

第 6 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，Göttingen 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 Göttingen 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

$$\text{磁力}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{cases} \frac{d\gamma}{dy} - \frac{d\beta}{dz} = 4\pi\rho' \\ \frac{d\alpha}{dz} - \frac{d\gamma}{dx} = 4\pi q' \\ \frac{d\beta}{dx} - \frac{d\alpha}{dy} = 4\pi r' \end{cases}$$

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

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad c^2 \nabla \times \vec{B} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (6.0.1)$$

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

$$\left(\frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \Delta \right) \vec{E} = 0. \quad (6.0.2)$$

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

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = j^\nu, \quad (6.0.3)$$

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

$$\epsilon_0 = c = 1, \quad A_\mu = (\varphi, \vec{A}), \quad F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu, \quad j_\mu = (\rho, \vec{j}). \quad (6.0.4)$$

6.1 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

$$\int \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) d^3 r = \int \varphi_1^*(\vec{p}, t) \varphi_2(\vec{p}, t) d^3 p. \quad (6.1.1)$$



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。

6.1.1 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

$$\vec{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.1.2)$$

矢量可以表示为

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \quad (6.1.3)$$

共轭矢量为

$$\bar{u} = (u_1^* \quad u_2^*). \quad (6.1.4)$$

厄米标量积为

$$\langle v | u \rangle = v_1^* u_1 + v_2^* u_2. \quad (6.1.5)$$

在此空间中我们定义矩阵的厄米共轭为

$$M_{ij}^\dagger = (M_{ji})^*. \quad (6.1.6)$$

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。

6.1.2 平方可积函数

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx < \infty, \quad (6.1.7)$$

我们就称这个函数是平方可积的。数学上将这平方可积函数的集合称作为 $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ 。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 $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ 。



任取 $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ 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:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |G(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} |af(x) + bg(x)|^2 dx \\ &= |a|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx + |b|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx + a^*b \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)g(x)dx + ab^* \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g^*(x)dx \\ &\leq |a|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx + |b|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx + 2|ab| \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx} \\ &< \infty, \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

其中我们用到 Cauchy-Schwarz 不等式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)g(x)dx \leq \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx} \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |g(x)|^2 dx}. \quad (6.1.9)$$

6.1.3 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)

$$\langle g | f \rangle = \int g^*(x)f(x)dx, \quad (6.1.10)$$

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

$$\langle g | f \rangle = \langle f | g \rangle^*. \quad (6.1.11)$$

这也使得我们可以定义 f 函数的模 (norm)

$$\|f\|^2 = \int |f(x)|^2 dx. \quad (6.1.12)$$

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

$$\hat{h}\varphi_n(x) \left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi_n(x) = \varepsilon_n(x), \quad (6.1.13)$$

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

$$\varphi_n(x) = \gamma_n e^{x^2/2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad \varepsilon_n = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 3, \dots \quad (6.1.14)$$



这些函数可以归一化 ($\|\varphi\| = 0$), 归一化因子

$$\gamma_n = \pi^{-1/4} 2^{-n/2} (n!)^{-1/2}. \quad (6.1.15)$$

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,

$$\forall f \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}), \quad f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varphi_n(x), \quad C_n = \langle \varphi_n | f \rangle. \quad (6.1.16)$$

换言之, 厄米函数集合构成了向量空间 $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ 的希尔伯特基矢。毫无疑问, 这是非常重要的发现。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

$$f(x) \longleftrightarrow \{C_n\}. \quad (6.1.17)$$

正如解析几何中向量一样, 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。所以我们可以忘掉厄米函数构成的希尔伯特基矢, 只需关系平方可积函数的展开系数。例如两个平方可积函数 $f(x)$ 和 $g(x)$, 设其展开行为是

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varphi_n(x), \quad g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \varphi_n(x). \quad (6.1.18)$$

$f(x)$ 和 $g(x)$ 的内积为

$$(g, f) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n^* C_n. \quad (6.1.19)$$

令 $g = f$ 我们就得到了 $f(x)$ 模方为

$$\|f\|^2 = (f, f) = \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2. \quad (6.1.20)$$

\hat{h} 算符作用在 $f(x)$ 上得

$$\hat{h}f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \hat{h}\varphi_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varepsilon_n \varphi_n(x), \quad (6.1.21)$$

“能量”平均值为

$$(f, \hat{h}f) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n |C_n|^2. \quad (6.1.22)$$

6.1.4 希尔伯特空间

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：

$$\psi = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i, \quad a_i = \frac{(\phi_j, \psi)}{\phi_j, \phi_j}, \quad (6.1.23)$$

从而

$$\psi = \sum_j \frac{(\phi_j, \psi)}{\phi_j, \phi_j} \phi_j. \quad (6.1.24)$$

矢量内积为

$$(\psi, \psi') = \sum_{ij} \frac{(\phi_j, \psi)^* (\phi_i, \psi')}{(\phi_j, \phi_j)(\phi_i, \phi_i)} (\phi_j, \phi_i) = \sum_i \frac{(\phi_i, \psi)^* (\phi_i, \psi')}{(\phi_i, \phi_i)}. \quad (6.1.25)$$

6.1.5 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 $|\dots\rangle$ 来表示抽象的态矢量

$$\begin{aligned} \text{Ket 矢 (右矢)} &: |\psi(t)\rangle \implies \text{希尔伯特空间 } \mathcal{H} \text{ 中的元素,} \\ \text{Bra 矢 (左矢)} &: \langle\psi(t)| \implies \text{希尔伯特空间的对偶空间 } \mathcal{H}_d \text{ 中的元素,} \\ \text{内积} &: \langle\phi|\psi\rangle \equiv (\phi, \psi). \end{aligned} \quad (6.1.26)$$

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

$$\begin{aligned} |\psi\rangle^* &= \langle\psi| & (\alpha|\psi\rangle)^* &= \alpha^* \langle\psi| \\ \langle\alpha\psi| &= \alpha \langle\psi| & \langle\alpha\psi| &= \alpha^* \langle\psi|. \end{aligned} \quad (6.1.27)$$

2. 标积性质：

$$\begin{aligned} \text{复共轭: } & \langle\phi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\phi\rangle \\ \text{线性: } & \langle\phi|a_1\psi_1 + a_2\psi_2\rangle = a_1 \langle\phi|\psi_1\rangle + a_2 \langle\phi|\psi_2\rangle \\ \text{反线性: } & \langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2|\psi\rangle = a_1^* \langle\phi_1|\psi\rangle + a_2^* \langle\phi_2|\psi\rangle \end{aligned} \quad (6.1.28)$$



3. Schwarz 不等式

$$|\langle \psi | \phi \rangle|^2 \leq \langle \psi | \psi \rangle \langle \phi | \phi \rangle; \quad (6.1.29)$$

4. 三角不等式

$$\sqrt{\langle \psi + \phi | \psi + \phi \rangle} \leq \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} + \sqrt{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (6.1.30)$$

5. 正交归一

$$\text{正交: } \langle \psi | \phi \rangle = 0$$

$$\text{归一: } \langle \psi | \psi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (6.1.31)$$

6. 禁止的物理量:

- 如果 $|\phi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 同属于一个希尔伯特空间, 则 $|\psi\rangle\langle\phi|$ 和 $\langle\phi|\langle\psi|$ 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$	$\psi(\mathbf{r}, t)$
$\langle\psi_2 \psi_1\rangle$	$\int \psi_2^*(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r})d^3r$
$\ \psi\ ^2 = \langle\psi \psi\rangle$	$\int \psi(\mathbf{r}) ^2 d^3r$
$\langle\psi_2 \hat{A} \psi_1\rangle$	$\int \psi_2^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi_1(\mathbf{r})d^3r$
$\langle a\rangle = \langle\psi \hat{A} \psi\rangle$	$\int \psi^*(\mathbf{r})\hat{A}\psi(\mathbf{r})d^3r.$

6.2 算符

在量子力学中我们用算符表示可观测的物理量。算符表示对波函数的操作, 它的作用是测量前物理体系的波函数转化为测量操作自身的一个本征态上。本章中我们将讨论算符的一般性质。

6.2.1 算符基本性质

首先, 态叠加原理要求, 可观测物理量对应的算符必须是线性的。线性算符满足

$$\begin{aligned} \hat{O}(c\psi) &= c\hat{O}\psi, \\ \hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) &= c_1\hat{O}\psi_1 + c_2\hat{O}\psi_2. \end{aligned} \quad (6.2.1)$$



态叠加原理还要求：可观测物理量算符的本征方程必须是线性齐次方程。例如

$$\hat{O}\psi = A \neq 0 \quad (6.2.2)$$

不满足态叠加原理。设 ψ_1 和 ψ_2 满足上面的方程，

$$\hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 = A(c_1 + c_2) \neq A, \quad (6.2.3)$$

所以只有 $A = 0$ 时才可以满足态叠加原理。

下面定义算符有关的具体性质：

- 算符之积：对任意波函数，

$$(\hat{A}\hat{B})\psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\psi). \quad (6.2.4)$$

普通的复数 α 也可视作为一个算符，其作用是将任意的波函数乘以 α

$$(\alpha\hat{A})\psi \equiv \alpha(\hat{A}\psi). \quad (6.2.5)$$

- 算符之和：对任意波函数，

$$(\hat{A} + \hat{B})\psi \equiv \hat{A}\psi + \hat{B}\psi. \quad (6.2.6)$$

- 零算符 \hat{O} ：

$$\hat{O}\psi \equiv \mathbf{0}, \quad \mathbf{0} \text{ 是零矢量。} \quad (6.2.7)$$

零算符满足如下关系

$$\hat{O}\hat{A} = \hat{O}, \quad \hat{O} + \hat{A} = \hat{A}, \quad \alpha\hat{O} = \hat{O}\alpha = \hat{O}. \quad (6.2.8)$$

- 单位算符 \hat{I} ：

$$\hat{I}\psi = \psi, \quad \hat{I}\hat{A} = \hat{A}\hat{I} = \hat{A}. \quad (6.2.9)$$

- 逆算符 A^{-1} ：对任意的波函数 ψ 和 φ ，

$$\hat{A}\psi = \varphi, \quad \hat{R}\varphi = \psi, \quad (6.2.10)$$

则称 \hat{R} 为 \hat{A} 的逆算符，记作为 $\hat{R} \equiv \hat{A}^{-1}$ ，满足

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}. \quad (6.2.11)$$

6.2.2 算符的复共轭、转置和厄米共轭

算符的复共轭定义如下：若对任意波函数都有

$$\phi = \hat{A}\psi, \quad \phi^* = \hat{B}\psi^*, \quad (6.2.12)$$



则称 \hat{B} 为 \hat{A} 的复共轭算符，以 \hat{A}^* 表示。算符的复共轭就是将算符中所有复数量取复共轭，因此

$$(\hat{A}\hat{B})^* = \hat{A}^*\hat{B}^* \quad , \quad (\hat{A}^*)^* = \hat{A}. \quad (6.2.13)$$

算符的转置定义如下：如果对于任意的波函数 ψ 和 ϕ 都有

$$(\psi, \hat{A}\phi) = (\phi^*, \hat{B}\psi^*) \quad \text{或} \quad \int \psi^* \hat{A}\phi dx = \int \phi \hat{B}\psi^* dx, \quad (6.2.14)$$

则称算符 \hat{B} 为算符 \hat{A} 的转置算符，记作 $\tilde{\hat{A}}$ 。算符乘积的转置满足

$$\tilde{\hat{A}\hat{B}} = \tilde{\hat{B}} \tilde{\hat{A}}. \quad (6.2.15)$$

算符的厄米共轭是该算符取复共轭后再转置，记号是 \hat{A}^\dagger ，

$$\hat{A}^\dagger = \tilde{\hat{A}^*}, \quad (6.2.16)$$

作用在波函数上

$$(\psi, \hat{A}^\dagger \phi) = (\psi, \tilde{\hat{A}^*} \phi) \xrightarrow{\text{转置}} (\phi^*, \hat{A}^* \psi^*) \xrightarrow{\text{复共轭}} (\phi, \hat{A}\psi)^* \xrightarrow{\text{标积性质}} (\hat{A}\psi, \phi), \quad (6.2.17)$$

即

$$(\psi, \hat{A}^\dagger \phi) = (\hat{A}\psi, \phi). \quad (6.2.18)$$

算符的厄米共轭满足如下性质

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad , \quad (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \quad (6.2.19)$$

我们已经知道，只有厄米算符才能够表示可观测物理量。厄米算符定义为：如果算符的厄米共轭是它自身，则称该算符为厄米算符，即

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}. \quad (6.2.20)$$

用波函数内积表示为

$$(\psi, \hat{A}\phi) \xrightarrow[\text{定义}]{\text{厄米算符}} (\hat{A}^\dagger \psi, \phi) \xrightarrow{\hat{A}^\dagger = \hat{A}} (\hat{A}\psi, \phi) \xrightarrow[\text{性质}]{\text{标积}} (\phi, \hat{A}\psi)^*. \quad (6.2.21)$$

厄米算符就有以下性质：

1. 厄米算符相加、相减仍是厄米算符；但厄米算符之积并不一定是厄米算符。

因为

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B}. \quad (6.2.22)$$

只有 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 时，厄米算符 \hat{A} 和 \hat{B} 之积才是厄米算符。



2. 厄米算符的平均值是实数

因为

$$(\psi_2, \hat{A}\psi_1) = (\psi_2, \hat{A}^\dagger\psi_1) = (\psi_1, \hat{A}\psi_2)^*, \quad (6.2.23)$$

令 $\psi_2 = \psi_1 = \psi$ 得

$$(\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* \implies \langle \hat{A} \rangle \text{是实数}. \quad (6.2.24)$$

3. 在任何波函数中平均值都为实数的算符必为厄米算符。数学语言描述如下

$$(\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* = (\hat{A}\psi, \psi) \implies \hat{A} = \hat{A}^\dagger. \quad (6.2.25)$$

证明：令 $\psi = \psi_1 + \lambda\psi_2$ ，其中 λ, ψ_1, ψ_2 都是任意的。经重新定义的 ψ 代入到上面的算符 \hat{A} 的平均值公式的左边得：

$$\begin{aligned} & (\psi_1 + \lambda\psi_2, \hat{A}(\psi_1 + \lambda\psi_2)) \\ &= (\psi_1, \hat{A}\psi_1) + \lambda(\psi_1, \hat{A}\psi_2) + \lambda^*(\psi_2, \hat{A}\psi_1) + |\lambda|^2(\psi_2, \hat{A}\psi_2) \end{aligned} \quad (6.2.26)$$

代入平均值公式右边得到：

$$\begin{aligned} & (\hat{A}(\psi_1 + \lambda\psi_2), \psi_1 + \lambda\psi_2) \\ &= (\hat{A}\psi_1, \psi_1) + \lambda(\hat{A}\psi_1, \psi_2) + \lambda^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + |\lambda|^2(\hat{A}\psi_2, \psi_2) \\ &= (\hat{A}\psi_1, \psi_1) + \lambda(\hat{A}\psi_1, \psi_2) + \lambda^*(\hat{A}\psi_2, \psi_1) + |\lambda|^2(\psi_2, \hat{A}\psi_2), \end{aligned} \quad (6.2.27)$$

其中最后一项我们用到了“平均值为实数”的假设，因为 ψ_2 也是任意的波函数。我们用公式 (6.2.26) 减去公式 (6.2.27) 得到

$$\lambda[(\psi_1, \hat{A}\psi_2) - (\psi_2, \hat{A}\psi_1)^*] = \lambda^*[(\psi_1, \hat{A}\psi_2)^* - (\psi_2, \hat{A}\psi_1)] = \lambda^*[(\psi_1, \hat{A}\psi_2) - (\psi_2, \hat{A}\psi_1)^*]^*.$$

因为 λ 是任意复数，所以上面等式成立的条件是

$$(\psi_1, \hat{A}\psi_2) = (\psi_2, \hat{A}\psi_1)^* \implies \hat{A}^\dagger = \hat{A}. \quad (6.2.28)$$

4. 厄米算符平方的平均值非负， $\langle \hat{A}^2 \rangle \geq 0$ 。

对任意波函数 ψ ，我们都有

$$(\psi, \hat{A}^2\psi) = (\psi, \hat{A}\hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) = \|\hat{A}\psi\|^2 \geq 0. \quad (6.2.29)$$

5. 两个厄米算符的对易子是反厄米的

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}]. \quad (6.2.30)$$

所以， $i[\hat{A}, \hat{B}]$ 是厄米算符。

6. 任何一个算符总可表示为两个厄米算符之和

$$\hat{A} = \hat{A}_+ + i\hat{A}_- \quad (6.2.31)$$

其中

$$\hat{A}_+ = \frac{1}{2}(\hat{A} + \hat{A}^\dagger), \quad \hat{A}_- = \frac{-i}{2}(\hat{A} - \hat{A}^\dagger). \quad (6.2.32)$$

量子力学假设：可观测量物理量对应于一个厄米算符。



6.2.3 厄米算符的本征值和本征函数

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

$$\sqrt{(\psi, (\hat{A} - \bar{A})^2 \psi)} = \sqrt{(\psi, (\hat{A}^2 - \bar{A}^2) \psi)}. \quad (6.2.33)$$

要是“涨落”为零，即测量值只取确定值，则要求

$$\Delta A = \sqrt{(\psi, \Delta \hat{A}^2 \psi)} = \sqrt{((\hat{A} - \bar{A})\psi, (\hat{A} - \bar{A})\psi)} = \sqrt{\int |(\hat{A} - \bar{A})\psi|^2 dx} = 0. \quad (6.2.34)$$

所以我们得到如下方程

$$(\hat{A} - \bar{A})\psi = 0. \quad (6.2.35)$$

令这一特殊状态为 u_n ，则有

$$\hat{A}u_n = A_n u_n, \quad (6.2.36)$$

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。

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，

$$(u_n, u_m) = 0. \quad (6.2.37)$$

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,

$$\hat{A}u_n = A_n u_n, \quad \hat{A}u_m = A_m u_m. \quad (6.2.38)$$

所以

$$\begin{aligned} (u_m, \hat{A}u_n) &= A_n (u_m, u_n), \\ (u_m, \hat{A}u_n) &= (\hat{A}u_m, u_n) = (A_m u_m, u_n) = A_m^* (u_m, u_n) \stackrel{\substack{A_m \text{为} \\ \text{实数}}}{=} A_m (u_m, u_n) \end{aligned} \quad (6.2.39)$$

两式相减得

$$(A_n - A_m)(u_m, u_n) = 0. \quad (6.2.40)$$

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

————— 得证 ♠

定理: 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。详细证明参见李政道先生的《基本粒子与场论》书中 1.3 节。我们先看一下厄米算符本征矢完备性的应用（为简单起见，我们先忽略可能存在的简并）：

1. 任意态矢量 $|\psi\rangle$ 都可以在厄米算符 \hat{A} 的本征函数组 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 上展开,

$$\forall |\psi\rangle, \quad |\psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle, \quad C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle. \quad (6.2.41)$$

如果 $|\psi\rangle$ 是已归一化的态矢量, 那么

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (6.2.42)$$

2. \hat{A} 本征函数满足封闭性

$$\hat{I} = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|. \quad (6.2.43)$$

3. 算符 \hat{A} 可在其本征函数基上自然展开

$$\hat{A} = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|. \quad (6.2.44)$$

4. 因此算符 \hat{A} 作用在 $|\psi\rangle$ 上可得

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_n C_n a_n |\varphi_n\rangle, \quad \langle \hat{A} \rangle = \sum_n a_n |C_n|^2. \quad (6.2.45)$$

其中 $\{|C_n|^2\}$ 是测得 $\{a_n\}$ 的几率。



6.3 小结：量子力学假设

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 $|\psi(t)\rangle$ 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，

$$|\psi'_1\rangle = e^{i\delta_1} |\psi_1\rangle, \quad |\psi'_2\rangle = e^{i\delta_2} |\psi_2\rangle, \quad (6.3.1)$$

那么 ψ_1 和 ψ_2 的叠加将违背态叠加原理

$$c_1 |\psi'_1\rangle + c_2 |\psi'_2\rangle \neq c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle. \quad (6.3.2)$$

第二假设（测量假定）：

(1) 每一个可观测量 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 $|\psi\rangle$ 为测量前物理体系状态，测量物理量 A ，无论测量前 $|\psi\rangle$ 为何，测量后得到的结果一定是 \hat{A} 的某个本征值 a_α 。这通常也被称之为量子化原理。

(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 $|\langle\phi_\alpha|\psi\rangle|^2$ 。这通常被称之为“spectral decomposition principle”。

(4) 测量后体系处于 ϕ_α 态，即

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\hat{A}} |\phi_\alpha\rangle. \quad (6.3.3)$$

测量操作对物理体系造成改变，这通常被称之为“波包塌缩”（reduction of wave packet）。

第三假设（时间演化）：

设 $|\psi\rangle$ 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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (6.3.4)$$

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 $|\psi(t_f)\rangle$ 和哈密顿量 $\hat{H}(t_f)$ ，以及另一时刻 t_i 的哈密顿量 $\hat{H}(t_i)$ ，我们可以求解一阶微分方程得到 $|\psi(t_i)\rangle$ 。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。

6.4 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“合适的希尔伯特空间”。现在我们了解一下什么是“合适的”，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

$$\psi(x, y) = \sum_{m, n} C_{m, n} \phi_m(x) \phi_n(y). \quad (6.4.1)$$

例如，二维的简谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2 = \hat{H}_x + \hat{H}_y. \quad (6.4.2)$$

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

$$\hat{H}_x \phi_n(x) = E_n \phi_n(x) \quad , \quad \hat{H}_y \phi_m(y) = E_m \phi_m(y), \quad (6.4.3)$$

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

$$E_k = E_n + E_m = (n + m + 1) \hbar \omega \quad (6.4.4)$$

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

$$\psi_k(x, y) = \phi_n(x) \phi_m(y). \quad (6.4.5)$$

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

$$|\psi_{n, m}\rangle = |1: \phi_n\rangle \otimes |2: \phi_m\rangle, \quad (6.4.6)$$

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

$$|\psi\rangle = \sum_{n, m} C_{n, m} |1: \phi_n\rangle \otimes |2: \phi_m\rangle. \quad (6.4.7)$$



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 $6(=3 \times 2)$ 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 ($\mathcal{H}_i, i = 1, 2, \dots, n$) 的直乘，

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N. \quad (6.4.8)$$

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 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 $N_{\mathcal{H}_1}$ 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

$$|u\rangle \otimes |v\rangle \equiv |u\rangle |v\rangle \equiv |u, v\rangle. \quad (6.4.9)$$

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，

$$(\langle u' | \otimes \langle v' |)(|u\rangle \otimes |v\rangle) = \langle u' | u \rangle \langle v' | v \rangle. \quad (6.4.10)$$

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

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2), \quad (6.4.11)$$

复合体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 \hat{x}_1^2 \right) \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 \hat{x}_2^2 \right). \quad (6.4.12)$$

在不造成混淆的前提下，我们通常采用精简的表述方式

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 \hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 \hat{x}_2^2. \quad (6.4.13)$$

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

$$\phi_{n,m}(x_1, x_2) = \phi_n(x_1/a_1) \phi_m(x_2/a_2), \quad n, m \text{ 为整数}, \quad (6.4.14)$$



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

$$E_{n,m} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2. \quad (6.4.15)$$

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

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{n,m} C_{n,m} \phi_n\left(\frac{x_1}{a_1}\right) \phi_m\left(\frac{x_2}{a_2}\right). \quad (6.4.16)$$

2) 三维空间中的单个粒子：

6.5 力学量完备集

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。在下面我们讨论关于对易关系的几个重要问题：

1. 算符对易子的性质；
2. 不确定关系的一般形式；
3. 对易算符的共同本征函数；
4. 力学量完全集的概念；
5. 埃伦费斯特定理以及量子力学和经典牛顿力学的对应。



“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”。

6.5.1 算符对易子

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

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \quad (6.5.1)$$

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

算符关系式

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}], \quad (6.5.2)$$

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} + [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (6.5.3)$$

除此之外，还有一个经常使用的关系

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}, \quad (6.5.4)$$

这非常类似于微分关系式

$$\frac{d(ab)}{dx} = \frac{da}{dx}b + a\frac{db}{dx}. \quad (6.5.5)$$

证明过程如下：

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + (\hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C}) \\ &= (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C}) + (\hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}) \\ &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]. \end{aligned} \quad (6.5.6)$$

 在实际科研中我们会经常用到上面的技巧： $A = A - B + B = (A - B) + B$ ，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

$$[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots, \hat{Z}] = [\hat{A}, \hat{Z}]\hat{B}\hat{C}\dots + \hat{A}[\hat{B}, \hat{Z}]\hat{C}\dots + \hat{A}\hat{B}[\hat{C}, \hat{Z}]\dots + \dots \quad (6.5.7)$$

上式的直接应用是

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = \sum_{s=0}^{n-1} \hat{B}^s [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-s-1}. \quad (6.5.8)$$

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

$$f = f_0 + f'B + \frac{1}{2}f'' + \dots,$$



$$f_0 \equiv f(0), \quad f' \equiv \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_0, \dots, \quad (6.5.9)$$

则有

$$\begin{aligned} [\hat{A}, f(\hat{B})] &= f'[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}f''([\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}]) \\ &+ \frac{1}{3!}f'''([\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^2 + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}^2[\hat{A}, \hat{B}]) + \dots \end{aligned} \quad (6.5.10)$$

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

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] \left(f' + f''\hat{B} + \frac{1}{2}f'''\hat{B}^2 + \dots \right) = [\hat{A}, \hat{B}] \frac{df(\hat{B})}{d\hat{B}}. \quad (6.5.11)$$

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

$$[\hat{p}, V(x)] = [\hat{p}, \hat{x}] \frac{dV(x)}{dx} = i\hbar \frac{dV(x)}{dx}. \quad (6.5.12)$$

6.5.2 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

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|. \quad (6.5.13)$$

证明如下: 对任意的波函数 ψ 以及算符 \hat{A} 和 \hat{B} , 定义如下两个波函数

$$\psi_1 = (\hat{A} - \bar{A})\psi, \quad \psi_2 = (\hat{B} - \bar{B})\psi, \quad (6.5.14)$$

其中 \bar{A} 和 \bar{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_1 和 ψ_2 的模方是

$$\begin{aligned} (\psi_1, \psi_1) &= ((\hat{A} - \bar{A})\psi, (\hat{A} - \bar{A})\psi) \stackrel{\hat{A} \text{厄米性}}{=} (\psi, (\hat{A} - \bar{A})(\hat{A} - \bar{A})\psi) \\ &= (\psi, (\hat{A} - \bar{A})^2 \psi) = \Delta \hat{A}^2, \end{aligned} \quad (6.5.15)$$

$$(\psi_2, \psi_2) = (\psi, (\hat{B} - \bar{B})^2 \psi) = \Delta \hat{B}^2. \quad (6.5.16)$$

由 Schwarz 不等式可知

$$(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \geq |(\psi_1, \psi_2)|^2. \quad (6.5.17)$$



所以我们看一下不等式右方的 ψ_1 和 ψ_2 的内积。因为此内积为复数（例如 $a + ib$, a 和 b 是实数），且复数模方大于复数虚部的模方（ $a^2 + b^2 \geq b^2$ ），所以我们有

$$\begin{aligned}
 |(\psi_1, \psi_2)|^2 &\geq \left| \frac{1}{2i} [(\psi_1, \psi_2) - (\psi_2, \psi_1)] \right|^2 \\
 &= \left| \frac{1}{2i} [((\hat{A} - \bar{A})\psi, (\hat{B} - \bar{B})\psi) - ((\hat{B} - \bar{B})\psi, (\hat{A} - \bar{A})\psi)] \right|^2 \\
 &\stackrel{\text{厄米性}}{=} \left| \frac{1}{2i} [(\psi, (\hat{A} - \bar{A})(\hat{B} - \bar{B})\psi) - (\psi, (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A} - \bar{A})\psi)] \right|^2 \\
 &= \left| \frac{1}{2i} [(\psi, (\hat{A} - \bar{A})(\hat{B} - \bar{B})\psi) - (\psi, (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A} - \bar{A})\psi)] \right|^2 \\
 &= \left| \frac{1}{2i} [(\psi, (\hat{A}\hat{B} - \bar{A}\hat{B} - \hat{A}\bar{B} + \bar{A}\bar{B})\psi) - (\psi, (\hat{B}\hat{A} - \bar{B}\hat{A} - \hat{B}\bar{A} + \bar{B}\bar{A})\psi)] \right|^2 \\
 &\stackrel{\text{线性}}{=} \left| \frac{1}{2i} [(\psi, (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi)] \right|^2 = \frac{|i[\hat{A}, \hat{B}]|^2}{4} \quad (6.5.18)
 \end{aligned}$$

将上式代入到公式 (6.5.17) 可得

$$\Delta\hat{A}^2\Delta\hat{B}^2 \geq \frac{|i[\hat{A}, \hat{B}]|^2}{4} \quad (6.5.19)$$

或

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |i[\hat{A}, \hat{B}]|. \quad (6.5.20)$$

这就是海森堡不确定关系的严格证明。

- 如果 \hat{A} 和 \hat{B} 对易，例如 $[\hat{x}, \hat{p}] = 0$ ，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 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，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

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z,$$

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 $|\psi\rangle$,

$$\hat{L}_x|\psi\rangle = m_1|\psi\rangle, \quad \hat{L}_y|\psi\rangle = m_2|\psi\rangle, \quad \hat{L}_z|\psi\rangle = m_3|\psi\rangle. \quad (6.5.21)$$

又因为

$$i\hbar\hat{L}_z|\psi\rangle = i\hbar m_3|\psi\rangle$$



$$i\hbar\hat{L}_z|\psi\rangle = [\hat{L}_x, \hat{L}_y]|\psi\rangle = (m_1m_2 - m_2m_1)|\psi\rangle = 0, \quad (6.5.22)$$

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，

$$\psi_{000} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \equiv Y_{00}(\theta, \phi). \quad (6.5.23)$$

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

$$\Delta\hat{L}_x\Delta\hat{L}_y = \frac{1}{2}|\overline{\hbar\hat{L}_z}| = 0. \quad (6.5.24)$$

6.5.3 对易算符的共同本征函数组

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

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle. \quad (6.5.25)$$

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，

$$\hat{A}V_{nm}^{(t)} = A_n V_{nm}^{(t)}, \quad \hat{B}V_{nm}^{(t)} = B_m V_{nm}^{(t)}, \quad (6.5.26)$$

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

$$\psi = \sum_{n,m,t} C_{nm}^{(t)} V_{nm}^{(t)}. \quad (6.5.27)$$

将 \hat{A} 和 \hat{B} 算符对易子作用在 ψ 上得

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = \sum_{n,m,t} C_{nm}^{(t)} [\hat{A}, \hat{B}]V_{nm}^{(t)} = \sum_{n,m,t} C_{n,m}^{(t)} (A_n B_m - B_m A_n) V_{nm}^{(t)} = 0. \quad (6.5.28)$$

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，

$$\hat{A}\phi_n^{(s)} = A_n\phi_n^{(s)}, \quad (6.5.29)$$

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

$$\hat{A}\hat{B}\phi_n \stackrel[\text{对易}]{\hat{A}\hat{B}}{\hat{B}\hat{A}}\phi_n = A_n\hat{B}\phi_n, \quad (6.5.30)$$

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

$$\hat{B}\phi_n = B_n\phi_n. \quad (6.5.31)$$

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)，

$$\hat{B}u_m^{(r)} = b_mu_m^{(r)}. \quad (6.5.32)$$

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，

$$\phi_n^{(s)} = \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}. \quad (6.5.33)$$

将展开后的波函数代入到算符 \hat{A} 的本征方程

$$\hat{A}\phi_n^{(s)} = A_n\phi_n^{(s)} \quad (6.5.34)$$

中得到

$$\begin{aligned} \hat{A} \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} &= A_n \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ \xrightarrow{\text{线性算符}} \sum_m \hat{A} \left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right) &= \sum_m A_n \left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right). \end{aligned} \quad (6.5.35)$$

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 (6.5.35) 左边得

$$\begin{aligned} \hat{B} \left(\hat{A} \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right) &\stackrel[\text{对易}]{\hat{A}\hat{B}}{\hat{A}\hat{B}} \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} = \hat{A} b_m \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ &= b_m \left(\hat{A} \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right), \end{aligned} \quad (6.5.36)$$



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 (6.5.35) 右边得

$$\hat{B} \left(A_n \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right) = b_m \left(A_n \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right), \quad (6.5.37)$$

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

$$\hat{A} \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} = A_n \sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)}, \quad (6.5.38)$$

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

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{n,s} d_n^{(s)} \phi_n^{(s)} = \sum_{n,s} d_n^{(s)} \sum_{m,r} C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \\ &= \sum_{n,s,m} d_n^{(s)} \left(\sum_r C_{nr}^{(s)m} u_m^{(r)} \right), \end{aligned} \quad (6.5.39)$$

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 ♠

6.5.4 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 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ 彼此对易；它们的共同本征函数 $u_{abc\dots}$ 是不简并的，即本征值 a, b, c, \dots 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。

一维简谐振子的哈密顿算符 \hat{H}_x ,

$$\hat{H}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (6.5.40)$$



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

$$\hat{H}_{x,y} = \hat{H}_x + \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2, \quad (6.5.41)$$

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

$$E_{n,m} = \hbar\omega(n+m+1) \quad (6.5.42)$$

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}_π 的本征值

$$n_\pi = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \pi \left(m_y + \frac{1}{2}\right) \quad (6.5.43)$$

可以独一无二地确定了体系的状态。但选取 \hat{H}_π 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 $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}\}$ 是力学量完全集。我们依次测量所有的物理量 A, B, \dots, X 并且得到测量值 $a_\alpha, b_\beta, \dots, x_\xi$ ，在这一系列测量操作之后物理体系的状态是

$$|\psi_0\rangle = c \hat{P}_\xi \dots \hat{P}_\beta \hat{P}_\alpha |\psi\rangle, \quad (6.5.44)$$

其中 c 是归一化常数，投影算符 $\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta, \dots$ 是将任意波函数投影到力学量完全集算符 \hat{A}, \hat{B}, \dots 的本征子空间中和本征值 a_α, b_β, \dots 相应的态函数上。态函数 $|\psi_0\rangle$ 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 $|\psi_0\rangle$ 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 $|\psi\rangle$ ，例如，我们在 $|\psi_0\rangle$ 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 $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}$ 对易，那么在 $|\psi_0\rangle$ 态中测量 A, B, \dots, 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。

6.5.5 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，

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m}, \quad (6.5.45)$$

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 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ 对时间的变化，

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | \right) \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} | \psi \rangle + | \psi \rangle \hat{A} \left(\frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \right). \quad (6.5.46)$$

因为薛定谔方程及其共轭方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle &= \hat{H} | \psi \rangle, \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | &= \hat{H} \langle \psi |, \end{aligned} \quad (6.5.47)$$

所以我们得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} | \psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} | \psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (6.5.48)$$

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

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \overline{[\hat{A}, \hat{H}]}. \quad (6.5.49)$$



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 $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$ 。

因为

$$[\hat{p}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}, \hat{H}] = 0, \quad (6.5.50)$$

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{v} 和角动量算符对易关系满足

$$[\hat{L}_i, \hat{v}_j] = i\hbar \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} v_k, \quad \vec{v} = \vec{r}, \vec{p}, \vec{L} \quad (6.5.51)$$

那么容易验证

$$[\hat{L}, \hat{v}^2] = 0, \quad (6.5.52)$$

因为

$$[\hat{L}_i, \hat{v}^2] = \sum_j [\hat{L}_i, \hat{v}_j] \hat{v}_j + \sum_j \hat{v}_j [\hat{L}_i, \hat{v}_j] = \sum_j \underbrace{\epsilon_{ijk}}_{\text{反对称}} (v_k v_j + v_k v_j) = 0. \quad (6.5.53)$$

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r). \quad (6.5.54)$$

有上面讨论可知

$$[\hat{L}, \hat{H}] = [\hat{L}, V(r)] = 0 \implies [\hat{L}, \hat{H}] = 0, \quad (6.5.55)$$

故而中心势场中角动量守恒。但因为 $[\hat{p}, V(r)] \neq 0$, 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，

$$\hat{q}_i = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \quad \hat{p}_i = \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \quad \text{其中 } i = x, y, z. \quad (6.5.56)$$

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：

$$[\hat{q}_i, F(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial \hat{p}_i}, \quad [\hat{p}_i, F(\hat{q}, \hat{p})] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial \hat{q}_i}. \quad (6.5.57)$$

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

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{q}_i \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_i} \right\rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p}_i \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_i} \right\rangle. \quad (6.5.58)$$

考虑一维运动，

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x), \quad (6.5.59)$$

则有

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_x} \right\rangle = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m} \quad (6.5.60)$$



$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} \right\rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle \hat{F}_x \rangle. \quad (6.5.61)$$

公式 (6.5.60) 被称作为埃伦费斯特第 1 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；公式 (6.5.61) 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 6.1 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::>_<::。

埃伦费斯特第 1 定理描述的正是波包的群速度。但第 2 定理并不能和经典物理运动规律相对应，因为

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle \hat{F}_x \rangle \neq F(\langle x \rangle)_{\text{经典}} = -\frac{\partial \langle V(\hat{x}) \rangle}{\partial \langle \hat{x} \rangle}. \quad (6.5.62)$$

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 $V(x) = kx$ ($F(x) = \text{常数}$);
- 简谐振子势 $V(x) = kx^2/2$:

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

下面我们看一下量子 and 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，

$$F(x) = F(\langle x \rangle) + F'(\langle x \rangle)(x - \langle x \rangle) + F''(\langle x \rangle) \frac{1}{2} (x^2 - \langle x \rangle^2) + \dots \quad (6.5.63)$$

对上式两边求平均值

$$\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{\Delta x^2}{2} F''(\langle x \rangle) + \dots, \quad \Delta x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \quad (6.5.64)$$

经典极限要求

$$\langle F(x) \rangle \approx F(\langle x \rangle) \implies \left| \frac{\Delta x^2 F''(\langle x \rangle)}{F(\langle x \rangle)} \right| \ll 1 \implies \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| \gg \left| \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right| \Delta x^2. \quad (6.5.65)$$

这要求：(1) 势函数变化缓慢；(2) 波包很窄，在运动过程中扩散并不显著。



6.5.6 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

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} m \langle v^2 \rangle. \quad (6.5.66)$$

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

$$\langle V \rangle = -\frac{n(n-1)}{2} \frac{Gm^2}{\langle R \rangle}. \quad (6.5.67)$$

由位力定理可知，

$$\frac{n}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{n(n-1)}{2} \frac{Gm^2}{\langle R \rangle}, \quad (6.5.68)$$

从中可得

$$m = \frac{2 \langle v^2 \rangle \langle R \rangle}{G(n-1)}. \quad (6.5.69)$$

因此，整个系统的总质量是

$$nm = \frac{2 \langle v^2 \rangle}{G} \langle R \rangle \frac{n}{n-1}. \quad (6.5.70)$$

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。

6.5.7 能量和时间不确定性

参见课堂笔记。。。



第 7 章 量子力学的矩阵形式



前面我们详细研究了薛定谔的波动力学，将量子问题转化为定态薛定谔方程，并在给定边界条件下求解能量本征值和相应的本征函数。本章中我们讨论量子力学的矩阵形式，或者说，希尔伯特空间的几何性质。

7.1 态矢量和表象变换

7.1.1 希尔伯特空间的几何性质

前面我们讲过，量子力学中波函数可以抽象为希尔伯特空间中的一个态矢量，用狄拉克符号记作为 $|\psi\rangle$ 。我们根据所研究物理对象的性质选取合适的力学量完全集 $\{\hat{F}, \dots\}$ 的共同本征函数组 $\{\phi_k\}$ ，其中 k 表示一组完全的量子数。这些共同本征函数构成了一组正交完备归一的基矢，并且可以覆盖整个希尔伯特空间，即

$$\begin{aligned} 1) \quad & \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk} \\ 2) \quad & \forall |\psi\rangle, |\psi\rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle, a_k = \langle \phi_k | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

我们称这样一组基矢为 F 表象。其中 a_k 表示 $|\psi\rangle$ 在基矢 ϕ_k 方向上的投影，我们也可将之理解为态矢量 $|\psi\rangle$ 在 $\{|\phi_k\rangle\}$ 为基矢所张开“坐标系”中的坐标。当选定一组力学量完全集后，也即选取坐标系后， $\{a_k = \langle \phi_k | \psi \rangle\}$ 的集合和 $|\psi\rangle$ 是完全等价的，这组数（或“坐标”）就是态矢量 $|\psi\rangle$ 在 F 表象中的表示。不同表象中的表示仅仅是在不同坐标系中对同一个态矢量的描述。

考虑一个任意态矢量在 F 表象中的表示

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle = \sum_k \langle \phi_k | \psi \rangle |\phi_k\rangle = \sum_k \underbrace{|\phi_k\rangle \langle \phi_k|}_{\hat{P}_k} |\psi\rangle, \quad (7.1.2)$$

其中我们定义投影算符 \hat{P}_k

$$\hat{P}_k \equiv |\phi_k\rangle \langle \phi_k|, \quad (7.1.3)$$

其作用是将态矢量 $|\psi\rangle$ 投影到第 k 个基矢方向。例如在平面几何中，我们可以将 $x-y$ 平面上一个矢量 $\vec{R} = a\vec{e}_x + b\vec{e}_y$ 投影到 x 或 y 方向。选择基矢

$$\vec{e}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.1.4)$$

则有矢量 \vec{R} 为

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad (7.1.5)$$

和如下的投影算符:

$$\hat{\mathbb{P}}_x = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbb{P}}_y = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.1.6)$$

将投影算符作用在矢量 \vec{R} 上可得

$$\hat{\mathbb{P}}_x \vec{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = a \vec{e}_x, \quad (7.1.7)$$

$$\hat{\mathbb{P}}_y \vec{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = b \vec{e}_y. \quad (7.1.8)$$

不严格地将, 投影算符的作用是提取出态矢量在具体表象中某个基矢方向的“坐标”。因为 $|\psi\rangle$ 是任意的, 而且厄米算符本征函数是完备的, 所以我们有

$$\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \hat{\mathbb{I}} \quad (\text{封闭性}) \quad (7.1.9)$$

对于连续谱, 则有

$$\int |\alpha\rangle d\alpha \langle \alpha| = \hat{\mathbb{I}} \quad (\text{封闭性}). \quad (7.1.10)$$

两个态矢量的内积与具体表象无关。从平面几何中我们已经知道两个矢量内积是由两个矢量之间的相对位置决定, 与具体的坐标系无关。考虑 F 表象和 F' 表象, 设其各自的基矢为 $\{\phi_k\}$ 和 $\{\phi'_\alpha\}$ 。任意两个态矢量 ψ 和 ϕ 在两个表象的表示为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k | \psi \rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle, & |\psi\rangle &= \sum_\alpha a'_\alpha |\phi'_\alpha\rangle \\ |\phi\rangle &= \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k | \phi \rangle = \sum_k b_k |\phi_k\rangle, & |\phi\rangle &= \sum_\alpha b'_\alpha |\phi'_\alpha\rangle \end{aligned} \quad (7.1.11)$$

所以不同表象下的态矢量的内积非常类似于平面几何中的简单坐标相差再求和:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \psi \rangle &= \langle \phi | \left(\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \right) | \psi \rangle = \sum_k \langle \phi | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \psi \rangle = \sum_k b_k^* a_k \\ \langle \phi | \psi \rangle &= \langle \phi | \left(\sum_\alpha |\phi'_\alpha\rangle \langle \phi'_\alpha| \right) | \psi \rangle = \sum_\alpha \langle \phi | \phi'_\alpha \rangle \langle \phi'_\alpha | \psi \rangle = \sum_\alpha b_\alpha'^* a'_\alpha. \end{aligned} \quad (7.1.12)$$

7.1.2 表象变换

在实际研究中我们经常需要在不同表象 (例如坐标表象和动量表象) 中研究同一个物理对象, 这就要求我们知道两个表象中态矢量表示之间的转化关系。考虑态矢量



$|\psi\rangle$ 在 F 表象 (本征函数组为 $\{|\phi_k\rangle\}$) 和 F' 表象 (本征函数组 $\{|\phi'_\alpha\rangle\}$) 中的表示:

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle = \sum_\alpha a'_\alpha |\phi'_\alpha\rangle. \quad (7.1.13)$$

用左矢 $\langle\phi'_\beta|$ 标积上式两侧可得

$$\langle\phi'_\beta|\psi\rangle = \sum_k a_k \langle\phi'_\beta|\phi_k\rangle = \sum_\alpha a'_\alpha \underbrace{\langle\phi'_\beta|\phi'_\alpha\rangle}_{\delta_{\alpha\beta}} = \sum_\alpha a'_\alpha \delta_{\alpha\beta} = a'_\beta \quad (7.1.14)$$

所以有

$$a'_\beta = \sum_k a_k \langle\phi'_\beta|\phi_k\rangle \equiv \sum_k S_{\beta k} a_k, \quad (7.1.15)$$

其中

$$S_{\beta k} = \langle\phi'_\beta|\phi_k\rangle. \quad (7.1.16)$$

写作为矩阵形式如下:

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\phi'_1|\phi_1\rangle & \langle\phi'_1|\phi_2\rangle & \cdots \\ \langle\phi'_2|\phi_1\rangle & \langle\phi'_2|\phi_2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}_{S_{F' \leftarrow F}} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (7.1.17)$$

简记为

$$a' = S_{F' \leftarrow F} a \equiv S_{F' F} a. \quad (7.1.18)$$

注意: S 矩阵中的第 n 列矩阵元是 F 表象中第 n 个本征矢 $|\phi_n\rangle$ 在 F' 表象中的表示。

7.1.3 坐标表象和动量表象

下面我们考虑两个最熟悉也是最不容易理解的表象——坐标表象和动量表象。坐标算符 \hat{X} 的本征方程和本征函数的正交归一性和封闭性如下:

$$\begin{aligned} \text{4本征方程} &: \hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \forall x \in \mathbb{R} \quad (\mathbb{R} = \text{实数集合}) \\ \text{正交归一} &: \langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \\ \text{封闭性} &: \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle dx \langle x| = \mathbb{I}. \end{aligned} \quad (7.1.19)$$

同理, 动量算符的本征方程和本征函数的正交归一性和封闭性为

$$\begin{aligned} \hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle, \quad \forall p \in \mathbb{R}, \\ \langle p|p'\rangle &= \delta(p-p'), \end{aligned}$$



$$\int |p\rangle dp \langle p| = \mathbb{I}. \quad (7.1.20)$$

一般而言，在力学量 \hat{A} 的连续谱表象中，

$$|\psi\rangle = \int dA |A\rangle \langle A | \psi\rangle = \int dA \psi(A) |A\rangle. \quad (7.1.21)$$

我们通常将 $\psi(A) \equiv \langle A | \psi\rangle$ 称作为 A 空间的波函数。例如我们熟悉的坐标空间波函数 $\psi(x) = \langle x | \psi\rangle$ 或动量空间波函数 $\psi(p) = \langle p | \psi\rangle$ 。下面我们通过表象理论推导我们之前已经熟悉的结果。

1) 波函数归一化

在坐标表象中，波函数归一化为

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi\rangle &= \langle \psi | \left(\int |x\rangle dx \langle x| \right) | \psi\rangle = \int \langle \psi | x\rangle \langle x | \psi\rangle dx \\ &= \int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \end{aligned} \quad (7.1.22)$$

最后一步就是我们熟悉的坐标空间波函数归一化。

2) 本征函数完备性

厄米算符的本征函数组成一组正交完备归一的基矢。量子体系的任意波函数都可以表示为厄米算符的本征函数的线性组合。设 $\psi(x)$ 为量子体系波函数，而 $\phi_n(x)$ 表示某厄米算符本征函数，则有

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x). \quad (7.1.23)$$

按照表象理论，

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle. \quad (7.1.24)$$

注意：上式中 $|\psi\rangle$ 和 ϕ_n 都是抽象态矢，并不依赖于任何表象，所以系数 c_n 和 x 无关。在此等式左方插入全等算符 $\hat{I} = \int |x\rangle dx \langle x|$,

$$\begin{aligned} \int |x\rangle dx \langle x| |\psi\rangle &= \sum_n c_n \int |x\rangle dx \langle x| |\phi_n\rangle \\ \Rightarrow \int dx |x\rangle \psi(x) &= \sum_n c_n \int dx |x\rangle \phi_n(x). \end{aligned} \quad (7.1.25)$$

再将等式两方和 $\langle x'|$ 做内积（假设积分和求和可以互换），

$$\int dx \langle x' | x\rangle \psi(x) = \sum_n c_n \int dx \langle x' | x\rangle \phi_n(x)$$



$$\begin{aligned} \Rightarrow \int dx \delta(x' - x) \psi(x) &= \sum_n c_n \int dx \delta(x' - x) \phi_n(x) \\ \Rightarrow \psi(x') &= \sum_n c_n \phi_n(x'), \end{aligned} \quad (7.1.26)$$

这正是我们熟悉的形式。

3) 坐标表象和动量表象间转换

为了在坐标表象和动量表象之间变换,

$$\begin{aligned} \psi(p) = \langle p | \psi \rangle &= \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \psi(x), \\ \psi(x) = \langle x | \psi \rangle &= \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \psi(p), \end{aligned} \quad (7.1.27)$$

我们需要知道变换系数 $\langle x | p \rangle$ 和 $\langle p | x \rangle$ 。下面我们推得 $\langle x | p \rangle$ ，并给出坐标空间中动量算符的微分形式。通常教课书中都跳过这个推导。我们从动量算符本征方程出发，

$$\hat{P} | p \rangle = p | p \rangle \quad (7.1.28)$$

用坐标算符的本征左矢标积上式得

$$\langle x | \hat{P} | p \rangle = p \langle x | p \rangle. \quad (7.1.29)$$

再插入坐标本征左矢和右矢构成的单位算符

$$\int dx' \langle x | \hat{P} | x' \rangle \langle x' | p \rangle = p \langle x | p \rangle. \quad (7.1.30)$$

我们需要计算 $\langle x | \hat{P} | x' \rangle$ ，也就是算符 \hat{P} 在坐标基矢下的矩阵元。因为坐标算符和动量算符满足对易关系

$$[\hat{X}, \hat{P}] = \hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X} = i\hbar\mathbb{I}, \quad (7.1.31)$$

所以我们有

$$i\hbar \langle x | x' \rangle = \langle x | \hat{X}\hat{P} | x' \rangle - \langle x | \hat{P}\hat{X} | x' \rangle = (x - x') \langle x | \hat{P} | x' \rangle \Rightarrow \langle x | \hat{P} | x' \rangle = \frac{i\hbar \delta(x - x')}{(x - x')}. \quad (7.1.32)$$

乍一看，这个表达式非常奇怪，它在 $x \neq x'$ 为零，但在 $x = x'$ 处是无穷大除以零。我们采用 δ 分布函数性质就可以看出它的含义。我们采用如下的 δ 函数定义

$$\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} e^{-x^2/\sigma^2}, \quad (7.1.33)$$

故有

$$\langle x | \hat{P} | x' \rangle = i\hbar \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \frac{e^{-(x-x')^2/\sigma^2}}{(x-x')}. \quad (7.1.34)$$



上式对于有限的 σ 都具有好的定义。

将上面结果代入到公式 (7.1.30)

$$p\langle x|p\rangle = \int dx' i\hbar \frac{\delta(x-x')}{(x-x')} \langle x'|p\rangle, \quad (7.1.35)$$

并将 $\langle x'|p\rangle$ 在 $x' = x$ 附近展开

$$\langle x'|p\rangle = \langle x|p\rangle + (x'-x) \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle + \frac{(x'-x)^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} \langle x|p\rangle + \dots, \quad (7.1.36)$$

我们得到

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar} p\langle x|p\rangle &= \int dx' \frac{\delta(x-x')}{(x-x')} \left[\langle x|p\rangle + (x'-x) \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle + \frac{(x'-x)^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} \langle x|p\rangle + \dots \right] \\ &= \langle x|p\rangle \int dx' \frac{\delta(x-x')}{(x-x')} - \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle \underbrace{\int dx' \delta(x-x')}_{=1} \\ &\quad + \frac{d^2}{dx^2} \langle x|p\rangle \int dx' (x-x') \delta(x-x') + \{ \dots \}^0. \end{aligned} \quad (7.1.37)$$

上式右边第一项是

$$\begin{aligned} \int dx' \frac{\delta(x-x')}{(x-x')} &= \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{e^{-(x-x')^2/\sigma^2}}{(x-x')} \\ &= \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{e^{-x^2/\sigma^2}}{x} \xrightarrow{\text{奇函数}} 0. \end{aligned} \quad (7.1.38)$$

所以我们有

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} p\langle x|p\rangle = \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle &\implies \int \frac{1}{\langle x|p\rangle} d\langle x|p\rangle = \int \frac{i}{\hbar} p dx \\ &\implies \langle x|p\rangle = C e^{i\frac{px}{\hbar}}. \end{aligned} \quad (7.1.39)$$

归一化常数 C 由 $\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$ 给出,

$$\begin{aligned} \delta(x-x') &= \int dp \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle = \int dp |C|^2 e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}} = |C|^2 2\pi\delta\left(\frac{x-x'}{\hbar}\right) \\ &= |C|^2 2\pi\hbar\delta(x-x'), \end{aligned} \quad (7.1.40)$$

其中最后一步用到 $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$ 。我们得到归一化常数 $C = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$ (取为实数), 归一化波函数为

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \quad \langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}. \quad (7.1.41)$$

在上面推导中我们仅仅使用到坐标算符和动量算符的对易关系, 下面推导动量算符在坐标表象的算符形式。将前面推导中的动量算符本征矢替换成任意态矢量, $|p\rangle \rightarrow |\psi\rangle$,

$$\langle x|\hat{P}|\psi\rangle = \int dx' \langle x|\hat{P}|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle. \quad (7.1.42)$$



将 $\langle x' | \psi \rangle$ 在 $\langle x | \psi \rangle$ 附近展开可得

$$\langle x' | \psi \rangle = \langle x | \psi \rangle + (x - x') \frac{d}{dx} \langle x | \psi \rangle + \dots, \quad (7.1.43)$$

通过前面计算我们已知，仅有一阶导数项不为零，所以有

$$\langle x | \hat{P} | \psi \rangle = -i\hbar \frac{d}{dx} \langle x | \psi \rangle \implies \hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (7.1.44)$$

注意后一个等式虽然是我们熟悉的形式，但更严格的写法是

$$\hat{P} = -i\hbar \int dx |x\rangle \frac{d}{dx} \langle x|, \quad (7.1.45)$$

它对应于希尔伯特空间中的一个算符。将 $|\psi\rangle$ 换成 $|x'\rangle$ 可得

$$\langle x | \hat{P} | x' \rangle = -i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x - x') \equiv i\hbar \frac{\delta(x - x')}{(x - x')}. \quad (7.1.46)$$

7.2 算符和表象变换

7.2.1 算符的自然展开

考虑力学量算符 \hat{L} 在某力学量算符 \hat{A} 表象（基矢为 $|\alpha\rangle$ ）中的表示。利用厄米算符本征矢量的封闭性， $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = \hat{I}$ ，可得 \hat{L} 算符在 \hat{A} 表象的自然展开

$$\hat{L} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{L} | \beta \rangle \langle \beta| = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle L_{\alpha\beta} \langle \beta|. \quad (7.2.1)$$

当 $\hat{A} = \hat{L}$ 时， $\langle \alpha | \hat{L} | \beta \rangle = L_{\beta} \delta_{\alpha\beta}$ ，所以我们得到了力学量算符 \hat{L} 的自然展开形式

$$\hat{L} = \sum_{\alpha\beta} |L_{\alpha}\rangle L_{\alpha\beta} \langle L_{\beta}| = \sum_{\alpha} |L_{\alpha}\rangle L_{\alpha} \langle L_{\alpha}|, \quad (7.2.2)$$

或当 \hat{L} 本征函数为连续谱时

$$\hat{L} = \int |L\rangle L \langle L| dL. \quad (7.2.3)$$

算符的自然展开也可以用来定义算符的函数

$$F(\hat{A}) = \sum_m |A_m\rangle F(A_m) \langle A_m| = \sum_m |A_m\rangle \sum_n \frac{F^{(n)}(0)}{n!} A_m^n \langle A_m|. \quad (7.2.4)$$

例如，算符 \hat{A} 的逆算符 \hat{A}^{-1} 是算符 \hat{A} 的函数。但是它不能用幂级数展开来定义。特别是我们在求解氢原子本征问题时已经遇到 $\langle 1/\hat{r} \rangle \neq 1/\langle \hat{r} \rangle$ 。但我们可用算符的自然展开来定义。逆算符 \hat{A}^{-1} 定义为

$$\hat{A}^{-1} = \sum_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n|. \quad (7.2.5)$$



显然这个定义是正确的, 因为

$$\begin{aligned}
 \hat{A}\hat{A}^{-1} &= \hat{A} \sum_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| = \sum_n \hat{A}|A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| \\
 &= \sum_n A_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| = \sum_n |A_n\rangle \langle A_n| = \hat{I}, \\
 \hat{A}^{-1}\hat{A} &= \sum_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| \hat{A} = \sum_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| A_n^* \\
 &= \sum_n |A_n\rangle \frac{1}{A_n} \langle A_n| A_n = \sum_n |A_n\rangle \langle A_n| = \hat{I}.
 \end{aligned} \tag{7.2.6}$$

7.2.2 算符的表示

力学量算符的作用是对波函数的一种操作, 它将一个态矢量变为另一个态矢量, 例如

$$|\varphi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle. \tag{7.2.7}$$

设在 F 表象中态矢量 $|\varphi\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 分别为

$$|\varphi\rangle = \sum_k b_k |\phi_k\rangle, \quad |\psi\rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle, \tag{7.2.8}$$

代入到前面算符操作方程中得

$$\sum_k b_k |\phi_k\rangle = \sum_k a_k \hat{L} |\phi_k\rangle. \tag{7.2.9}$$

上式两边分别乘以左矢 $\langle\phi_j|$ 后得

$$\sum_k b_k \underbrace{\langle\phi_j|\phi_k\rangle}_{\delta_{jk}} = \sum_k a_k \underbrace{\langle\phi_j|\hat{L}|\phi_k\rangle}_{L_{jk}} \implies b_j = \sum_k L_{jk} a_k, \tag{7.2.10}$$

也可写作如下的矩阵形式

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}_{\equiv [L_{jk}]} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{7.2.11}$$

其中 $[L_{jk}]$ 是算符 \hat{L} 在 F 表象中的表示。它的作用是将态矢量 $|\psi\rangle$ 表示变为态矢量 $|\varphi\rangle$ 表示。显然算符作用的结果和具体表象的选取无关。

事实上, 矩阵 $[L_{jk}]$ 描述了 F 表象的本征基矢 $|\phi_k\rangle$ 在算符 \hat{L} 的作用下所得到的新态矢量在 F 表象中的表示, 即

$$\hat{L}|\phi_k\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle \langle\phi_j|\hat{L}|\phi_k\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle \langle\phi_j|\hat{L}|\phi_k\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle L_{jk}. \tag{7.2.12}$$



写作分量形式如下:

$$\hat{L}|\phi_k\rangle = |\phi_1\rangle L_{1k} + |\phi_2\rangle L_{2k} + |\phi_3\rangle L_{3k} + \cdots \quad (7.2.13)$$

$\{L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}, \cdots\}$ 组成 \hat{L} 算符在 F 表象中矩阵表示的第 k 列元素集合。综上所述, 我们求算符 \hat{L} 在某表象中的矩阵表示, 只要将该算符作用在该表象中的基矢上, 将所得基矢在该表象中的展开系数所形成的矩阵转置, 即得 \hat{L} 在该表象中的表示。例如,

$$\begin{aligned} \hat{L}|\phi_1\rangle &= |\phi_1\rangle L_{11} + |\phi_2\rangle L_{21} + |\phi_3\rangle L_{31} + \cdots \\ \hat{L}|\phi_2\rangle &= |\phi_1\rangle L_{12} + |\phi_2\rangle L_{22} + |\phi_3\rangle L_{32} + \cdots \\ \hat{L}|\phi_3\rangle &= |\phi_1\rangle L_{13} + |\phi_2\rangle L_{23} + |\phi_3\rangle L_{33} + \cdots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.2.14)$$

其系数矩阵为

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{21} & L_{31} & \cdots \\ L_{12} & L_{22} & L_{32} & \cdots \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (7.2.15)$$

将该矩阵再转置就可得到 \hat{L} 算符在 F 表象中的矩阵表示

$$[\hat{L}]_F = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (7.2.16)$$

显然, 算符在自身表象中的表示是对角矩阵, 而矩阵元为其本征值。例如设算符 \hat{A} 的本征态矢量为 $|\alpha_i\rangle$, 满足

$$\hat{A}|\alpha_i\rangle = \alpha_i|\alpha_i\rangle. \quad (7.2.17)$$

\hat{A} 算符在自身表象中矩阵表示是

$$[A] = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \alpha_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \alpha_3 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.2.18)$$

例 1) 哈密顿算符

考虑量子力学中最重要算符 \hat{H} ,

$$\hat{H} = \sum_i |E_i\rangle E_i \langle E_i|. \quad (7.2.19)$$



能量平均值为

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_i E_i \langle \psi | E_i \rangle \langle E_i | \psi \rangle = \sum_i E_i |a_i|^2 = \langle E \rangle. \quad (7.2.20)$$

在 \hat{H} 表象（能量表象）中，哈密顿算符形式为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & E_3 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.2.21)$$

例 2) 谐振子势坐标和动量算符

选取厄米函数基矢 $\{|\phi_n\rangle, n=1, 2, \dots\}$ 后，右矢 $|\psi\rangle$ 和左矢 $\bar{\psi}$ 分别展开为

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\phi_n\rangle, \quad \langle \psi| = \sum_n C_n^* \langle \phi_n|, \quad (7.2.22)$$

其中 $C_n = \langle \phi_n | \psi \rangle$ 和 $C_n^* = \langle \psi | \phi_n \rangle$ 。因此， $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 = 1$ 。明显，右矢 $|\psi\rangle$ 在厄米函数基矢上的展开系数 $\{C_n\}$ ——也就是 $|\psi\rangle$ 的坐标——完全确定了 $|\psi\rangle$ 。此时我们可以采用列向量和行向量来分别表示 $\langle \psi|$ 和 $|\psi\rangle$

$$\langle \psi| = (C_1^* \quad C_2^* \quad \cdots \quad C_n^* \quad \cdots), \quad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (7.2.23)$$

任意一个算符 \hat{A} 在厄米函数基底下都可以用矩阵 $A_{n,m}$ 表示

$$A_{n,m} = \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle. \quad (7.2.24)$$

我们前面已经推导过 \hat{x} 和 \hat{p}_x 算符

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (7.2.25)$$

将 \hat{x} 和 \hat{p} 算符作用在简谐振子本征函数上可得如下的递推关系

$$\begin{aligned} \hat{x}\phi_n(x) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1}\phi_{n+1}(x) + \sqrt{n}\phi_{n-1}(x)), \\ \hat{p}\phi_n(x) &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\sqrt{n}\phi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1}\phi_{n+1}(x)), \end{aligned} \quad (7.2.26)$$



所以可得到 \hat{x} 和 \hat{p}_x 在厄米函数基底上的矩阵表示

$$\hat{x} \Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.2.27)$$

$$\hat{p} \Rightarrow i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.2.28)$$

这两个矩阵都是无限维的。可以验证

$$\hat{x}_{nk}\hat{p}_{km} - \hat{p}_{nk}\hat{x}_{km} = \mathbf{I}_{nm} \quad (7.2.29)$$

7.2.3 力学量的表象变换

我们在实际工作中经常会在不同表象中处理同一个物理问题，例如算符 \hat{L} 在下面两个表象各自表示为

$$\begin{aligned} F \text{ 表象 (基矢 } \{|\phi_k\rangle\}): & \quad L_{kj} = \langle\phi_k|\hat{L}|\phi_j\rangle, \\ F' \text{ 表象 (基矢 } \{|\phi'_\alpha\rangle\}): & \quad L'_{\alpha\beta} = \langle\phi'_\alpha|\hat{L}|\phi'_\beta\rangle, \end{aligned}$$

试问: L_{kj} 和 $L'_{\alpha\beta}$ 之间有什么联系?

利用

$$\begin{aligned} |\phi'_\alpha\rangle &= \sum_k |\phi_k\rangle \langle\phi_k|\phi'_\alpha\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle S_{\alpha k}^* \\ \langle\phi'_\beta| &= \sum_j \langle\phi_j|\phi'_\beta\rangle = \sum_j S_{\beta j}^* \langle\phi_j| \end{aligned} \quad (7.2.30)$$

可得

$$\begin{aligned} L'_{\alpha\beta} &= \langle\phi'_\alpha|\hat{L}|\phi'_\beta\rangle = \left(\sum_k \langle\phi_k|S_{\alpha k}\right) \hat{L} \left(\sum_j S_{\beta j}^* |\phi_j\rangle\right) \\ &= \sum_{kj} S_{\alpha k} S_{\beta j}^* \langle\phi_k|\hat{L}|\phi_j\rangle \\ &= \sum_{kj} S_{\alpha k} L_{kj} S_{j\beta}^\dagger = (SLS^\dagger)_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (7.2.31)$$

简记为

$$L' = SLS^\dagger = SLS^{-1}, \quad L' \equiv [L'_{\alpha\beta}], \quad L = [L_{kj}]. \quad (7.2.32)$$



Theorem 7.1 态矢量和力学量表示小结

	F 表象 $\{ \phi_k\rangle\}$	F' 表象 $\{ \phi'_\alpha\rangle\}$
量子态 $ \psi\rangle$	$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, a_k = \langle \phi_k \psi \rangle$	$a' = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, a'_\alpha = \langle \phi'_\alpha \psi \rangle$
物理量 \hat{L}	$L = [L_{kj}] = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$ $L_{kj} = \langle \phi_k \hat{L} \phi_j \rangle$	$L' = [L'_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} L'_{11} & L'_{12} & \cdots \\ L'_{21} & L'_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$ $L'_{\alpha\beta} = \langle \phi'_\alpha \hat{L} \phi'_\beta \rangle$
表象变换	$F \rightarrow F'$	$F' \rightarrow F$
	$a' = Sa$	$a = S^\dagger a'$
	$L' = SLS^\dagger = SLS^{-1}$	$L = S^\dagger L' S.$

其中

$$S = [S_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad S_{\alpha\beta} = \langle \phi'_\beta | \phi_\alpha \rangle. \quad (7.2.33)$$

7.3 量子力学的矩阵形式

7.3.1 本征方程

将 F 表象中的波函数 $|\psi\rangle = \sum_k a_k |\phi_k\rangle$ 代入到本征方程

$$\hat{L}|\psi\rangle = L'|\psi\rangle \quad (7.3.1)$$

可得

$$\hat{L} \sum_k a_k |\phi_k\rangle = \sum_k a_k \hat{L} |\phi_k\rangle = L' \sum_k a_k |\phi_k\rangle. \quad (7.3.2)$$

用左矢 $\langle \phi_j |$ 标积上式两侧得

$$\sum_k a_k \underbrace{\langle \phi_j | \hat{L} | \phi_k \rangle}_{L_{jk}} = L' \sum_k a_k \langle \phi_j | \phi_k \rangle = L' \sum_k a_k \delta_{jk} = L' a_j, \quad (7.3.3)$$

即

$$\sum_k (L_{jk} - L' \delta_{jk}) a_k = 0. \quad (7.3.4)$$



这是 a_k 的线性齐次代数方程组，有非平庸解的充要条件是

$$\det |L_{jk} - L'\delta_{jk}| = \begin{vmatrix} L_{11} - L' & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} - L' & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} - L' & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0. \quad (7.3.5)$$

如果 \hat{L} 是厄米算符，

$$[L_{jk}]^* = [L_{kj}], \quad (7.3.6)$$

那么上式给出 \hat{L} 算符的 N 个实数本征值，记作 L'_j , ($j = 1, 2, 3, \dots, N$)。这里我们假设上式本征方程组的维数为 N 。如果厄米算符具有不穷多的本征值，只要这些无穷多的本征值是可数的，那么我们仍然可以通过上述的方法求解 \hat{L} 的本征值。将 L'_j 代入到本征方程中就可以求解出在 F 表象中和 L'_j 相应的本征矢量 a_k^j

$$\begin{pmatrix} a_1^{(j)} \\ a_2^{(j)} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (7.3.7)$$

如果本征方程具有重根，此时体系存在简并。我们需要找到和 \hat{L} 对易的其他力学量，求解它们共同的本征态来解除简并。

例 1: 1) 泡利矩阵 $\hat{\sigma}_x$ 在 σ_z 表象中本征值和本征态

在 σ_z 表象中， $\hat{\sigma}_x$ 的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.3.8)$$

其系数行列式如下：

$$\begin{vmatrix} -L' & 1 \\ 1 & -L' \end{vmatrix} = 0 \implies L' = \pm 1. \quad (7.3.9)$$

将 $L' = +1$ 代入方程中可求解相应的本征矢。不妨设待求解的本征矢为 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ ，则有

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0 \implies a_1 = a_2. \quad (7.3.10)$$

将 $L' = -1$ 代入到方程可得

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0 \implies a_1 = -a_2. \quad (7.3.11)$$



归一化后可得在 σ_z 表象中 $\hat{\sigma}_x$ 的本征值和本征矢如下:

$$\begin{aligned} L' = +1 & : |\sigma_x = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ L' = -1 & : |\sigma_x = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.3.12)$$

从而, 我们也得到了 σ_x 表象到 σ_z 表象的变换矩阵

$$S_{\sigma_z \sigma_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.13)$$

容易验证上式。算符在自身表象中的矩阵表示是对角化的, 对角元是其本征值,

$$[\sigma_x]_{\text{自身表象}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7.3.14)$$

则在 σ_z 表象中, $\hat{\sigma}_x$ 的矩阵表示为

$$\begin{aligned} [\sigma_x]_{\sigma_z \text{表象}} &= S \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} S^\dagger \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.3.15)$$

例 1: 2) 在 $\sigma_z = +1$ 的本征态中测量 $\hat{\sigma}_x$ 的可能值的概率?

在 σ_z 自身表象中本征值为 1 的态矢量是 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 。测量 $\hat{\sigma}_x$, 我们需要将 $|\sigma_z = +1\rangle$ 态矢量在 $\hat{\sigma}_x$ 的本征态上展开, 所以测得 σ_x 的几率幅是 $A_{\sigma_x} = \langle \sigma_x | 1, \sigma_z = +1 \rangle$, 即

$$\begin{aligned} A_{\sigma_x = +1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ A_{\sigma_x = -1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (7.3.16)$$

用态矢量表示,

$$|\sigma_z = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_x = +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_x = -1\rangle, \quad (7.3.17)$$

在 σ_z 表象中上式可写作为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.18)$$



所以, 在 σ_z 表象中本征值为 $\sigma_z = +1$ 的本征矢中测量 $\hat{\sigma}_x$ 的可能值和相应的概率为

$$\begin{aligned}\sigma_x = +1 & : \text{Prob} = \frac{1}{2}, \\ \sigma_x = -1 & : \text{Prob} = \frac{1}{2}.\end{aligned}\quad (7.3.19)$$

例 2): 在 $\{L^2, L_z\}$ 表象中, 求在 $l=1$ 子空间 (也即 $\hat{L}^2 = 2\hbar^2$ 子空间) 中 \hat{L}_x 的本征值和本征矢。

首先, 求在 $\{L^2, L_z\}$ 表象中 \hat{L}_x 的矩阵。由轨道角动量升降算符可知

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ |lm\rangle &= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)} |l, m+1\rangle, \\ \hat{L}_- |lm\rangle &= \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle\end{aligned}\quad (7.3.20)$$

所以

$$\begin{aligned}\hat{L}_x |lm\rangle &= \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2} |lm\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle \\ &+ \frac{\hbar}{2}\sqrt{(l-m)(l+m+1)} |l, m+1\rangle.\end{aligned}\quad (7.3.21)$$

从而得到 \hat{L}_x 的矩阵表示为

$$[L_x] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}.\quad (7.3.22)$$

其本征方程为

$$\sum_n [(\hat{L}_x)_{mn} - l_x \hbar \delta_{mn}] a_n = 0,\quad (7.3.23)$$

即

$$\begin{pmatrix} -l_x & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -l_x & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -l_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0.\quad (7.3.24)$$

存在非平庸解的条件是

$$\begin{vmatrix} -l_x & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -l_x & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -l_x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow -l_x^3 + l_x = 0.\quad (7.3.25)$$

从而可得 \hat{L}_x 的本征值和相应的本征矢为

$$l_x = 1 \qquad l_x = 0 \qquad l_x = 1$$



$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 0 \\ -\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.26)$$

求在 \hat{L}_z 的本征值为 0 的本征态中测量 \hat{L}_x 的可取值的概率?

在 $\{L^2, L_z\}$ 表象中 \hat{L}_z 本征值为 0 的表示 (或态矢量) 是

$$|L=1, L_z=0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.3.27)$$

将其按照 \hat{L}_x 本征矢分解为

$$|L=1, L_z=0\rangle = \sum_i A_i |L=1, L_x=i\rangle, \quad (7.3.28)$$

其中 A_i 为

$$\begin{aligned} A_{+\hbar} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2}, \\ A_0 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \\ A_{-\hbar} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{2}}{2}, \end{aligned} \quad (7.3.29)$$

也即

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.30)$$

所以, 在 L_z 表象中本征值为 $L_z=0$ 的本征矢中测量 \hat{L}_x 的可能值和相应的概率为

$$\begin{aligned} L_x = +\hbar & : \text{Prob} = \frac{1}{2}, \\ L_x = 0 & : 0, \\ L_x = -\hbar & : \text{Prob} = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (7.3.31)$$



通过表象变换给出 \hat{L}_x 在 $\{L^2, L_x\}$ 表象中的矩阵形式

在 $l=1$ 的子空间中, $\{L^2, L_x\}$ 到 $\{L^2, L_z\}$ 表象的变换矩阵是

$$S_{L_z L_x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}, \quad (7.3.32)$$

而从 $\{L^2, L_z\}$ 到 $\{L^2, L_x\}$ 表象的变换矩阵是

$$S_{L_x L_z} = S_{L_z L_x}^\dagger = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.33)$$

故而, \hat{L}_x 在 $\{L^2, L_x\}$ 表象中的矩阵表示为

$$\begin{aligned} [L_x]_{L_x \text{表象}} &= S' [L_x]_{L_z \text{表象}} S^\dagger = S^\dagger [L_x]_{L_z \text{表象}} S \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{4} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.3.34)$$

这正如我们所预期的, 算符在其自身表象中的矩阵表示为对角矩阵, 且对角元素为其本征值。

7.3.2 定态薛定谔方程的矩阵形式

考虑 F 表象 $\{|\phi_k\rangle\}$, 其基矢 $|\phi_k\rangle$ 不随时间变化。任意波函数 $|\psi(t)\rangle$ 都可按照 F 表象基矢展开得

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k a_k(t) |\phi_k\rangle. \quad (7.3.35)$$

将展开后的波函数代入到薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (7.3.36)$$

可得

$$i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} |\phi_k\rangle = \sum_k a_k(t) \hat{H} |\phi_k\rangle. \quad (7.3.37)$$



用左矢 $\langle \phi_j |$ 标积上式两侧

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} \underbrace{\langle \phi_j | \phi_k \rangle}_{\delta_{jk}} &= \sum_k a_k \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle \\ \implies i\hbar \frac{da_j}{dt} &= \sum_k H_{jk} a_k. \end{aligned} \quad (7.3.38)$$

写成具体的矩阵形式为

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.3.39)$$

当 $\hat{F} = \hat{H}$ 时, $H_{jk} = E_j \delta_{jk}$,

$$i\hbar \frac{da_j(t)}{dt} = E_j a_j(t) \implies a_j(t) = a_j^0 e^{-i\hbar \frac{E_j t}{\hbar}}, \quad a_j^0 \equiv a_j(t=0). \quad (7.3.40)$$

在 H 表象 (能量表象) 中薛定谔方程是对角化的, 并且对角元是哈密顿算符的能量本征值, 此时波函数为

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_1^0 e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} \\ a_2^0 e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.3.41)$$

7.3.3 平均值

在 F 表象中, 力学量算符 \hat{L} 在态矢量 $|\psi\rangle$ 中的平均值为

$$\langle L \rangle = \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle = \sum_{jk} a_j^* \langle \phi_j | \hat{L} | \phi_k \rangle a_k = \sum_{jk} a_j^* a_k L_{jk}, \quad (7.3.42)$$

矩阵形式是

$$\langle L \rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (7.3.43)$$

如果我们选取 \hat{L} 表象, 即用 \hat{L} 本征矢作为基矢, 那么 $[L_{jk}]$ 就是一个对角矩阵。算符 \hat{L} 的平均值是

$$\langle L \rangle = \sum_{jk} a_j^* \langle \phi_j | \hat{L} | \phi_k \rangle a_k = \sum_{jk} a_j^* L_j \delta_{jk} a_k = \sum_k |a_k|^2 L_k, \quad (7.3.44)$$

这里 $|a_k|^2$ 就是在 $|\psi\rangle$ 态中测量 \hat{L} 得到 L_k 的几率。



7.4 薛定谔绘景和海森堡绘景

在薛定谔波动力学中，力学量算符不显含时间，其平均值及其几率分布随时间演化完全归于态矢量 $|\psi\rangle$ 随时间的演化，

$$\frac{d}{dt}\langle F\rangle = \frac{1}{i\hbar}\overline{[\hat{F}, \hat{H}]}. \quad (7.4.1)$$

但是波函数本身是不能测量的，与实际物理观测相关的是力学量平均值及其几率分布，那么我们是否有其他等效的描述？这就是我们下面要讨论的两种等价的量子力学描述——薛定谔绘景（picture）和海森堡绘景。

7.4.1 时间演化算符

设波函数随时间演化的行为由一个时间演化算符 $\hat{U}(t, t_i)$ 描述（简单起见，我们取 $t_i = 0$ ）

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle, \quad (7.4.2)$$

$$\hat{U}(0, 0) = 1. \quad (7.4.3)$$

态叠加原理要求 $\hat{U}(t, 0)$ 必须是线性算符

$$\hat{U}(t, 0)(a|\psi_1(0)\rangle + b|\psi_2(0)\rangle) = a\hat{U}(t, 0)|\psi_1(0)\rangle + b\hat{U}(t, 0)|\psi_2(0)\rangle, \quad (7.4.4)$$

而几率守恒要求

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle. \quad (7.4.5)$$

将 $|\psi(t)\rangle$ 代入到上式中

$$\begin{aligned} \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle &= \langle\hat{U}(t, 0)\psi(0)|\hat{U}(t, 0)\psi(0)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|\hat{U}^\dagger(t, 0)\hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle, \end{aligned} \quad (7.4.6)$$

因为态矢量 $|\psi\rangle$ 是任意的，所以

$$\hat{U}^\dagger(t, 0)\hat{U}(t, 0) = \hat{U}(t, 0)\hat{U}^\dagger(t, 0) = 1 \implies \hat{U}^\dagger(t, 0) = \hat{U}^{-1}(t, 0). \quad (7.4.7)$$

所以时间演化算符是么正算符。

将 $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle$ 代入到薛定谔方程中

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle) = \hat{H}(\hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle), \quad (7.4.8)$$



因为 $|\psi(0)\rangle$ 是任意波函数，所以我们有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t,0) = \hat{H} \hat{U}(t,0). \quad (7.4.9)$$

通过初始条件 $\hat{U}(0,0) = 1$ 可得

$$\hat{U}(t,0) = e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}. \quad (7.4.10)$$

7.4.2 海森堡方程

下面考虑力学量平均值随时间变化性质。力学量平均值为

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{F} | \psi(t) \rangle = \langle \hat{U}(t,0) \psi(0) | \hat{F} | \hat{U}(t,0) \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t,0) \hat{F} \hat{U}(t,0) | \psi(0) \rangle \\ &\equiv \langle \psi(0) | \hat{F}(t) | \psi(0) \rangle, \end{aligned} \quad (7.4.11)$$

其中

$$\hat{F}(t) \equiv \hat{U}^\dagger(t,0) \hat{F} \hat{U}(t,0) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{F} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}. \quad (7.4.12)$$

我们可以将力学量平均值对时间的依赖关系从波函数中提取出来，再将之传递给重新定义的含时力学量算符 $\hat{F}(t)$ 。此时态矢量 $|\psi(0)\rangle$ 保持不变，但力学量算符随时间变化——这就是海森堡绘景。这两种不同处理时间依赖的方法是等价的。

下面我们看一下力学量算符随时间变化关系。其变化关系如下：

$$\frac{d}{dt} \hat{F}(t) = \left(\frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger(t,0) \right) \hat{F} \hat{U}(t,0) + \hat{U}^\dagger(t,0) \left[\frac{d}{dt} \hat{U}(t,0) \right]. \quad (7.4.13)$$

从薛定谔方程及其共轭形式可知

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t,0) &= \hat{H} \hat{U}(t,0) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t,0) &= \left(\hat{H} \hat{U}(t,0) \right)^\dagger = \hat{U}^\dagger(t,0) \hat{H}^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{H}, \end{aligned} \quad (7.4.14)$$

故而，使用简化记号 $\hat{U} \equiv \hat{U}(t,0)$ （省略了时间演化算符中的时间变量），我们得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{F}(t) &= \frac{1}{-i\hbar} (\hat{U}^\dagger \hat{H}) \hat{F} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{F} \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{U} \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ -\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{F} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{H} \hat{U} \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ -\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ -\hat{H} \hat{F}(t) + \hat{F}(t) \hat{H} \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}(t), \hat{H}], \end{aligned} \quad (7.4.15)$$



其中我们用到

$$\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger = \hat{A}. \quad (7.4.16)$$

我们得到了著名的海森堡方程

$$\frac{d}{dt} \hat{F}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}(t), \hat{H}]. \quad (7.4.17)$$

7.4.3 薛定谔绘景和海森堡绘景的比较

薛定谔绘景和海森堡绘景给出完全一致的理论预言，因为物理可观测量不会因所采用的数学描述方案不同而异。

- 薛定谔绘景：波函数随时间变化而算符与时间无关，波函数随时间演化由薛定谔方程决定

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H} \psi(t). \quad (7.4.18)$$

因为力学量算符与时间无关，所以力学量完备集的基矢也不随时间变化。这就意味着希尔伯特空间的坐标系不变，变化的是态矢量。

- 海森堡绘景：波函数与时间无关，但算符随时间变化，其变化行为由海森堡方程决定

$$\frac{d}{dt} \hat{F}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}(t), \hat{H}]. \quad (7.4.19)$$

因为海森堡绘景中力学量算符 $\hat{F}(t)$ 随时间变化，所以希尔伯特空间的坐标系随时间而转动，但是态矢量 $|\psi(0)\rangle$ 不随时间变化。

两者之间的差别可参见图形7.1。这完全类似于经典力学中的坐标系变换中的主动和被动图像。实际工作中，采用薛定谔绘景来求解哈密顿算符的本征方程较为方便，但海森堡绘景更适于理论研究，因为其形式更类似于经典物理图像——物理量（算符）主动变化，特别是经典物理中没有波函数。1925年狄拉克受海森堡工作的启发，通过和经典哈密顿方程对比而得到经典和量子的对应原理。

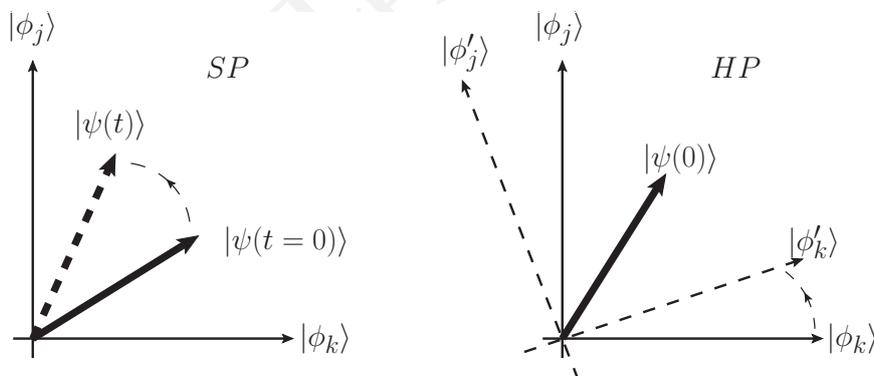


图 7.1: 薛定谔绘景和海森堡绘景的比较。



Theorem 7.2 薛定谔绘景和海森堡绘景

力学量算符

态矢量

$$\hat{F}_S(t) = \hat{F}_S(0) = \hat{F}_S$$

$$\psi_H(t) = \psi_H(0) = \psi_S(0) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \psi_S(t)$$

$$\hat{F}_H(t) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{F}_S e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_S(t) = \hat{H} \psi_S(t)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{F}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}_H(t), \hat{H}]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_H(t) = 0.$$

7.4.4 狄拉克在 1925

对于狄拉克来说, 1925 年的夏天是异常难忘的。他试图将非对易性和经典力学结合起来。几乎一个世纪以前, 哈密顿已经建立了哈密顿方程来描述经典物理中物体的运动规律。在哈密顿建立的分析力学中, 物体的状态是由任意时刻物体的位置和动量来描述。整个物理体系的运动规律完全由体系的哈密顿量控制,

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (7.4.20)$$

物体位置坐标和动量随时间的演化性质遵从如下的正则方程——哈密顿方程

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \quad (7.4.21)$$

设 $f(x, p, t)$ 是坐标、动量和时间的某个函数, 它对时间的全导数为

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp}{dt}, \quad (7.4.22)$$

将哈密顿方程代入后得

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}, \quad (7.4.23)$$

其中引入 H 和 f 的泊松括号 $\{f, H\}$:

$$\{f, H\} = \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (7.4.24)$$

对任意的一对变量 f 和 g , 泊松括号定义为

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial x}. \quad (7.4.25)$$

当 $f = x$ 且 $g = p$ 时, 我们得到了关系式

$$\{x, p\} = 1. \quad (7.4.26)$$

不显含时间的物理量 $f(x, p)$ 随时间演化行为是

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp}{dt} = \{f, H\}. \quad (7.4.27)$$



狄拉克发现：除以 $i\hbar$ 因子后，量子力学算符对易子起到了和分析力学中的泊松括号相类似的作用：

经典	量子
$\{x, p\} = 1$	$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$
$\frac{df}{dt} = \{f, H\}$	$\frac{d\hat{f}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{H}]$

狄拉克从而得到了经典和量子的对应原理：“将经典物理中的泊松括号替换成量子对易子并除以 $i\hbar$ ”。狄拉克将不对易的量子物理量称作为 q -数 (q-numbers)，而经典物理量为 c -数 (c-numbers)。1925 年 11 月 7 日，狄拉克完成他的量子理论，并在同年 12 月份发表文章，题目是 “The Fundamental Equations of Quantum Mechanics”¹。

1. P.A.M. Dirac, "The Fundamental Equations of Quantum Mechanics", Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 109, No. 752. (1925), pp. 642-653.

