证，厄米函数是正交的，它们组成一个正交归一的函数集。

厄米发现了一个非常重要的性质：所有平方可积函数都可以用厄米函数集合展开，

$$\forall f \in \mathcal{L}^2(R), \quad f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n\varphi_n(x), \quad C_n = \langle\varphi_n|f\rangle. \tag{5.1.13}$$

换言之，厄米函数集合构成了向量空间 $\mathcal{L}^2(R)$ 的希尔伯特基矢。毫无疑问，这是非常非常重要的发现。取厄米函数为基时，函数 $f(x)$ 完全由其展开系数独一无二地确定

$$f(x) \longleftrightarrow \{C_n\}. \tag{5.1.14}$$

考虑解析几何中的向量，一旦选取基矢后，我们就可以“忘掉”基矢，只需要和向量在各基矢方向上的投影打交道了。与此类似，在量子力学中讨论平方可积的波函数时，我们也可以忘掉厄米函数构成的希尔伯特基矢，只关心波函数在厄米函数基矢上的展开系数。例如两个平方可积函数 $f(x)$ 和 $g(x)$，设其展开行为是

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n\varphi_n(x) \quad , \quad g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n\varphi_n(x). \tag{5.1.15}$$

$f(x)$ 和 $g(x)$ 的内积为

$$(g, f) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n^* C_n. \tag{5.1.16}$$

令 $g = f$ 我们就得到了 $f(x)$ 模方为

$$\|f\|^2 = (f, f) = \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2. \tag{5.1.17}$$

$\hat{h}$ 算符作用在 $f(x)$ 上得

$$\hat{h}f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \hat{h}\varphi_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varepsilon_n \varphi_n(x), \tag{5.1.18}$$

“能量”平均值为

$$(f, \hat{h}f) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n |C_n|^2. \tag{5.1.19}$$

5.1.3 希尔伯特空间

我们现在研究量子力学涉及的平方可积函数。如果一个实数变量的复函数满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left|f(x)\right|^2 dx < \infty, \tag{5.1.20}$$

我们就称这个函数是平方可积的。数学上将这些平方可积函数的集合称作为 $\mathcal{L}^2(R)$。这个集合中元素之间可以定义加法“+”，同时也可以定义一个元素和一个复数的数乘，这些操作之间满足分配律，此时称这些平方可积函数的集合构成了一个复向量空间。可以验证任何平方可积的线性组合仍然是平方可积的。我们可以将上述的一维实变量扩展到三维实变量，得到的复向量空间记作 $\mathcal{L}^2(R^3)$。

任取 $\mathcal{L}^2(R)$ 上的函数 $f(x)$ 和 $g(x)$，则它们的任何一个线性组合 $G(x) = af(x) + bg(x)$ 也是平方可积的。证明如下：

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{+\infty} |G(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |af(x) + bg(x)|^2 dx \\
= \;& |a|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx + |b|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx + a^* b \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) g(x) dx + ab^* \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) g^*(x) dx \\
\leq \;& |a|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx + |b|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx + 2|ab| \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx} \\
< \;& \infty,
\end{aligned} \tag{5.1.21}$$

其中我们用到 Cauchy-Schwarz 不等式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) g(x) dx \leq \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx}. \tag{5.1.22}$$

下面我们证明 Schwarz 不等式

$$(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \geq |(\psi_1, \psi_2)|^2. \tag{5.1.23}$$

证明：对任一波函数 ψ，有 $(\psi, \psi) \geq 0$，其中等号仅在 $\psi = 0$ 时成立。令 ψ_1 和 ψ_2 也是平方可积函数，$\psi = \psi_1 + \lambda\psi_2$，其中 λ 为任意参量。故而，

$$(\psi, \psi) = (\psi_1, \psi_1) + |\lambda|^2 (\psi_2, \psi_2) + \lambda(\psi_1, \psi_2) + \lambda^*(\psi_2, \psi_1) \geq 0. \tag{5.1.24}$$

取 $\lambda=-(\psi_2,\psi_1)/(\psi_2,\psi_2)$，则有

$$\begin{aligned}(\psi,\psi) &= (\psi_1,\psi_1)-\frac{(\psi_2,\psi_1)(\psi_1,\psi_2)}{(\psi_2,\psi_2)}-\frac{(\psi_2,\psi_1)^*(\psi_2,\psi_1)}{(\psi_2,\psi_2)}+\frac{|(\psi_2,\psi_1)|^2}{(\psi_2,\psi_2)^2}(\psi_2,\psi_2)\\ &= (\psi_1,\psi_1)-\frac{|(\psi_2,\psi_1)|^2}{(\psi_2,\psi_2)}\geq 0,\end{aligned}\tag{5.1.25}$$

从而可得

$$(\psi_1,\psi_1)\geq\frac{|(\psi_2,\psi_1)|^2}{(\psi_2,\psi_2)}.\tag{5.1.26}$$

——————— 得证 ♠

Schwarz 不等式类似于我们熟悉的矢量关系

$$\vec{A}^{\,2}\vec{B}^{\,2}\geq\left(\vec{A}\cdot\vec{B}\right)^2,\ 即\ \vec{A}^{\,2}\geq\left(\vec{A}\cdot\frac{\vec{B}}{|\vec{B}|}\right)^2,\tag{5.1.27}$$

也即 $\vec{A}$ 的长度大于或等于它在任意方向 $\frac{\vec{B}}{|\vec{B}|}$ 上的投影。

平方可积函数构成了一个希尔伯特空间——具有复向量空间的三个性质（正定内积，线性和数乘）。这个空间是无穷维的，我们这里先不详细讨论有限和无限维的区别，感兴趣的同学可自行学习，我们只需记住，无限维向量空间的代数规则和有限维向量空间中一样就可以了。

量子力学的第一条假设:“体系的量子状态可用适合的希尔伯特空间中的矢量（简称为态矢量）描述”。态矢量中包含了体系全部的物理信息，并不局限于坐标和动量。对于三维空间中运动的粒子，希尔伯特空间是三个实数变量 (x,y,z) 数域上的平方可积函数构成的向量空间，通常即作为 $\mathcal{L}(R^3)$。

将波函数视作为希尔伯特向量空间中矢量后，我们可以得到如下的几何性质:

$$\psi=\sum_{i=1}^{N}a_i\phi_i,\quad a_i=\frac{(\phi_j,\psi)}{\phi_j,\phi_j},\tag{5.1.28}$$

从而

$$\psi=\sum_j\frac{(\phi_j,\psi)}{\phi_j,\phi_j}\phi_j.\tag{5.1.29}$$

矢量内积为

$$(\psi,\psi')=\sum_{ij}\frac{(\phi_j,\psi)^*(\phi_i,\psi')}{(\phi_j,\phi_j)(\phi_i,\phi_i)}(\phi_j,\phi_i)=\sum_i\frac{(\phi_i,\psi)^*(\phi_i,\psi')}{(\phi_i,\phi_i)}.\tag{5.1.30}$$

5.1.4 狄拉克符号

满足薛定谔方程的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 对应于希尔伯特空间 $\mathcal{L}(R^3)$ 中一个矢量。从平面几何中我们学到，矢量之间的方位关系不依赖于具体的坐标系选取。我们已经知道，坐标空间波函数和动量空间波函数是完全等价的，这相当于选取了不同的基矢或不同的表象。所以，将波函数视作为希尔伯特空间中矢量后，我们应该可以进一步抽象化，采用希尔伯特空间中的不依赖于具体表象的态矢量 $\psi(t)$ 来描述物理体系的量子状态。狄拉克引入了符号 $|\cdots\rangle$ 来表示抽象的态矢量

$$\begin{aligned}
\text{Ket 矢（右矢）} &: \left|\psi(t)\right\rangle &&\Longrightarrow \quad \text{希尔伯特空间 } \mathcal{H} \text{ 中的元素,}\\
\text{Bra 矢（左矢）} &: \left\langle\psi(t)\right| &&\Longrightarrow \quad \text{希尔伯特空间的对偶空间 } \mathcal{H}_d \text{ 中的元素,}\\
\text{内积} &: \langle\phi\left|\psi\right\rangle \equiv (\phi,\psi). &&
\end{aligned} \tag{5.1.31}$$

左矢和右矢之间的内积操作，可以形象的理解为："左矢吃掉一个右矢，吐出一个复数来"。左矢和右矢具有如下属性：

1. 每一个右矢都存在一个单独的左矢，反之亦然，同时满足如下的数乘关系

$$\begin{aligned}
\left|\psi\right\rangle^* &= \left\langle\psi\right| & \left(\alpha\left|\psi\right\rangle\right)^* &= \alpha^*\left\langle\psi\right|\\
\left|\alpha\psi\right\rangle &= \alpha\left|\psi\right\rangle & \left\langle\alpha\psi\right| &= \alpha^*\left\langle\psi\right|.
\end{aligned} \tag{5.1.32}$$

2. 标积性质：

$$\begin{aligned}
\text{复共轭：}\quad & \langle\phi\left|\psi\right\rangle^* = \langle\psi\left|\phi\right\rangle\\
\text{线性：}\quad & \langle\phi\left|a_1\psi_1 + a_2\psi_2\right\rangle = a_1\langle\phi\left|\psi_1\right\rangle + a_2\langle\phi\left|\psi_2\right\rangle\\
\text{反线性：}\quad & \langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2\left|\psi\right\rangle = a_1^*\langle\phi_1\left|\psi\right\rangle + a_2^*\langle\phi_2\left|\psi\right\rangle
\end{aligned} \tag{5.1.33}$$

3. Schwarz 不等式

$$|\langle\psi\left|\phi\right\rangle|^2 \le \langle\psi\left|\psi\right\rangle\langle\phi\left|\phi\right\rangle; \tag{5.1.34}$$

4. 三角不等式

$$\sqrt{\langle\psi+\phi\left|\psi+\phi\right\rangle} \le \sqrt{\langle\psi\left|\psi\right\rangle} + \sqrt{\langle\phi\left|\phi\right\rangle} \tag{5.1.35}$$

5. 正交归一

$$\begin{aligned}
\text{正交：}\quad & \langle\psi\left|\phi\right\rangle = 0\\
\text{归一：}\quad & \langle\psi\left|\psi\right\rangle = \langle\phi\left|\phi\right\rangle = 1
\end{aligned} \tag{5.1.36}$$

6. 禁止的物理量：
   - 如果 $\left|\phi\right\rangle$ 和 $\left|\phi\right\rangle$ 同属于一个希尔伯特空间，则 $\left|\psi\right\rangle\left|\phi\right\rangle$ 和 $\left\langle\phi\right|\left\langle\psi\right|$ 是禁止的；
   - 如果属于不同的希尔伯特空间，则可通过直乘构造更大的希尔伯特空间。

狄拉克符号总结：

狄拉克符号	波函数
$\|\psi\rangle$	$\psi(\mathbf{r})$
$\|\psi(t)\rangle$	$\psi(\mathbf{r},t)$
$\langle\psi_2\|\psi_1\rangle$	$\int\psi_2^*(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r})d^3r$
$\\|\psi\\|^2=\langle\psi\|\psi\rangle$	$\int\|\psi(\mathbf{r})\|^2d^3r$
$\left\langle\psi_2\middle\|\hat{A}\middle\|\psi_1\right\rangle$	$\int\psi_2^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi_1(\mathbf{r})d^3r$
$\langle a\rangle=\left\langle\psi\middle\|\hat{A}\middle\|\psi\right\rangle$	$\int\psi^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi(\mathbf{r})d^3r.$

5.1.5 线性空间基矢的特性

一个矢量空间 V 的维数 d_V 定义为该空间中最大的独立矢量的个数。希尔伯特空间是正定规范的复数矢量空间，其维度为无穷大。它的基矢应该满足两个基本要求：

1. 独立性（independence）
   如果找不到一组矢量 $\{\psi_1,\psi_2,\cdots\}$ 的非平庸线性组合构成零矢量，那么我们就称这组矢量为独立的。换言之，一组独立矢量集合中的任意一个矢量都无法写作其他矢量的线性组合。
2. 完备性（completeness）
   如果任意一个矢量都可以写作一组矢量 $\{\psi_i\}$ 的线性组合，
   $$\psi=a_1\psi_1+a_2\psi_2+\cdots+a_n\psi_n, \tag{5.1.37}$$
   那么就成这组矢量是完备的。注意：一组完备矢量集合中各矢量不一定是正交的，但我们总可以找到一个子集满足正交性。

除此之外，这组基矢也应该是物理可测的，或者是物理可测态矢量的线性叠加。我们在下面我们分别讨论何种算符的本征函数可以满足上述要求，特别是如何处理“无穷维”空间的基矢。

1. 独立性：厄米算符的本征函数

我们已经定义了厄米算符，要求厄米算符的本征值是实数（物理可观测量）。下面我们证明和厄米算符相关的两个定理。

定理：厄米算符的本征值是实数，且相应不同本征值的本征函数是正交的（内积为零），即

$$(u_n, u_m) = \langle u_n | u_m \rangle = 0. \tag{5.1.38}$$

证明：
（1）本征值为实数上面已经证明过。
（2）令 u_m 和 u_n 为算符 $\hat{A}$ 的两个不同本征值 A_m 和 A_n 所对应的本征函数，

$$\hat{A}u_n = A_n u_m \quad , \quad \hat{A}u_m = A_m u_m. \tag{5.1.39}$$

所以

$$\begin{aligned} &(u_m, \hat{A}u_n) = A_n (u_m, u_n), \\ &(u_m, \hat{A}u_n) = (\hat{A}u_m, u_n) = (A_m u_m, u_n) = A_m^* (u_m, u_n) \xlongequal[\text{实数}]{A_m\text{为}} A_m (u_m, u_n). \end{aligned} \tag{5.1.40}$$

两式相减得

$$(A_n - A_m)(u_m, u_n) = 0. \tag{5.1.41}$$

因为 $A_m \neq A_n$，所以 $(u_m, u_n) = 0$，即两者正交。

——————— 得证 ♠

这说明厄米算符的本征函数之间彼此正交，满足线性矢量空间的基矢之间的独立性。更重要的是，我们将任意态矢量（波函数）按照厄米算符本征函数展开时，所得到的结果是惟一的。

2. 无穷维线性空间的基矢的完备性

在本节中，我们证明两个在量子物理中极其重要的和具有普适性的两个定理，是量子力学的基础。

定义：令 $\hat{H}$ 是一个厄米算符。如果对于任意态 $|\psi\rangle$，$\dfrac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ 总是大于某一个固定的常数 c，就称 $\hat{H}$ 是有下限的。
定理：设 $\hat{H}$ 是有下限的厄米算符，令 $|a\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的本征态，

$$\hat{H}|a\rangle = E_a|a\rangle, \quad a = 0, 1, 2, \cdots,$$

并且 $E_0 \le E_1 \le E_2 \le \cdots$，则有

1. 总可以取 $\langle a | b\rangle = \delta_{ab}$；
2. $\dfrac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ 的最小值为
   (i) E_0，假如 $|\psi\rangle$ 为任意态；
   (ii) E_1，假如 $ket\psi$ 为满足 $\langle 0 | \psi\rangle = 0$ 的任意态；
   (iii) E_n，假如 $|\psi\rangle$ 为满足 $\langle 0 | \psi\rangle = \langle 1 | \psi\rangle = \cdots = \langle n-1 | \psi\rangle = 0$ 的任意态。

下面我们证明这个定理。首先，因为 $\hat{H}$ 是厄米算符，所以第一条显然成立。令

$$E \equiv \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

则有

$$\begin{aligned}
\delta E &= \frac{\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} + \frac{\langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2}\left[\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle\right] \\
&= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \left(\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle\right)^*\right] - \frac{E}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\langle\delta\psi|\psi\rangle + \left(\langle\delta\psi|\psi\rangle\right)^*\right] \\
&= \frac{2\Re\left(\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle\right)}{\langle\psi|\psi\rangle} - \frac{E}{\langle\psi|\psi\rangle}2\Re\left(\langle\delta\psi|\psi\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}2\Re\left[\langle\delta\psi|\hat{H}-E|\psi\rangle\right]
\end{aligned} \tag{5.1.42}$$

因为 $\delta\psi$ 是任意的，所以 $(\hat{H}-E)|\psi\rangle$ 一定是希尔伯特空间中的零矢量，因为只有零矢量才和所有矢量正交。故而，

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \tag{5.1.43}$$

即 E 和 $|\psi\rangle$ 分别为 $\hat{H}$ 的本征值和本征矢。又因为最小本征值为 E_0，所以就证明了 $2(i)$.

为了证明 $2(ii)$ 和 $2(iii)$，令我们讨论的空间的基矢组为 v_0，v_1，$\cdots$。取这些基矢互为正交，并令 $v_0 = |0\rangle$。先考虑由 $\{v_i\}$，$i \geq 1$ 所张成的子空间，所有与 $|0\rangle$ 正交的态矢都属于这个子空间，因为对所有 v_i $(i \geq 1)$，$\hat{H}$ 都满足

$$\langle v_0|\hat{H}|v_i\rangle = E_0\langle v_0|v_i\rangle = 0. \tag{5.1.44}$$

所以，$\hat{H}v_i$ 也属于 $\{v_i\}$ $i \geq 1$ 这个子空间。仿照 $2(i)$ 证明过程，我们就得到 E_1 是其中的最小值。依此类推，可证 $2(iii)$。

上述定理是近似方法中的变分法的理论基础。在量子物理中，可解析求解的量子系统是非常稀少的，通常的物理问题都是无法解析求解的。这要求我们利用各种已知的量子系统的本征函数，在合理的假设下，采用已知的波函数来近似求解所研究的物理系统。变分法常常被用于近似求解一个量子体系的基态，它对于求解激发态并不是很有用。通常变分法被用于研究强关联物理系统，例如分数霍尔效应。它的理论基础就是

通常我们猜测一个系统的波函数，称之为试探波函数。根据物理图像，这个波函数要依赖于待求解物理体系的不同独立变量或参数。我们可以求解体系哈密顿算符在这个试探波函数中的平均值。通过变化独立变量或参数的数值，我们可以找到此平局值的最小值。根据上述定理，这个平均值要大于或等于量子体系的真实基态能量，从而我

Theorem 5.1

物理体系的哈密顿量在任一合理的试探波函数中的平均值必然大于或等于体系的真实基态能量。

们可以估算体系基态能量的大小。毋庸多言，独立变量的选取直接影响到变分法是否工作。变分法近似的优劣是依赖于试探波函数的选取，即我们是否选取好的试探波函数和参数集合。如果我们猜测的试探波函数和基态波函数非常接近，那么调节参数 α_i 得到的能量最小值就会接近真实的基态能。一个好的物理学家可以通过多年经验和物理直觉来选取合适的试探波函数形式和参量。在后面（第 X 章）我们会举例说明变分法的应用。

下面我们首先给出完备性的定义，之后应用上述定理证明厄米算符的本征函数构成一组完备的希尔伯特基矢。此性质基于 Frederic Riesz 的 spectral theorem。

定义：一个态矢量集合 $\{|a\rangle\}$ 被称作为完备的，是指对任一态 $|\psi\rangle$ 存在一组常数 c_a，若令

$$|R_m\rangle \equiv |\psi\rangle - \sum_{a=0}^{m} c_a |a\rangle,$$

则有

$$\lim_{m\to\infty} \langle R_m|R_m\rangle = 0, \qquad \text{即} \qquad \sum_{a=0}^{m} c_a|a\rangle \xrightarrow[\text{收敛于}]{m\to\infty} |\psi\rangle.$$

如果一组态矢量集合满足上式，那么我们就可以将无限维的希尔伯特空间视作为有限维希尔伯特空间，从而可用处理有限维空间的数学方法来研究无限维空间。

定理：如果一个厄米算符 $\hat{A}$ 有下限而无上届，那么它的本征函数集合 $\{|a\rangle\}$ 是完备的。

证明：

我们首先考虑有限维的情形。令 $c_a = \langle a|\psi\rangle$ 且设有限维空间的维度为 d_V，则 $|\psi\rangle = \sum_{a=0}^{d_V-1} c_a|a\rangle$。当 $m \geq d_V$ 时，

$$|R_m\rangle = |\psi\rangle - \sum_{a=0}^{d_V-1} |a\rangle = 0.$$

下面我们讨论无限维的情况。因为厄米算符 $\hat{H}$ 有下限，所以我们通过如下平移

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{H} + \text{常数}$$

总可以使得 $E_0 \geq 0$，即

$$0 \leq E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq] \cdots \leq E_m \leq E_{m+1} \leq \cdots. \tag{5.1.45}$$

因为 $\hat{H}$ 无上届，所以当 $m\to\infty$ 时 $E_m\to\infty$。考虑

$$|R_m\rangle = |\psi\rangle - \sum_{a=0}^{m} c_a|a\rangle \tag{5.1.46}$$

且 $|R_m\rangle$ 满足 $\langle a\,|R_m\rangle = 0$，$(a \le m)$。由前述的定理可知

$$\frac{\left\langle R_m\middle|\hat{H}\middle|R_m\right\rangle}{\langle R_m\,|R_m\rangle} \ge E_{m+1} \ge E_m \ge 0, \tag{5.1.47}$$

从而有

$$\langle R_m\,|R_m\rangle \le \frac{\left\langle R_m\middle|\hat{H}\middle|R_m\right\rangle}{E_m}. \tag{5.1.48}$$

上面不等式右方的分子中的平均值为

$$\left\langle R_m\middle|\hat{H}\middle|R_m\right\rangle = \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle - \sum_{a=0}^{m} c_a^* \left\langle a\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle - \sum_{b=0}^{m} c_b \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|b\right\rangle + \sum_{a,b=0}^{m} c_a^* c_b \left\langle a\middle|\hat{H}\middle|b\right\rangle. \tag{5.1.49}$$

因为 $\left|\psi\right\rangle = |R_m\rangle + \sum_{a=0}^{m} c_a\,|a\rangle$，所有

$$\begin{aligned}
\left\langle a\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle &= E_a\langle a\,|\psi\rangle = E_a\Big(\underbrace{\langle a\,|R_m\rangle}_{=0} + \sum_{i=0}^{m} c_i\,\langle a\,|i\rangle\Big) = c_a E_a, \\
\left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|b\right\rangle &= c_b^* E_b,
\end{aligned} \tag{5.1.50}$$

从而可得

$$\begin{aligned}
\left\langle R_m\middle|\hat{H}\middle|R_m\right\rangle &= \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle - \sum_{a=0}^{m} c_a^* c_a E_a - \sum_{b=0}^{m} c_b c_b^* E_b + \sum_{a,b} c_a^* c_b E_b \delta_{ab} \\
&= \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle - \sum_{a=0}^{m} c_a^* c_a E_a - \sum_{b=0}^{m} c_b c_b^* E_b + \sum_{a} c_a^* c_a E_a \\
&= \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle - \sum_{b=0}^{m} c_b^* c_b E_b \\
&\le \left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle.
\end{aligned} \tag{5.1.51}$$

上式右方是和 m 无关的常量。综合不等式5.1.48和5.1.51可得

$$\langle R_m\,|R_m\rangle \le \frac{\left\langle R_m\middle|\hat{H}\middle|R_m\right\rangle}{E_m} \le \frac{\left\langle \psi\middle|\hat{H}\middle|\psi\right\rangle}{E_m} \xrightarrow{m\to\infty} 0. \tag{5.1.52}$$

又因为 $\langle R_m\,|R_m\rangle \ge 0$，故而

$$\lim_{m\to\infty} \langle R_m\,|R_m\rangle = 0. \tag{5.1.53}$$

得证 ♠

我们所熟悉的简谐振子势的哈密顿算符就满足这个条件。

5.2 量子测量

前面已经讨论过：在对量子体系进行一次测量之后，我们会得到一个测量值和与此测量值相应的概率，具体测量值和概率取决于量子体系的初始状态以及测量操作。如果在首次测量之后，我们迅速地重复相同的测量操作，那么我们将会得到和首次测量完全相同的测量值，而且概率为 1。这是物理学自洽性的必然要求，到目前为止我们尚未发现任何实验现象违背上述的原则。物理学最重要的能力是预测和检验。在一个物理体系没有受到任何外界干扰的情况下，在非常短的时间内（此时物理体系没有充分的时间进行演化）对此物理系统进行多次全同测量操作，如果我们得到不同的测量值，那就意味着物理学规律是完全不可检验的。综上所述，测量实质上是一个制备过程，测量将物理体系初态变为和测量相关的某个状态，而且在这个新状态中测量值 A 是精确的，没有统计涨落。下面我们看一下这个物理体系的新状态和测量算符 $\hat{A}$ 之间的关系。

对有一定概率分布（围绕最大概然测量值）的状态，进行一次测量，其偏差大小可由一"涨落"来定义，即由方均根来定义

$$\sqrt{(\psi,(\hat{A}-\overline{\hat{A}})^2\psi)}=\sqrt{(\psi,(\hat{A}^2-\overline{\hat{A}}^2)\psi)}. \tag{5.2.1}$$

要是"涨落"为零，即测量值只取确定值，则要求

$$\Delta A=\sqrt{(\psi,\Delta\hat{A}^2\psi)}=\sqrt{\left((\hat{A}-\overline{A})\psi,(\hat{A}-\overline{A})\psi\right)}=\sqrt{\int\left|(\hat{A}-\overline{\hat{A}})\psi\right|^2dx}=0. \tag{5.2.2}$$

所以我们得到如下方程

$$(\hat{A}-\overline{\hat{A}})\psi=0. \tag{5.2.3}$$

令这一特殊状态为 u_n，则有

$$\hat{A}u_n=A_nu_n, \tag{5.2.4}$$

我们称上述方程为算符 $\hat{A}$ 的本征方程。

显然，当且仅当物理体系处于算符 $\hat{A}$ 的本征态所描述的状态时，测量 $\hat{A}$ 所得的测量值才是确定的（几率为 1），即为相应的本征值（这时测量"涨落"为零）。大量的实验现象告诉我们：对一个物理体系进行测量操作，不论物理体系之前处于何种状态，测量值必定是算符 $\hat{A}$ 的本征值之一，记作 A_n，测量后体系将处于与 A_n 相应的算符 $\hat{A}$ 的本征态 u_n————这是量子力学的测量假设。

下面我们总结一下量子力学中基本假设。不同的书有不同的定义，我们这里归纳为 3 个假设（我们先不讨论全同性假设）。

第一假设（态叠加原理）：
每一个物理系统都具有一个适合的希尔伯特空间 $\mathcal{H}$。在每一时刻，物理体系的状态都完全由一个 $\mathcal{H}$ 中归一化的态矢量 $\left|\psi(t)\right\rangle$ 描述。

每个态矢量的绝对相位不可测，但物理体系不同状态之间的相对相位不是任意的，由初始条件给定，否则会破坏态叠加原理。例如，如果假设体系每个状态都具有任意的相位，

$$\left|\psi_1'\right\rangle = e^{i\delta_1}\left|\psi_1\right\rangle \quad , \quad \left|\psi_2'\right\rangle = e^{i\delta_2}\left|\psi_2\right\rangle, \tag{5.2.5}$$

那么 ψ_1 和 ψ_2 的叠加将违背态叠加原理

$$c_1\left|\psi_1'\right\rangle + c_2\left|\psi_2'\right\rangle \neq c_1\left|\psi_1\right\rangle + c_2\left|\psi_2\right\rangle. \tag{5.2.6}$$

第二假设（测量假定）：
（1）每一个可观测物理量 A 都对应于作用在物理体系的希尔伯特空间 $\mathcal{H}$ 上的线性厄米算符 $\hat{A}$，换言之，算符 $\hat{A}$ 表示物理量 A 的可观测量。
（2）设 $\left|\psi\right\rangle$ 为测量前物理体系状态，测量物理量 A，无论测量前 $\left|\psi\right\rangle$ 为何，测量后得到的结果一定是 $\hat{A}$ 的某个本征值 a_α。这通常也被称作为量子化原理。
（3）设 $\hat{A}$ 的本征方程为 $\hat{A}\phi_\alpha = a_\alpha\phi_\alpha$，测量后得到 a_α 的概率为 $\left|\left\langle\phi_\alpha\right|\psi\rangle\right|^2$。这通常被称作为"spectral decomposition principle"。
（4）测量后体系处于 ϕ_α 态，即

$$\left|\psi\right\rangle \xRightarrow{\hat{A}} \left|\phi_\alpha\right\rangle. \tag{5.2.7}$$

测量操作对物理体系造成改变，这通常被称作为"波包塌缩"(reduction of wave packet)。

第三假设（时间演化）：
设 $\left|\psi\right\rangle$ 是物理体系在 t 时刻的状态函数。当没有任何干扰时，物理体系的时间演化行为遵从薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi\right\rangle = \hat{H}\left|\psi\right\rangle. \tag{5.2.8}$$

我们注意到量子力学中有两种与时间相关却截然不同的过程：第一种是物理体系在没有干扰情况下的演化过程，这是完全决定性的。无论 $\hat{H}$ 是否随时间变化，在给定某时刻 t_f 的波函数 $\left|\psi(t_f)\right\rangle$ 和哈密顿量 $\hat{H}(t_f)$，以及另一时刻 t_i 的哈密顿量 $\hat{t}_i$，我们可以求解一阶微分方程得到 $\psi(t_i)$。这既包括预测未来波函数，也包括逆推过去的波

函数。第二种就是不可逆的测量过程。通常情况下，测量操作会对物理体系造成不可预测的干扰。当然了，波函数就是所测物理量的本征函数的情况下测量前后波函数不变。在一个理论体系中同时存在这两种截然不同的时间演化过程是让人困惑的，这也是今天仍然困扰物理学家的难题。

5.3 多个物理量测量

之前我们已经讨论过如果在某个态函数（$|\psi\rangle$）中测量力学量 $\hat{A}$ 得到完全没有涨落的测量值 a，就意味着 $|\psi\rangle$ 是 $\hat{A}$ 的本征函数并满足本征方程

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle. \tag{5.3.1}$$

当两个算符对易时，我们可以同时测定两个物理量。下面我们讨论一下两对易算符的共同本征函数组。

定理 1：如果两个力学量算符相应的算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 有一组正交、归一、完备的共同本征函数组，那么这两个算符一定是对易的。

证明：设 $\{V_{nm}^{(t)}\}$ 为 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 算符的共同本征函数，

$$\hat{A}V_{nm}^{(t)} = A_n V_{nm}^{(t)} \quad , \quad \hat{B}V_{nm}^{(t)} = B_m V_{nm}^{(t)}, \tag{5.3.2}$$

其中 n, m 分别为 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 本征值的指标，而上标 (t) 则表示可能存在的简并。因为厄米算符的本征函数张开一个正交归一完备的向量空间，所以我们可以将任意波函数 ψ 展开为 $V_{nm}^{(t)}$ 的线性组合

$$\psi = \sum_{n,m,t} C_{nm}^{(t)} V_{nm}^{(t)}. \tag{5.3.3}$$

将 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 算符对易子作用在 ψ 上得

$$[\hat{A},\hat{B}]\psi = \sum_{n,m,t} C_{nm}^{(t)}[\hat{A},\hat{B}]V_{nm}^{(t)} = \sum_{n,m,t} C_{n,m}^{(t)}(A_n B_m - B_m A_n)V_{nm}^{(t)} = 0. \tag{5.3.4}$$

因为 ψ 是任意的，所以 $[\hat{A},\hat{B}] = 0$。

——————— 定理 1 得证 ♠

定理 2：如果两个力学量算符相应的算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易，那么它们有一组正交归一、完备的共同本征函数组。

证明：设 $\{\phi_n^{(s)}\}$ 是算符 $\hat{A}$ 的本征函数组，

$$\hat{A}\phi_n^{(s)} = A_n \phi_n^{(s)}, \tag{5.3.5}$$

其中 s 标记可能存在的简并。下面我们分别讨论不简并和简并两种情况。

（1）$s=1$: $\{\phi_n\}$ 不存在简并，

因为

$$\hat{A}\hat{B}\phi_n \xlongequal[\text{对易}]{\hat{A}\hat{B}} \hat{B}\hat{A}\phi_n = A_n\hat{B}\phi_n, \tag{5.3.6}$$

所以 $\hat{B}\phi_n$ 也是 $\hat{A}$ 算符的本征值 A_n 相应的本征函数，与 ϕ_n 之间仅相差一个常数。记此常数为 B_n，则有

$$\hat{B}\phi_n = B_n\phi_n. \tag{5.3.7}$$

这就意味着，$\{\phi_n\}$ 是算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数组。

（2）$s\neq 1$： $\phi_n^{(s)}$ 存在简并。

设算符 $\hat{B}$ 的本征函数组为 $\{u_m^{(r)}\}$（r 表示可能存在的简并），

$$\hat{B}u_m^{(r)} = b_m u_m^{(r)}. \tag{5.3.8}$$

因为厄米算符 $\hat{B}$ 的本征函数是完备的，所以我们可以将 $\phi_n^{(s)}$ 在 $\{u_m^{(r)}\}$ 基上展开，

$$\phi_n^{(s)} = \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}. \tag{5.3.9}$$

将展开后的波函数代入到算符 $\hat{A}$ 的本征方程

$$\hat{A}\phi_n^{(s)} = A_n\phi_n^{(s)} \tag{5.3.10}$$

中得到

$$\begin{aligned} &\hat{A}\sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} = A_n \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ \xRightarrow{\text{线性算符}}\ &\sum_m \hat{A}\left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right) = \sum_m A_n\left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right). \end{aligned} \tag{5.3.11}$$

因为 $u_m^{(r)}$ 并非是 $\hat{A}$ 的本征函数，所以上式求和号的每一个 m 项并不一定是线性无关的，我们无法直接看出 $\left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right)$ 是 $\hat{A}$ 的本征函数。

下面我们证明上面求和号中每一个 m 项，$\left(\hat{A}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right)$，都是 $\hat{B}$ 算符的相应于本征值 b_m 的本征函数。为此，将算符 $\hat{B}$ 作用在等式（5.3.11）左边得

$$\begin{aligned} \hat{B}\left(\hat{A}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right) \xlongequal[\text{对易}]{\hat{A},\hat{B}} &\ \hat{A}\hat{B}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} = \hat{A} b_m \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ = &\ b_m\left(\hat{A}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right), \end{aligned} \tag{5.3.12}$$

即 $\left(\hat{A}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right)$ 是算符 $\hat{B}$ 的本征值 b_m 所对应的本征函数。将算符 $\hat{B}$ 作用在等式（5.3.11）右边得

$$\hat{B}\left(A_n\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right) = b_m\left(A_n\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right), \tag{5.3.13}$$

即 $\left(A_n \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right)$ 也是算符 $\hat{B}$ 的本征值 b_m 所对应的本征函数。因为厄米函数不同本征值所对应的本征函数彼此正交，所以有

$$\hat{A}\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} = A_n \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}, \tag{5.3.14}$$

即 $\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}$ 是算符 $\hat{A}$ 的本征函数。又因为我们定义 $\{u_m^{(r)}\}$ 是算符 $\hat{B}$ 的本征函数组，所以 $\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}$ 也是算符 $\hat{B}$ 的本征函数。

下面我们验证完备性。任意的波函数 ψ 都可以展开为算符 $\hat{A}$ 的本征函数的线性组合

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_{n,s} d_n^{(s)}\phi_n^{(s)} = \sum_{n,s} d_n^{(s)} \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ &= \sum_{n,s,m} d_n^{(s)}\left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\right),\end{aligned} \tag{5.3.15}$$

即任意波函数都可展开为 $\{\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\}$ 的线性叠加，所以 $\{\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}\}$ 是完备的。

———— 定理 2 得证 ♠

5.3.1 不确定关系的一般形式

1927 年，海森堡提出他著名的测不准原理（即不确定关系）。当狄拉克看到它时轻轻说道:“它是对的，因为我在 1925 年已经证明了它”。下面我们给出测量任何两个物理量需要满足的不确定关系。令 $|\psi\rangle$ 代表物理系统的态函数。考虑可观测物理量 A 和 B，分别用算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 表示，记测量 A 和 B 的平均值为 $\langle\hat{A}\rangle$ 和 $\langle\hat{B}\rangle$，以及相应的统计涨落为 ΔA 和 ΔB。利用 Schwarz 不等式可以得到

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\langle\psi|[\hat{A},\hat{B}]|\psi\rangle\right|. \tag{5.3.16}$$

证明如下：对任意的波函数 ψ 以及算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，定义

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \hat{A}-\overline{A}, \qquad \psi_a = \left(\hat{A}-\overline{A}\right)\psi = \hat{a}\psi, \\ \hat{b} &= \hat{B}-\overline{B}, \qquad \psi_b = \left(\hat{B}-\overline{B}\right)\psi = \hat{b}\psi,\end{aligned} \tag{5.3.17}$$

其中 $\overline{A}$ 和 $\overline{B}$ 分别表示算符 $\hat{A}$ 和算符 $\hat{B}$ 在 ψ 波函数中的平均值。波函数 ψ_a 和 ψ_b 的模方是

$$\begin{aligned}(\psi_a,\psi_a) &= \left(\left(\hat{A}-\overline{A}\right)\psi, \left(\hat{A}-\overline{A}\right)\psi\right) \xlongequal{\hat{A}\text{厄米性}} \left(\psi, \left(\hat{A}-\overline{A}\right)\left(\hat{A}-\overline{A}\right)\psi\right) \\ &= \left(\psi, \left(\hat{A}-\overline{A}\right)^2\psi\right) = \left(\Delta\hat{A}\right)^2,\end{aligned} \tag{5.3.18}$$

$$(\psi_b,\psi_b) = \left(\psi, \left(\hat{B}-\overline{B}\right)^2\psi\right) = \left(\Delta\hat{B}\right)^2. \tag{5.3.19}$$

由 Schwarz 不等式可知

$$(\psi_a,\psi_a)(\psi_b,\psi_b) \geq \left|(\psi_a,\psi_b)\right|^2, \quad 即 \quad (\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq (\psi_a,\psi_b). \tag{5.3.20}$$

所以我们看一下不等式右方的 ψ_a 和 ψ_b 的内积

$$(\psi_a,\psi_b) = (\hat{a}\psi,\hat{b}\psi) = (\psi,\hat{a}\hat{b}\psi). \tag{5.3.21}$$

因为任意一个算符 $\hat{O}$ 都可写作两个厄米算符之和，

$$\hat{O} = \hat{O}_+ + i\hat{O}_-, \quad \hat{O}_+ = \frac{1}{2}\left(\hat{O}+\hat{O}^\dagger\right), \quad \hat{O}_- = -\frac{i}{2}\left(\hat{O}-\hat{O}^\dagger\right) \tag{5.3.22}$$

所以

$$\begin{aligned}(\psi,\hat{a}\hat{b}\psi) &= \left(\psi,\frac{1}{2}(\hat{a}\hat{b}+\hat{b}\hat{a})\psi\right) + \left(\psi,\frac{1}{2}(\hat{a}\hat{b}-\hat{b}\hat{a})\psi\right)\\ &= \left(\psi,\frac{1}{2}(\hat{a}\hat{b}+\hat{b}\hat{a})\psi\right) + i\left(\psi,-\frac{-i}{2}[\hat{a},\hat{b}]\psi\right).\end{aligned} \tag{5.3.23}$$

因为此二者都是厄米算符的平均值，因此都是实数，所以上式右方两项分别是 $(\psi,\hat{a}\hat{b}\psi)$ 的实部和虚部。利用复数模方大于其虚部模方，因此有

$$\left|\left(\psi,\hat{a}\hat{b}\psi\right)\right|^2 \geq \left|\left(\psi,\frac{-i}{2}[\hat{a},\hat{b}]\right)\right|^2. \tag{5.3.24}$$

在考虑到不等式5.3.20，我们得到

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \left|\left(\psi,\hat{a}\hat{b}\psi\right)\right|^2 \geq \left|\left(\psi,\frac{-i}{2}[\hat{a},\hat{b}]\psi\right)\right|^2, \tag{5.3.25}$$

即

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\overline{i[\hat{a},\hat{b}]}\right| = \frac{1}{2}\left|\overline{i[\hat{A},\hat{B}]}\right|, \tag{5.3.26}$$

其中

$$\overline{i[\hat{a},\hat{b}]} \equiv \left\langle\psi\middle|i[\hat{a},\hat{b}]\middle|\psi\right\rangle, \quad \overline{i[\hat{A},\hat{B}]} \equiv \left\langle\psi\middle|i[\hat{A},\hat{B}]\middle|\psi\right\rangle. \tag{5.3.27}$$

这就是海森堡不确定关系的严格证明。下面我们讨论一下其物理意义。

- 如果 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易，例如 $[\hat{x},\hat{y}]=0$，那么我们可以同时测定 A 和 B 的数值。
- 如果 $[\hat{A},\hat{B}]$ 是非零的常数（虚数），例如 $[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar$，那么无论怎么努力改进实验测量手段，我们都无法同时测准 A 和 B。
- 算符“涨落”还依赖于波函数的性质，因为不等式右方是 $[\hat{A},\hat{B}]$ 对易子的平均值。即便 $[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$，但只要在特定的波函数中 $\overline{[\hat{A},\hat{B}]}=0$，那么我们还是可以同时测定 A 和 B。通常情况下，这些特定的波函数都是平庸的。
  例如，轨道角动量算符满足
  $$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \quad ,$$

问：什么情况下 $\hat{L}_{x,y,z}$ 具有共同本征函数使得在此特定波函数中三个轨道角动量可以同时被测定?
设 $\hat{L}_{x,y,z}$ 具有共同的本征函数 $\left|\psi\right\rangle$，

$$\hat{L}_x\left|\psi\right\rangle = m_1\left|\psi\right\rangle, \quad \text{其中} \quad \hat{L}_y\left|\psi\right\rangle = m_2\left|\psi\right\rangle, \quad \hat{L}_z\left|\psi\right\rangle = m_3\left|\psi\right\rangle. \tag{5.3.28}$$

又因为

$$\begin{aligned} i\hbar\hat{L}_z\left|\psi\right\rangle &= i\hbar m_3\left|\psi\right\rangle \\ i\hbar\hat{L}_z\left|\psi\right\rangle &= \left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]\left|\psi\right\rangle = (m_1m_2 - m_2m_1)\left|\psi\right\rangle = 0, \end{aligned} \tag{5.3.29}$$

所以 $m_3 = 0$。同理可得 $m_1 = m_2 = 0$，所以 $\hat{L}_{x,y,z}$ 的共同本征态（ψ_{m_1,m_2,m_3}）对应的量子数 $m_1 = m_2 = m_3 = 0$，此共同本征函数描述的是平庸的空间分布，

$$\psi_{000} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \equiv Y_{00}(\theta,\phi). \tag{5.3.30}$$

明显在 $Y_{00}(\theta,\phi)$ 中测量任意两个角动量的涨落均为零

$$\Delta\hat{L}_x\Delta\hat{L}_y = \frac{1}{2}\left|\overline{\hbar\hat{L}_z}\right| = 0. \tag{5.3.31}$$

Theorem 5.2

更严格的不确定关系是 [a]

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}\left((\psi,(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})\psi) - 2\overline{A}\overline{B}\right)^2 + \frac{1}{4}\left((\psi,i[\hat{A},\hat{B}])\right)^2. \tag{5.3.32}$$

a. E. Schrodinger, “the uncertainty principle”, Abh. Press. Akad. Wiss. 19, 296 (1930).

5.4 适当的希尔伯特空间 ⋆

在上面所述的量子力学假设中，我们提到“适当的希尔伯特空间”。现在我们了解一下什么是“适当的”，即描述已知的物理体系的希尔伯特空间结构问题。

一维运动粒子的希尔伯特空间是 $\mathcal{L}^2(R)$，厄米函数 $\phi_n(x)$（n 整数 ≥ 0）构成此希尔伯特空间的完备基矢。在 $x-y$ 平面内运动的粒子的合适的希尔伯特空间是 $\mathcal{L}^2(R^2)$，即 x 和 y 变量的平方可积函数行程的线性空间。我们可以选取厄米函数集合 $\{\phi_m(x)\phi_n(y)\}$（m,n 整数 ≥ 0）构成 $\mathcal{L}^2(R^2)$ 的基矢。任何二维空间中的平方可积函数 $\psi(x,y)$ 都可以展开为 $\phi_m(x)\phi_n(y)$ 的线性组合

$$\psi(x,y)=\sum_{m,n}C_{m,n}\phi_m(x)\phi_n(y). \tag{5.4.1}$$

例如，二维的简谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}m\omega^2y^2=\hat{H}_x+\hat{H}_y. \tag{5.4.2}$$

明显，算符 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 作用在不同的变量上，因此它们彼此对易。分离变量得

$$\hat{H}_x\phi_n(x)=E_n\phi_n(x)\quad,\quad\hat{H}_y\phi_m(y)=E_m\phi_m(y), \tag{5.4.3}$$

所以总哈密顿算符 $\hat{H}$ 的能量本征值是 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 能量本征值之和

$$E_k=E_n+E_m=(n+m+1)\hbar\omega \tag{5.4.4}$$

其相应的本征波函数是 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 本征函数之积

$$\psi_k(x,y)=\phi_n(x)\phi_m(y). \tag{5.4.5}$$

从数学上讲，两个变量的平方可积函数空间（$\mathcal{L}^2(R^2)$）是两个单变量的平方可积函数空间（$\mathcal{L}^2(R)$）的直乘。采用狄拉克符号，厄米函数的乘积 $\phi_n(x)\phi_m(y)$ 记作为

$$\left|\psi_{n,m}\right\rangle=\left|1:\phi_n\right\rangle\otimes\left|2:\phi_m\right\rangle, \tag{5.4.6}$$

其中（1）和（2）代表两个自由度，n 和 m 标记相应的本征态。符号 $\otimes$ 则代表“张量积”(tensor product)。这时任何波函数（或态矢量）都可以写作

$$\left|\psi\right\rangle=\sum_{n,m}C_{n,m}\left|1:\phi_n\right\rangle\otimes\left|2:\phi_m\right\rangle. \tag{5.4.7}$$

为了描述一个物理体系，我们首先需要知道物理体系的自由度（degree of freedom)。在三维空间中一个自由运动粒子具有 x,y,z 三个方向的运动自由度，因为具有 3 个自由度，而两个自由运动粒子则具有 $6(=3\times2)$ 个自由度。如果粒子具有内禀的自旋，那么它还具有额外的自由度。每一个自由度都对应于一个特定的希尔伯特

空间。例如，沿 x 方向运动粒子的状态就可以用基于 x 变量的平方可积函数构成的向量空间描述。我们假设：当物理体系具有 n 个独立自由度时，物理体系希尔伯特空间（$\mathcal{H}$）是每一个自由度所对应的子希尔伯特空间（$\mathcal{H}_i$，$i=1,2,\cdots,n$）的直乘，

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_1\otimes\mathcal{H}_2\otimes\cdots\otimes\mathcal{H}_N. \tag{5.4.8}$$

直乘（direct product）是用两个或多个小向量空间构造大向量空间的方法，通常也被称作为 Kronecker 积。（张量是指具有多个指标的物理量；标量（scalar），不具有指标的物理量；矢量（vector）是指具有一个指标的物理量。）张量积具有以下性质：

1. 如果希尔伯特空间 $\mathcal{H}_1$ 和 $\mathcal{H}_2$ 的维数，分别记作为 $N_{\mathcal{L}_1}$ 和 $N_{\mathcal{H}_2}$，是有限的，那么两个空间张量积后得到的空间（$\mathcal{H}=\mathcal{H}_1\otimes\mathcal{H}_2$）的维数是 $N_{\mathcal{H}}=N_{\mathcal{H}_1}\times N_{\mathcal{H}_2}$。
2. 在不产生混淆的情况下，我们可以采用简洁符号

$$|u\rangle\otimes|v\rangle\equiv|u\rangle|v\rangle\equiv|u,v\rangle. \tag{5.4.9}$$

3. 两个因子化的态矢量（$|u\rangle\otimes|v\rangle$ 和 $|u'\rangle\otimes|v'\rangle$）的厄米标积也是因子化的，

$$\Big(\langle u'\big|\otimes\langle v'\big|\Big)\Big(|u\rangle\otimes|v\rangle\Big)=\langle u'|u\rangle\langle v'|v\rangle. \tag{5.4.10}$$

示例

1）两粒子体系：

考虑一维简谐振子势场中的两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子，用 1 和 2 来标记这两个粒子。描述这两个粒子构成的复合系统的希尔伯特空间是每个粒子各自的希尔伯特空间的张量积

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_1\otimes\mathcal{H}_2=\mathcal{L}^2(R)\otimes\mathcal{L}^2(R)=\mathcal{L}^2(R^2), \tag{5.4.11}$$

复合体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1}+\frac{1}{2}m_1\omega_1^2\hat{x}_1^2\right)\otimes\hat{I}_2+\hat{I}_1\otimes\left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2}+\frac{1}{2}m_2\omega_1^2\hat{x}_2^2\right). \tag{5.4.12}$$

在不造成混淆的前提下，我们通常采用精简的表述方式

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1}+\frac{1}{2}m_1\omega_1^2\hat{x}_1^2+\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2}+\frac{1}{2}m_2\omega_1^2\hat{x}_2^2. \tag{5.4.13}$$

从波函数角度来看，双粒子复合系统的状态可以用基于 x_1 和 x_2 两个独立变量的平方可积函数 $\psi(x_1,x_2)$ 来描述。此时 $\hat{H}$ 的本征基矢是

$$\phi_{n,m}(x_1,x_2)=\phi_n(x_1/a_1)\phi_m(x_2/a_2),\quad n,m\text{为整数}, \tag{5.4.14}$$

其中 $a_i=\sqrt{\hbar/m_i\omega_i}$；相应的能量本征值为

$$E_{n,m}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1+\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2. \tag{5.4.15}$$

当 m/n 是有理数时，能量本征值存在简并。$\mathcal{L}^2(R^2) = \mathcal{L}^2(x_1) \otimes \mathcal{L}^2(x_2)$ 空间中的任意平方可积波函数都可以在上面厄米函数构成的基矢展开

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{n,m} C_{n,m} \phi_n \left(\frac{x_1}{a_1} \right) \phi_m \left(\frac{x_2}{a_2} \right). \tag{5.4.16}$$

2）三维空间中的单个粒子：

5.5 算符对易子

我们前面给出了量子力学的理论框架，但并没有谈及具体的哈密顿量。在波动力学中，我们通过经典对应量来猜测构造量子化的哈密顿算符形式。但在抽象的希尔伯特空间理论中，起决定作用的并不是观测量算符的特殊形式，而是算符之间的对易关系。对于许多简单的物理问题，我们可以通过经典对应形式来猜测得到算符对易关系。但一般情况下，我们要通过对称性的考虑来确定物理体系的守恒观测量。

1925 年狄拉克研究海森堡的文章时意识到新量子理论的关键之处在于物理量的不对易关系。量子力学中最神奇的性质就是在测量物理体系的不同性质时，例如位置和动量，测量结果依赖于测量的顺序。这种近乎“荒谬”的现象从未在经典物理中出现过，但它又是量子理论所必须的元素。海森堡困惑于此，他不敢在文章中详细说明，甚至想方设法将测量的不对易性掩藏起来。狄拉克一开始没有理解海森堡的文章，因为整篇文章中充满了哲学思辨，但数学推导却是异常笨拙（海森堡的数学是非常好的）。狄拉克对哲学并不是特别感兴趣，他不反对哲学，但更关心的是数学严谨性。他试图理解海森堡的文章，但很快就放弃了，因为他完全被海森堡文章给绕糊涂了。狄拉克性情严谨，做事一丝不苟，他重新一步步地推导海森堡的文章，在两周后他发现了坐标和动量的不确定关系。因为知道“不对易代数”——矩阵代数，同时也知道没有任何原理说明物理测量一定是对易的，狄拉克将不对易性作为量子力学的基础并修改经典运动方程来建立一套全新自洽的量子理论。

为了描述两个测量操作的不同顺序的差异，人们定义了算符的对易子

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \tag{5.5.1}$$

当 $[\hat{A},\hat{B}]=0$ 时，称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易。

算符关系式

$$\begin{aligned}[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}] &= [\hat{A},\hat{C}]+[\hat{B},\hat{C}], \quad (5.5.2)\\ \hat{A}\hat{B} &= \hat{B}\hat{A}+[\hat{A},\hat{B}]. \quad (5.5.3)\end{aligned}$$

除此之外，还有一个经常使用的关系

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = \hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}, \tag{5.5.4}$$

这非常类似于微分关系式

$$\frac{d(ab)}{dx} = \frac{da}{dx}b + a\frac{db}{dx}. \tag{5.5.5}$$

证明过程如下：

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}\\ &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + (\hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C})\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= (\hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{A}\hat{C})+(\hat{B}\hat{A}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A}) \\
&= [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}].
\end{aligned} \tag{5.5.6}
$$

在实际科研中我们经常会用到上面的技巧：$A=A-B+B=(A-B)+B$，将具有某种特征 B 的物理量从物理量 A 中提取出来。

将之推广到更一般情况

$$
[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots,\hat{Z}]=[\hat{A},\hat{Z}]\hat{B}\hat{C}\cdots+\hat{A}[\hat{B},\hat{Z}]\hat{C}\cdots+\hat{A}\hat{B}[\hat{C},\hat{Z}]\cdots+\cdots \tag{5.5.7}
$$

上式的直接应用是

$$
[\hat{A},\hat{B}]=\sum_{s=0}^{n-1}\hat{B}^s[\hat{A},\hat{B}]\hat{B}^{n-s-1}. \tag{5.5.8}
$$

我们也可以通过递推法来证明上式。

下面讨论算符和算符函数的对易关系。假设算符函数可以展开为一个收敛泰勒级数

$$
\begin{aligned}
&f=f_0+f'B+\frac{1}{2}f''+\cdots, \\
&f_0\equiv f(0),\quad f'\equiv \left.\frac{df(x)}{dx}\right|_0,\cdots,
\end{aligned} \tag{5.5.9}
$$

则有

$$
\begin{aligned}
[\hat{A},f(\hat{B})] &= f'[\hat{A},\hat{B}]+\frac{1}{2}f''\Big([\hat{A},\hat{B}]\hat{B}+\hat{B}[\hat{A},\hat{B}]\Big) \\
&+ \frac{1}{3!}f'''\Big([\hat{A},\hat{B}]\hat{B}^2+\hat{B}[\hat{A},\hat{B}]\hat{B}+\hat{B}^2[\hat{A},\hat{B}]\Big)+\cdots.
\end{aligned} \tag{5.5.10}
$$

当 $[\hat{A},\hat{B}]$ 和 $\hat{B}$ 对易时，上述公式简化为

$$
[\hat{A},f(\hat{B})]=[\hat{A},\hat{B}]\Big(f'+f''\hat{B}+\frac{1}{2}f'''\hat{B}^3+\cdots\Big)=[\hat{A},\hat{B}]\frac{df(\hat{B})}{d\hat{B}}. \tag{5.5.11}
$$

这个公式非常有用，例如 $[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar$ 只是一个数，和任意算符都对易，所以

$$
[\hat{p},V(x)]=[\hat{p},\hat{x}]\frac{dV(x)}{dx}=i\hbar\frac{dV(x)}{dx}. \tag{5.5.12}
$$

5.6 力学量完全集

力学量完全集（更加准确的说法应该是，彼此对易的可观测物理量完全集，a complete set of commuting observables，简记为 CSCO）定义为：设力学量 $\hat{A},\hat{B},\hat{C},\cdots$ 彼此对易；它们的共同本征函数 $u_{abc\cdots}$ 是不简并的，即本征值 $a,b,c,\cdots$ 仅仅对应一个

独立的本征函数（可相差一个相位因子），则称这一组力学量的力学量完全集。CSCO 是最小的对易力学量集合，即从中去除任何一个力学量后就不在构成体系的 CSCO。换言之，力学量完全集中的各观测量都是线性独立的。如果一个算符（$\hat{O}$）和力学量完全集中所有算符对易，那么 $\hat{O}$ 是力学量完全集的所有算符的函数。一般而言，一个物理体系存在着无穷多个力学量完备集。人们根据具体处理的物理体系性质来选取最简便的力学量完全集，但没有任何原理可以告诉我们，力学量完全集应该包含哪些力学量或力学量算符的具体数目。

"力学量"一词是历史遗留下来的。在量子力学发展初期，人们所关注的物理量（坐标、动量、角动量和能量等）都是通过经典力学中所对应的物理量构造而成，所以人们习惯性地用"力学量"来表示物理量，更准确的说法应该是"可观测物理量"。

一维简谐振子的哈密顿算符 $\hat{H}_x$，

$$\hat{H}_x=\frac{\hat{p}_x^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2, \tag{5.6.1}$$

就是力学量完备集，因为每一个能量本征函数（$\varphi_n(x)$）都是非简并的。然而二维简谐振子的情况就完全不同了。二维简谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H}_{x,y}=\hat{H}_x+\hat{H}_y=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}m\omega^2y^2, \tag{5.6.2}$$

我们可以选择的一组基矢是 $\{\varphi_n(x)\varphi_m(y)\}$，其中 $\varphi_n(x)$ 和 $\varphi_m(y)$ 分别是 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 的本征函数。$\hat{H}_{x,y}$ 的本征函数是存在简并的，其能量本征值

$$E_{n,m}=\hbar\omega(n+m+1) \tag{5.6.3}$$

在 $n\neq 0, m\neq 0$ 时存在简并；例如 $n+m=1$ 时，可以有两种情况：$n=1, m=0$ 和 $n=0, m=1$。明显 $\hat{H}_{x,y}$ 并不是力学量完全集。为了解除简并，我们需要选取其他的算符：

1. 我们可以选择 $\{\hat{H}_x,\hat{H}_y\}$ 集合，此时 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 的本征值独一无二地确定了一个本征函数；
2. 我们也可以用一个单独的算符来标记物理体系，例如 $\hat{H}_\pi=\hat{H}_x+\pi\hat{H}_y$ 就是力学量完全集，因为 π 是无理数，所以 $\hat{H}_\pi$ 的本征值

$$n_\pi=\left(n_x+\frac{1}{2}\right)+\pi\left(m_y+\frac{1}{2}\right) \tag{5.6.4}$$

   可以独一无二地确定了体系的状态。但选取 $\hat{H}_\pi$ 的坏处是制备一个能够直接测量 n_π 的实验仪器是非常困难的，相比之下，测量 $\hat{H}_x,\hat{H}_y$ 的实验仪器是容易制备的。

虽然有不穷多的力学量完备集可供选择，但是通常我们只会选取实验上易行的方案。

完全确定的量子态

为什么力学量完全集的概念如此重要？当我们进行实验时，首先要确定整个实验的初始状态是否像我们所设想的。例如二维简谐振子，如果仅仅知道物理体系的能量是 $n\hbar\omega$，那么我们只能确定物理体系的状态处于一个由 $\varphi_{n_x}(x)\varphi_{m_y}(y)$ 函数张开的 n 维的子空间内（$n_x+m_y+1=n$）。仅仅凭借体系能量的测量是无法将物理体系的状态完全确定下来。因为 $\hat{H}_x$ 和 $\hat{H}_y$ 对易，所以我们可以同时测量物理体系在 x 和 y 方向的能量，这样就可以完全将物理体系的状态确定下来。此时我们方可说，我们在研究一个完全准备好的量子系统。

考虑一个处于某个状态（$|\psi\rangle$）的孤立系统，我们假设 $\{\hat{A},\hat{B},\cdots,\hat{X}\}$ 是力学量完全集。我们依次测量所有的物理量 $A,B,\cdots,X$ 并且得到测量值 $a_\alpha,b_\beta,\cdots,x_\xi$，在这一系列测量操作之后物理体系的状态是

$$\left|\psi_0\right\rangle = c\hat{P}_\xi\cdots\hat{P}_\beta\hat{P}_\alpha\left|\psi\right\rangle, \tag{5.6.5}$$

其中 c 是归一化常数，投影算符 $\hat{P}_\alpha,\hat{P}_\beta,\cdots$ 是将任意波函数投影到力学量完全集算符 $\hat{A},\hat{B},\cdots$ 的本征子空间中和本征值 $a_\alpha,b_\beta,\cdots$ 相应的态函数上。态函数 $\left|\psi_0\right\rangle$ 是力学量算符集算符的本征函数，而且是独一无二的（当然有个任意相位无法确定）。当 $\left|\psi_0\right\rangle$ 被制备出来后，对它再测量力学量完全集中的任何算符都不会改变 $\left|\psi\right\rangle$，例如，我们在 $\left|\psi_0\right\rangle$ 中测量 $\hat{A}$ 得到本征值 a_α，之后测量 $\hat{B}$ 得到本征值 b_β，在之后测量 $\hat{A}$ 还是得到本征值 a_α，而且几率是 1。注意：只要 $\hat{A},\hat{B},\cdots,\hat{X}$ 对易，那么在 $\left|\psi_0\right\rangle$ 态中测量 $A,B,\cdots,X$ 的顺序并不重要。如果物理系统的哈密顿算符和力学量完全集中所有算符对易，那么上面的结论在任意时刻都成立。但当力学量完全集中个别算符和哈密顿算符不对易，那么上面的结论仅仅在多个测量是非常接近时才成立。

5.6.1 力学量平均值随时间变化关系——埃伦费斯特定理

量子力学诞生之后人们就开始考虑的是如何将经典物理纳入到新理论框架中。如果量子力学是比经典力学更为基本的理论，那么在某极限种情况下量子力学应该得到经典物理。找到这种极限条件并建立经典物理量和量子力学量之间联系，促使埃伦费斯特在 1927 年研究并提出关于力学量平均值随时间变化规律的两条定理。为纪念埃伦费斯特，人们将这两条定理命名为埃伦费斯特第一和第二定理。我们在前面推导坐标空间中动量算符的微分形式时已经得到了埃伦费斯特第一定理，

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{\langle\hat{p}_x\rangle}{m}, \tag{5.6.6}$$

下面我们推导一般情形下力学量（不再局限于坐标或动量算符）平均值随时间变化的规律，并从中导出埃伦费斯特定理。

考虑物理量 $\hat{A}$ 的平均值 $\left\langle\psi\middle|\hat{a}\middle|\psi\right\rangle$ 对时间的变化，

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{A}\right\rangle = \left(\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\psi\right|\right)\hat{A}\left|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\middle|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\middle|\psi\right\rangle + \left|\psi\right\rangle\hat{A}\left(\frac{\partial}{\partial}\left|\psi\right\rangle\right). \tag{5.6.7}$$

因为薛定谔方程及其共轭方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=\hat{H}|\psi\rangle,$$
$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|=\hat{H}\langle\psi|, \tag{5.6.8}$$

所以我们得到

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= \left\langle\psi\middle|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\middle|\psi\right\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle-\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \left\langle\psi\middle|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\middle|\psi\right\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A},\hat{H}]|\psi\rangle.\end{aligned} \tag{5.6.9}$$

当算符不显含时间时，$\partial\hat{A}/\partial t=0$，我们得到算符平均值随时间变化关系

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle=\frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{A},\hat{H}]}. \tag{5.6.10}$$

所以一个物理体系中不显含时间的算符 $\hat{A}$ 是否随时间变化完全取决于此算符是否和哈密顿算符对易。与物理体系 $\hat{H}$ 算符对易的不显含时间的力学量算符 $\hat{A}$ 的平均值不随时间变化，是个常数，我们称 $\hat{A}$ 为物理体系的运动常数（通常也被称作为守恒量）。但值得注意的是：运动常数们并不一定能同时取确定值，它们是否能够同时确定还依赖于这些运动常数算符之间是否彼此对易。

例 1）设物理体系的哈密顿算符不显含时间。

因为 $[\hat{H},\hat{H}]=0$，所以 $\hat{H}$ 为守恒量，即物理系统的能量守恒。

例 2）自由粒子 $\hat{H}=\hat{\vec{p}}^2/2m$。

因为

$$[\hat{\vec{p}},\hat{H}]=0 \quad , \quad [\hat{\vec{L}},\hat{H}]=0, \tag{5.6.11}$$

所以自由粒子的动量守恒且角动量守恒。这里我们用到角动量算符的性质：如果一个矢量型算符 $\hat{\vec{v}}$ 和角动量算符对易关系满足

$$[\hat{L}_i,\hat{v}_j]=i\hbar\sum_{ijk}\epsilon_{ijk}v_k, \qquad \vec{v}=\vec{r},\vec{p},\vec{L} \tag{5.6.12}$$

那么容易验证

$$[\hat{\vec{L}},\hat{\vec{v}}^2]=0, \tag{5.6.13}$$

因为

$$[\hat{L}_i,\hat{\vec{v}}^2]=\sum_j[\hat{L}_i,\hat{v}_j]\hat{v}_j+\sum_j\hat{v}_j[\hat{L}_i,\hat{v}_j]=\sum_j\underbrace{\epsilon_{ijk}}_{\text{反对称}}\underbrace{(v_kv_j+v_kv_j)}_{\text{对称}}=0. \tag{5.6.14}$$

注意：上式在 $\vec{v}$ 各自分量并不对易的情况下也成立。因为 $\hat{L}_i$ 和 $(\hat{x}^2+\hat{y}^2+\hat{z}^2)$ 对易，所以 $\hat{L}_i$ 和 $r\equiv\sqrt{\hat{x}^2+\hat{y}^2+\hat{z}^2}$ 的任意函数 $f(r)$ 都对易。同理可得，$\hat{L}_i$ 也和 $(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2)$

对易。

例 3）中心势场中粒子的哈密顿量算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(r). \tag{5.6.15}$$

有上面讨论可知

$$[\hat{\vec{L}},\hat{T}]=[\hat{\vec{L}},V(r)]=0 \quad\Longrightarrow\quad [\hat{\vec{L}},\hat{H}]=0, \tag{5.6.16}$$

故而中心势场中角动量守恒。但因为 $[\hat{\vec{p}},V(r)]\neq 0$，所以中心势场中动量不守恒。角动量守恒是物理体系具有空间旋转不变性的结果，因为整个物理体系无法选取一个绝对的空间方位，所以描述体系空间角分布的角动量是一个守恒量。当物理体系的边界条件或相互作用依赖于某个特定空间方位时，例如对一个带电粒子施加一个特定方向的磁场，整个体系的旋转不变性就被破坏了，因此原有的守恒量就不再守恒了。

到目前为止我们已经讨论了守恒量、定态、本征态等概念，下面讨论这些概念之间的区别：

- 量子守恒量和经典守恒量的差别：量子守恒量并不一定可以取确定值，因为物理体系不一定处于某个守恒量算符的本征态上。例如，自由粒子的动量守恒，但自由粒子波包并不是动量的本征态，它是不同动量的平面波的叠加态。
- 守恒量和定态的差别：定态是指能量的本征态，而守恒量则是物理体系的一种与哈密顿算符对易的特殊力学量。在定态中，一切物理量（不显含时间，也不管是否与哈密顿量对易）的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变。守恒量则是在一切状态（不管是否为定态）下的平均值和概率分布都不随时间改变。

对易守恒量完全集

如果物理体系的哈密顿算符不含时间，则 $\hat{H}$ 是守恒量。因为此时物理体系随时间演化的性质由哈密顿量决定，所以通常人们在力学量完备集中包含 $\hat{H}$，由力学量完备集定义可知，力学量完备集中的其他算符都和哈密顿算符对易，所以其他算符又都是运动常数或守恒量，这时完全集中各力学量都是守恒量，这种完全集又称为对易守恒量完全集（a complete set of commuting conserving observables，简称为 CSCCO）。因为包含 $\hat{H}$，所以 CSCCO 的共同本征态都是定态，所相应的量子数被称为好量子数。因为在处理具体物理问题时人们往往从物理体系的哈密顿量出发，所以我们谈及的力学量完全集通常是指对易守恒量完全集。

埃伦费斯特定理——量子版本的牛顿第二定律

设 $\hat{q}_i$ 和 $\hat{p}_i$ 分别为坐标算符和动量算符，

$$\hat{q}_i=\hat{x},\hat{y},\hat{z},\quad \hat{p}_i=\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z,\quad \text{其中} i=x,y,z. \tag{5.6.17}$$

如果算符 $\hat{q}_i$ 和 $\hat{p}_j$ 的任意函数 $F(q_i,p_j)$ 都可以展开为 $\hat{q}_i$ 和 $\hat{p}_i$ 的级数和，那么坐标（动量）算符和 F 的对易子满足如下关系：

$$[\hat{q}_i, F(\hat{q},\hat{p})] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial \hat{p}_i} \quad , \quad [\hat{p}_i, F(\hat{q},\hat{p})] = -i\hbar\frac{\partial F}{\partial \hat{q}_i}. \tag{5.6.18}$$

取 $F(\hat{q},\hat{p}) = \hat{H}$，并假定 $\hat{H}$ 不显含时间，则有

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{q}_i\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial p_j}\right\rangle \quad , \quad \frac{d}{dt}\langle \hat{p}_i\rangle = -\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_j}\right\rangle. \tag{5.6.19}$$

考虑一维运动，

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x), \tag{5.6.20}$$

则有

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{x}\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_x}\right\rangle = \frac{\langle \hat{p}_x\rangle}{m} \tag{5.6.21}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_x\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}}\right\rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle = \langle \hat{F}_x\rangle. \tag{5.6.22}$$

公式（5.6.21）被称作为埃伦费斯特第一定理——量子的坐标平均值的时间导数等于其速度算符的平均值；它描述的正是波包的群速度。公式（5.6.22）是埃伦费斯特第 2 定理——量子动量算符平均值的时间导数等于量子所受作用力的平均值。

其实早在 1925 年狄拉克已经提出这两条定理，但因为当时学术交流不方便导致同一条定理被不同人重新发现。

Theorem 5.3 物理学第一定律

永远不要将自己视作为命运的唯一幸运儿；当你对于某个问题有一个好想法时，在地球上必定还有人也有同样的想法。和体育界一样，科学界也永远只记得冠军，所以你要尽快发表你的研究成果，否则就有人帮你写文章了::>_<::。

艾伦费斯特第二定理并不能和经典物理运动规律相对应，因为

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_x\rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle = \left\langle \hat{F}_x\right\rangle \neq F(\langle x\rangle)_{\text{经典}} = -\frac{\partial\langle V(\hat{x})\rangle}{\partial\langle \hat{x}\rangle}. \tag{5.6.23}$$

有三种量子等同于经典物理的特例：

- 自由运动 $V(x) = 0$;
- 线性势场 $V(x) = kx$（$F(x) = $ 常数）;
- 简谐振子势 $V(x) = kx^2/2$:

$$F(x) = -kx \quad \Longrightarrow \quad \langle F(\hat{x})\rangle = F(\langle \hat{x}\rangle).$$

下面我们看一下量子和经典对应的一般性条件。将 $F(x)=-\partial V/\partial x$ 在 $x=\langle\hat{x}\rangle$ 附近展开，

$$F(x)=F(\langle x\rangle)+F'(\langle x\rangle)(x-\langle x\rangle)+F''(\langle x\rangle)\frac{1}{2}\left(x^2-\langle x\rangle^2\right)+\cdots. \tag{5.6.24}$$

对上式两边求平均值

$$\langle F(x)\rangle=F(\langle x\rangle)+\frac{\Delta x^2}{2}F''(\langle x\rangle)+\cdots,\quad \Delta x^2=\left\langle(x-\Delta x)^2\right\rangle. \tag{5.6.25}$$

经典极限要求

$$\langle F(x)\rangle\approx F(\langle x\rangle)\quad\Longrightarrow\quad\left|\frac{\Delta x^2F''(\langle x\rangle)}{F(\langle x\rangle)}\right|\ll 1\quad\Longrightarrow\quad\left|\frac{\partial V}{\partial x}\right|\gg\left|\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\right|\Delta x^2. \tag{5.6.26}$$

这要求：(1) 势函数变化缓慢；（2）波包很窄，在运动过程中扩撒并不显著。

5.6.2 位力定理

经典物理中的位力定理是由 Clausius 在 1860 年提出来的。在文章中 Clausius 指出，“一个在有限空间中运动的力学系统，如果该系统的势能是坐标的齐次函数，那么动能和势能的时间平均值之间存在着非常简单的关系”。

“Virial”这个名称完全是由于历史的原因，在 19 世纪人们习惯于用拉丁文来命名一些新的事物。“位力”一词最早是由 Clausius 于 1870 年在一篇文章中首先提出的，文章题目叫做“The mean vis viva of the system is equal to its virial（体系的动能等于其位力）”。这里的“vis viva”指的就是动能。

位力定理的适用范围非常广泛。天文学适用位力定理来测量各个星系的引力质量，一个例子就是发现暗物质存在。考虑 n 个星系构成的系统，简单起见，令其质量相等，均为 m。设 v^2 是一个星系的速度平方的长时间测量所得的平均值，所以整个星系系统的平均动能是

$$\langle T\rangle=\frac{n}{2}m\left\langle v^2\right\rangle. \tag{5.6.27}$$

两个星系之间的引力势能是 $-Gm^2/R$，其中 R 是两个星系间距，G 是引力常数。设 $1/\langle R\rangle$ 是星系间距 R 对时间的平均值。因为整个系统共有 $n(n-1)/2$ 个星系对，所以 n 个星系构成物理系统的引力势能为

$$\langle V\rangle=-\frac{n(n-1)}{2}\frac{Gm^2}{\langle R\rangle}. \tag{5.6.28}$$

由位力定理可知，

$$\frac{n}{2}m\left\langle v^2\right\rangle=\frac{1}{2}\frac{n(n-1)}{2}\frac{Gm^2}{\langle R\rangle}, \tag{5.6.29}$$

从中可得

$$m=\frac{2\left\langle v^2\right\rangle\langle R\rangle}{G(n-1)}. \tag{5.6.30}$$

因此，整个系统的总质量是

$$nm=\frac{2\left\langle v^2\right\rangle}{G}\langle R\rangle\frac{n}{n-1}. \tag{5.6.31}$$

因为有些星系团包含的星系数目在 1000 左右，所以 $n/(n-1)\approx 1$。人们应用位力定理计算星系团的引力质量，却发现所得的引力质量远远大于星系团中可见星体的质量之和，所以人们将这种质量差异归结于一种新物质——所谓暗物质——不发光（即不参与电磁相互作用）的物质。

5.7 能量和时间不确定性 ⋆

5.7.1 泡利定理

参见课堂笔记。。。