三. 本征函数的正交性

厄米算符的本征函数的一个重要性质是正交性。

首先，什么是正交性？

一般地，如果两个函数ψ_1和ψ_2满足下列关系：

$$\boxed{\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0} \qquad (1)$$

式中积分是对变量变化地全部区域进行的，则我们称ψ_1和ψ_2相互正交。

为了表述方便，通常将积分 $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau$ 表示成 (ψ_1, ψ_2) 这种形式，即：

$$\boxed{(\psi_1, \psi_2) = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau} \qquad \textbf{(2)}$$

实质上是函数 ψ_1 和 ψ_2 的标积形式。按正交的定义，有：如果 $\boxed{(\psi_1, \psi_2) = \mathbf{0}}$，则 ψ_1 和 ψ_2 正交。

定理：厄米算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交。

证明：

设ψ_m和ψ_n是厄米算符$\hat{O}$的任意两个本征函数，相应的本征值分别为O_m和O_n，且$O_m \neq O_n$

即：

$$\hat{O}\psi_n = O_n\psi_n \qquad (3)$$

$$\hat{O}\psi_m = O_m\psi_m \qquad (4)$$

对(4)式取复共轭，利用厄米算符的本征值必为实数的性质，

即$O_m^* = O_m$得:

$$\hat{O}^* \psi_m^* = O_m \psi_m^* \tag{5}$$

将(5)式两边右乘ψ_n，并在全空间积分得

$$\int \hat{O}^* \psi_m^* \psi_n d\tau = O_m \int \psi_m^* \psi_n d\tau \tag{6}$$

利用(2)式，(6)式可表示成

$$(\hat{O}\psi_m, \psi_n) = O_m(\psi_m, \psi_n) \tag{7}$$

利用是$\hat{O}$厄米算符，上式左边

$$(\hat{O}\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, \hat{O}^+ \psi_n)$$

$$=(\psi_m,\hat{O}\psi_n)$$
$$=(\psi_m,O_n\psi_n)$$
$$=O_n(\psi_m,\psi_n)$$

所以：

$$(O_m-O_n)(\psi_m,\psi_n)=0 \tag{8}$$

由于$O_m \neq O_n$，欲使**(8)**式成立，则必须

$$(\psi_m,\psi_n)=0 \tag{9}$$

即：ψ_m与ψ_n正交，定理得证。

如果厄米算符$\hat{O}$的一个本征值O_n是f度简并的，即属于本征值O_n的本征函数不止一个，而是f个：ψ_{n1}，ψ_{n2}，…，ψ_{nf}。且

$$\hat{O}\psi_{ni} = O_n\psi_{ni}, \qquad i = 1,2,\ldots,f \tag{10}$$

则上面的证明对这些函数不能适用，一般说来，这些函数并不一定相互正交。

但是，我们总可以用f^2个常数A_{ji}把这f个函数线性组合成个新函数ψ_{nj}：

$$\psi_{nj} = \sum_{i=1}^{f} A_{ji}\psi_{ni}, \qquad j = 1,2,\ldots,f \tag{11}$$

使得这些新函数ψ_{nj}是相互正交的。

四．本征函数的归一化（连续谱本征函数的“归一化”）

为了解决连续谱本征函数的“归一化”问题，如在数学上不过分要求严格，引用狄喇克的 δ 函数是十分方便的。关于 δ 函数的性质见附录 I。

δ 函数定义为：

$$\delta(x-x_0)=\begin{cases}0, x\neq x_0\\ \infty, x=x_0\end{cases} \qquad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x_0)dx=1 \qquad (2)$$

或者等效地表述为：对于在 $x = x_0$ 附近连续地任何函数 $f(x)$：

$$f(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx \qquad \textbf{(3)}$$

另外，根据傅立叶积分公式，对于分段连续函数 $f(x)$，有

$$f(x_0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dk f(x) e^{ik(x - x_0)} \qquad \textbf{(4)}$$

比较**(3)**式和**(4)**式，可得：

$$\boxed{\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x - x_0)} dk} \qquad \textbf{(5)}$$

利用公式**(5)**,我们可对一些连续谱的本征函数进行归一化。

例如：一维情况下，自由粒子的动量本征函数

$$\psi_{p_x}(x) = Ae^{ip_x x/\hbar},$$

于是，归一化：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'_x}{}^*(x)\psi_{p_x}(x)dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i(p_x - p'_x)x}{\hbar}} dx$$

$$= A^2\hbar \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{ix(p_x - p'_x)}{\hbar}} d\left(\frac{x}{\hbar}\right) \quad \text{（利用(5)式）}$$

$$= A^2\hbar 2\pi\delta(p_x - p'_x)$$

$$\equiv \delta(p_x - p'_x)$$

即：$$A^2\hbar 2\pi = 1$$

$$\therefore A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$\therefore \psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x/\hbar} \tag{6}$$

对于三维情况，类似地可得：

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \tag{7}$$

(7)式满足归一化条件：

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{p}'}^{*}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})d^3\vec{r} = \delta(\vec{p}-\vec{p}')} \tag{8}$$

五．在给定状态里力学量取值的几率

在前面，我们已经讲过，在量子力学中，测量某一个力学量时，所有可能出现的值，都是这个力学量算符的本征值。

现在，我们要问：在一个任意给定的状态里，测量某一力学量得到不同值（本征值）的几率是多少？

一般地，问在状态（任意给定）$\psi(\vec{r},t)$测量力学量 $\mathbf{F}$，它取不同值（本征值）的几率是多少？

方法和步骤：

第一步：先求力学量算符$\hat{F}$的本征方程

$$\hat{F}\phi_i(\vec{r}) = f_i\phi_i(\vec{r}) \qquad \textbf{(1)}$$

其中$\phi_i(\vec{r})$是归一化的本征函数，f_i为本征值。

第二步：将任意给定的状态$\psi(\vec{r},t)$用本征函数$\phi_i(\vec{r})$展开

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_i C_i(t)\phi_i(\vec{r}) \qquad \textbf{(2)}$$

第三步：求展开式(2)中的展开系数$C_i(t)$：对(2)式两步左乘$\phi_j^*(\vec{r})$，并积分

$$\int \phi_j^*(\vec{r})\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r} = \sum_i C_i(t)\int \phi_j^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d^3\vec{r}$$

$$= \sum_i C_i(t)\delta_{ji} \qquad \textbf{(3)}$$

（利用本征函数的正交归一性，上式右边的积分为 δ_{ji}）

$$\therefore C_i(t) = \int \phi_i^*(\vec{r})\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r} \qquad \textbf{(4)}$$

求得 $C_i(t)$ 后，就可得到力学量 $\mathbf{F}$ 在态 $\psi(\vec{r},t)$ 中取值 f_i（本征值）的几率。

定理：在状态$\psi(\vec{r},t)$中测量力学 $\mathbf{F}$ 得到值f_i（本征值）的几率是$\left|C_i(t)\right|^2$。

证明：假设在$\psi(\vec{r},t)$中力学量$\mathbf{F}$ 取值f_i时的几率为w_i

首先，由几率的性质和平均值的定义有

$$\boxed{\sum_i w_i = 1,\ \ \bar{f} = \sum_i w_i f_i} \qquad (5)$$

另一方面，根据量子力学中求力学量 $\mathbf{F}$ 的平均值的概率，在$\psi(\vec{r},t)$中，$\mathbf{F}$ 的平均值为

$$\bar{f} = \int \psi^* \hat{F} \psi d^3\vec{r} \qquad (6)$$

利用展开式(2)式，上式变为

$$
\begin{aligned}
\bar{f} &= \sum_{ij} C_i^* C_j \int \phi_i^* \hat{F} \phi_j d^3\vec{r} \\
&= \sum_{ij} C_i^* C_j f_j \int \phi_i^* \phi_j d^3\vec{r} \\
&= \sum_{ij} C_i^* C_j f_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i |C_i|^2 f_i
\end{aligned}
\tag{7}
$$

而对于波函数应满足归一化条件，即

$$
\begin{aligned}
1 &= \int \psi^{*} \psi d^{3}\vec{r} \\
&= \sum_{ij} C_i^{*} C_j \int \phi_i^{*} \phi_j d^{3}\vec{r} \\
&= \sum_{ij} C_i^{*} C_j \delta_{ij} \\
&= \sum_{i} \left| C_i \right|^{2}
\end{aligned}
\tag{8}
$$

将(7)，(8)两式与(5)式中的式子分别比较，可得：

$$
w_i = \left| C_i \right|^{2} \tag{9}
$$

即证。

以上讨论的是分立谱的情况。

对于是连续谱的情况，类似地讨论，只是将**(2)**式中的求和$\sum$写成积分$\int$形式

$$\psi(\vec{r},t)=\int C_f(t)\phi_f(\vec{r})df \qquad \textbf{(10)}$$

而其中的展开系数$C_f(t)$为

$$C_f(t)=\int \phi_f^*(\vec{r})\psi(\vec{r},t)d^3\vec{r} \qquad \textbf{(11)}$$

取值f的几率密度为

$$\rho_f=\left|C_f\right|^2 \qquad \textbf{(12)}$$

更一般的情况，算符$\hat{F}$的本征值部分是分立谱f_n，部分是连续谱f，此时

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n C_n\phi_n(x)+\int C_f(t)\phi_f(x)df \qquad \textbf{(13)}$$

其中展开系数C_n和C_f分别由**(4)**，**(11)**式给出。在$\psi(\vec{r},t)$中，测量力学量 **F** 得到结果为f_n的几率密度为$\left|C_n\right|^2$，得到结果为f的几率密度为$\left|C_f\right|^2$。

这些结论，是量子力学的基本假设，它实质上是态叠加原理的反映。

在以上的讨论中，有一个重要的条件，这就是：用算符的本征函数 $\phi_i(\bar{r})$ 能够展开任意态函数 $\psi(\bar{r},t)$，即下式成立

$$\boxed{\psi(\bar{r},t)=\sum_i C_i(t)\phi_i(\bar{r})}$$

这个条件我们称为本征函数系的完备性。

从数学上证明本征函数的完备性是比较复杂的，但从物理上可以推断，如果 $\psi(\bar{r},t)$ 是微观粒子的一个实际运动状态，而在这一状态中能对力学量 $\mathbf{F}$ 进行测量，则一定能进行上式的展开。

例题：粒子在宽度为 **a** 的一维无限深方势阱中运动，所处状态的波函数为 $\psi(x) = Ax(a-x)$，求在该状态粒子能量可取的数值及取这些数值的几率。

解：

首先，求出一维无限深方势阱中粒子的本征值和本征函数（这个工作已在前面做过）

本征值：$E = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \dfrac{n^2h^2}{8ma^2}$ ，$n = 1,2\ldots$

本征函数：$\phi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin(\dfrac{n\pi}{a}x)$

其次，将 $\psi(x)$ 用本征函数 $\phi_n(x)$ 展开：

$$\psi(x) = \sum_n C_n \phi_n(x),$$ 即：

$$Ax(a-x) = \sum_n C_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi x}{a}$$

而展开系数 C_n 为：$$C_n = \int_0^a \psi(x)\phi_n^*(x)dx$$

即：$$C_n = \int_0^a Ax(a-x)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}dx$$

$$= A\sqrt{\frac{2}{a}}2a^3[1-(-1)^n]/(n\pi)^3 \quad ,$$

$$n = 1,2\ldots$$

由于当n为偶数时：$C_n = \mathbf{0}$

所以n只能取奇数，此时：

$$C_n = 4A\sqrt{\frac{2}{a}}a^3/(n\pi)^3, \; n = 1,3,5\ldots$$

相应的能量取值为

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1,3,5\ldots$$

其几率为：

$$w_n = |C_n|^2 = \frac{A^2 32a^5}{(n\pi)^6}, \quad n = 1,3,5\ldots$$

其中归一化常数 **A** 可由 $\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$

求得：

$$A^2 = \frac{30}{a^5}$$

因而，几率为：

$$w_n = \frac{960}{(n\pi)^6} \quad , \qquad n = 1,3,5\ldots$$

所以，粒子在状态 $\psi(x) = Ax(a-x)$ 中，能量可取的数值是

$$E=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \qquad n=1,3,5\ldots$$

取这些数值的几率是 $w_n=\frac{960}{(n\pi)^6}, \quad n=1,3,5\ldots$

§2.3 力学量的完全集（组）、算符的对易关系

我们已知道：①在量子力学中，系统的状态由波函数来描述，借助于波函数可以确定在给定的状态里系统的所有性质；②在量子力学中，系统的性质是用力学量来描述的，如果在某时刻知道了描写系统力学性质的所有独立的力学量的数值，那么就知道了系统在此时刻的物理状态。而力学量是用线性厄米算符表示。

量子力学中力学量的特点：

(a). 在量子力学中，有些力学量不能同时有确定的值，因此不能同时测定。

例如：德布罗意波函数（单色平面波）

$$\psi_{p_x}(x,t)=Ae^{i(p_x x-Et)/\hbar}$$

它也是动量分量 p_x 的本征函数，而在它所描述的状态里，p_x 有确定值（即本征值）。但坐标 x 却没有确定值，因为这一状态里 $\left|\psi(x,t)\right|^2$ 是常数，这说明粒子在坐标可以以相同的几率取任何值，于是粒子的位置 x 是完全不确定的。（力学量之间的不能同时具有确定值的根源：微观粒子的波粒二象性。）

(b). 在量子力学中，即使知道了能同时具有确定值的所有力学量，但在这些力学量中，有一些不是独立的。

例如：自由粒子的能量和动量可以同时测定，但由于 $E=\dfrac{p^2}{2m}$，使得 E，p 中只有一个是独立的变量。

根据量子力学中力学量的这些特点，于是人们自然会问：在量子力学中，哪些力学量同时有确定的值？或者哪些力学量能被同时测量？

大家知道，在量子力学中，力学量是用线性厄米算符来表示的，于是，以上问题变为：如果已知各力学量的算符，如何判断它们是否能同时被测定呢？

这一节就来讨论量子力学中，力学量同时有确定值的条件。

（一）、力学量同时有确定值的条件

大家知道，如果系统处于力学量算符 $\hat{F}$ 的一个本征函数所描述的状态，则力学量 $\mathbf{F}$ 有确定的值，这个值就是相应的本征值 f（要求解本征方程：$\hat{F}\psi = f\psi$）。

显然，如果这个波函数也是其他几个力学量算符的本征函数，那么在这个状态，这些力学量就都有确定值，分别取它们的本征值。

可见，判断几个力学量是否同时可测的问题，实际上是如何判断它们的算符是否有共同的本征函数的问题。更严格地说：是如何判断它们是否有共同的本征函数系的问题。

在讨论这个问题之前，先简单回顾一下前面所学的有关算符的代数运算。

算符不是普通的数，但是可以对它们定义代数运算。

① 算符加法的定义是：若算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别作用到任意函数 ψ 上，所得的结果的和，等效于 $\hat{C}$ 算符作用到 ψ 上的结果，则称 $\hat{C}$ 为 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 的积，即

若 $\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$，则 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

② 算符乘法的定义是：若算符 $\hat{B}$、$\hat{A}$ 相继对任意函数 ψ 作用的结果，等效于算符 $\hat{C}$ 对 ψ 的作用结果，即

若 $\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$，则：$\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$

注意：算符的乘法满足乘法的结合律和分配律，但一般不满足交换律。即一般地，算符的乘积与次序有关，也就是 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$。

例子：$x\hat{p}_x \neq \hat{p}_x x$，这是因为：

一方面，$x\hat{p}_x\psi = x(-i\hbar x\dfrac{\partial\psi}{\partial x}) = -i\hbar x\dfrac{\partial\psi}{\partial x}$

另一方面，$\hat{p}_x(x\psi) = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar x\dfrac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi$

$$\therefore\ x\hat{p}_x \neq \hat{p}_x x$$

通常，若$\boxed{\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}}$，称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 是不对易的，若$\boxed{\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}}$，则称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 是对易的。

算符之间的对易性与它们是否有共同的本征函数系有密切关系，这种关系表现在以下两个定理：

定理一：若力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同本征函数系，则 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 相互对易，即 $\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}$。

证明：设 ϕ_n 是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同本征函数系中的任意一个函数，

则

$$\left.\begin{aligned}\hat{F}\phi_n &= f_n\phi_n \\ \hat{G}\phi_n &= g_n\phi_n\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

用$\hat{G}$左乘第一式的两边，用$\hat{F}$左乘第二式的两边，并将所得结果相减，则有

$$(\hat{G}\hat{F}-\hat{F}\hat{G})\phi_n=(f_n g_n-g_n f_n)\phi_n=0 \qquad \textbf{(2)}$$

设ψ是任意波函数，由于ϕ_n组成完全系，我们可将ψ按ϕ_n展开为级数

$$\psi=\sum_n a_n\phi_n \qquad \textbf{(3)}$$

于是

$$(\hat{G}\hat{F}-\hat{F}\hat{G})\psi=\sum_{n}a_{n}(\hat{G}\hat{F}-\hat{F}\hat{G})\phi_{n}=0 \quad \textbf{(4)}$$

即： $\hat{G}\hat{F}-\hat{F}\hat{G}=0$

$\therefore\ \hat{G}\hat{F}=\hat{F}\hat{G}$

即： $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 相互对易。

定理二：若 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 是可对易的，则它们有共同的、完备的本征函数系。

证明：假设 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的本征值都没有简并。

ψ_n 是 $\hat{F}$ 的任意一个本征函数，即

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$$

用 $\hat{G}$ 从左边作用于上式两端，并利用 $\hat{G}\hat{F} = \hat{F}\hat{G}$（对易关系），则有：

$$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = \hat{G}\hat{F}\psi_n = f_n(\hat{G}\psi_n)$$

上式表明：$\hat{G}\psi_n$也是$\hat{F}$的本征函数，且对应的本征值也是f_n。由于假定f_n不简并，故$\hat{G}\psi_n$和ψ_n描述同一个本征态，因而$\hat{G}\psi_n$和ψ_n只差一个相乘的常数，令这个常数为g_n，则有

$$\hat{G}\psi_n = g_n\psi_n$$

上式正是$\hat{G}$的本征方程形式，即证明了ψ_n也是$\hat{G}$的本征函数。由于ψ_n是$\hat{F}$的任意一个本征函数，所以，$\hat{F}$和$\hat{G}$有共同的本征函数系。

在算符本征值有简并情况下，也可得到同样的结论。（见曾谨言书）

以上两个定理表明：力学量同时有确定值（可测）的充分必要条件是它们的算符相互对易。

㈠. 力学量的完全集（组）

前面，我们知道：对于给定的一个系统，所有能同时可测（同时有确定值）的独立力学量的一组数值确定了系统的一个状态。

现在又知道：这组力学量的算符是相互对易的。

我们称这样一组能完全确定系统状态的独立力学量为力学量的完全集（组）。

完全集中力学量的数目等于系统的自由度数。一个量子力学系统的自由度数是由实验确定的。

在一些简单情况下，量子系统的自由度数目等于相应的经典力学系统的自由度。

例 **1**：无自旋的自由粒子，和经典力学中的粒子一样，自由度数目为 **3**：$\hat{p}_x$，$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$（经典自由粒子是 **x,y,z**）

这是因为：动量 $\hat{p}_x$，$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$ 算符相互对易，所以它们有共同本征函数

$$\psi_p(\bar{r},t) = Ae^{i(\bar{p}\cdot\bar{r}-Et)/\hbar}$$ （德布罗意波）

并且组成完全系。

在态$\psi_p(\bar{r},t) = Ae^{i(\bar{p}\cdot\bar{r}-Et)/\hbar}$中，这三个算符同时具有确定值$p_x$，$p_y$，$p_z$（本征值），所以完全确定自由粒子的状态需要三个力学量$\hat{p}_x$，$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$。

例 2：氢原子中电子：氢原子中的电子在核的库仑场中运动，

略去电子的自旋。则氢原子中电子的哈米顿算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+U(\vec{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})-\frac{\hbar^2}{2mr^2}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]+U(\vec{r})$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}+U(\vec{r}) \qquad (1)$$

角动量平方算符

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

(2)

角动量 **z** 分量算符

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$ **(3)**

很容易证明：$\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 及 $\hat{L}_z$ 是相互对易的，而且它们有共同本征函数系（即氢原子的定态波函数 ψ_{nlm}），在这些态中，$\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 有确定值，分别是 E_n，$l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$。所以完全确定氢原子中电子的状态（无自旋）需要这三个相互对易的力学量 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 来描述。

通常在原子中电子的状态用 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的量子数：即主量子数 n，角量子数 l 和磁量子数 m 来确定。这是原子物理中大家熟知的事实。

如果已知确定系统状态的力学量完全集的一组本征值，描述系统这个状态的波函数也就知道了，这就是这组力学量算符的一个相应的共同本征函数。因此，用力学量完全集描述状态和用波函数描述状态是一致的。

(二). 对易关系

微观粒子的力学量一般说来不具有确定值，两个力学量一般说来不能同时具有确定值，这就是量子力学与经典力学相区别的特点，是微观粒子波粒二象性的体现。

上面已看到，力学量之间能否同时有确定值与力学量的算符之间是否对易有直接的关系。因此，不可对易性是量子力学量——算符，区别与经典力学中力学量——普通数的根本性质。

通常称乘法服从交换律，因而可对易的数为 **c** 数(**classical**)；而称乘法不服从交换律，因而不可对易的数为 **q** 数(**quantum**)。

经典力学中的力学量用 **c** 数表示，量子力学中的力学量用 **q** 数表示。算符就是一种 **q** 数，矩阵也是一种 **q** 数。

利用对易关系可以方便地研究两个算符的对易性质。设 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 为两个算符，则定义

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

为它们的对易关系。

例 3：求坐标算符与动量算符的对易关系。

解：在计算对易关系时，特别注意：算符的意义在于它对波函数的作用，因此，必须将算符作用到任意波函数上来计算。设 ψ 是任意波函数，考虑到

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

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

所以：

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

即：

$$\boxed{[x, \hat{p}_x] = i\hbar} \quad \textbf{(1)}$$

完全类似地有：

$$\boxed{[y, \hat{p}_y] = i\hbar} \quad \textbf{(2)}$$

$$\boxed{[z, \hat{p}_z] = i\hbar} \quad \textbf{(3)}$$

另外，可以证明，坐标算符和动量算符的不同分量之间是对易的

$$\boxed{[x, \hat{p}_y] = [y, \hat{p}_x] = [z, \hat{p}_x] = \ldots = 0} \quad \textbf{(4)}$$

坐标算符的不同分量之间是对易的

$$\boxed{[x,y]=[x,z]=[z,y]=\ldots=0} \tag{5}$$

动量算符的不同分量之间是对易的：

$$\boxed{[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=[\hat{p}_y,\hat{p}_z]=\ldots=0} \tag{6}$$

将以上(1)-(6)式写在一起就是：

$$[x_i,x_j]=0;\ [\hat{p}_i,\hat{p}_j]=0;\ [x_i,\hat{p}_j]=i\hbar\delta_{ij} \tag{7}$$

这就是坐标和动量算符各分量之间的全部对易关系。

下面，我们给出算符之间的一些恒等式：

$$[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}] \qquad \textbf{(8)}$$

$$[\hat{A},\hat{A}]=0 \qquad \textbf{(9)}$$

$$[\hat{A},\alpha]=0 \quad (\alpha \text{ 为 } \mathbf{c} \text{ 数}) \qquad \textbf{(10)}$$

$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}] \qquad \textbf{(11)}$$

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}] \qquad \textbf{(12)}$$

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B} \qquad \textbf{(13)}$$

$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0 \qquad \textbf{(14)}$$

下面我们来证明其中(11)式，其余各式的证明完全类似。

设ψ为任意波函数，则

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

$$\therefore\quad [\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$$

例 4．证明坐标、动量算符和角动量算符有如下对易关系：

$$\boxed{[\hat{L}_x, y] = i\hbar z}, \boxed{[\hat{L}_y, z] = i\hbar x}, \boxed{[\hat{L}_z, x] = i\hbar y} \quad \textbf{(15)}$$

$$\boxed{[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar \hat{p}_z}, \boxed{[\hat{L}_y, \hat{p}_z] = i\hbar \hat{p}_x}, \boxed{[\hat{L}_z, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{p}_y} \quad \textbf{(16)}$$

证明：在证明之前，先介绍一种数学符号：列维——席维塔（**Levi-Civita**）符号，其定义为

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \quad \textbf{(17)}$$

$$\varepsilon_{123} = 1 \quad \textbf{(18)}$$

式中$\alpha, \beta, \gamma = (1,2,3)$．$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$对于任何两个指标对换，要改变正负号。因此，若有两个指标相同，则为零，例如$\varepsilon_{112} = \varepsilon_{121} = 0$。

利用列维—席维塔符号，可将角动量分量写成：

$$\hat{L}_i = [\vec{r} \times \hat{\vec{p}}]_i = \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} x_l \hat{p}_m \qquad \textbf{(19)}$$

利用恒等式**(13)**，有

$$\begin{aligned}[\hat{L}_i, x_j] &= \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} [x_l \hat{p}_m, x_j] \\ &= \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} ([x_l, x_j]\hat{p}_m + x_l[\hat{p}_m, x_j]) \\ &= \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} x_l (-i\hbar \delta_{mj}) \\ &= i\hbar \sum_{l} \varepsilon_{ijl} x_l \qquad \textbf{(20)}\end{aligned}$$

将上式分别写出来，就是**(15)**式。

完全类似可以证明：

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ijl} \hat{p}_l \tag{21}$$

明显写出来就是**(16)**式。

利用恒等式(13)式和以上结论(20)、(21)不难证明角动量算符不同分量之间，以及它们和角动量平方之间有如下对易关系：

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z \quad , \quad [\hat{L}_y,\hat{L}_z]=i\hbar\hat{L}_x \quad , [\hat{L}_z,\hat{L}_x]=i\hbar\hat{L}_y \tag{22}$$

$$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0 \tag{23}$$

其中(22)式可合成：

$$[\hat{L}_i,\hat{L}_j]=i\hbar\sum_l \varepsilon_{ijl}\hat{L}_z \tag{24}$$

有时也写成

$$\boxed{\hat{L}\times\hat{L}=i\hbar\hat{L}} \tag{25}$$

[注意]：

前面我们已经证明：若$\hat{F}$和$\hat{G}$是可对易的，则它们有共同的完备的本征函数系。由（23）式$[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$，可知：$\hat{L}^2$分别与角动量的三个分量$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$对易。能否认为：$\hat{L}^2$、$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$有共同的本征函数系？

以上表明：

$\hat{L}^2$ 只与 $\hat{L}_x$ 有共同的本征函数系；

$\hat{L}^2$ 只与 $\hat{L}_y$ 有共同的本征函数系；

$\hat{L}^2$ 只与 $\hat{L}_z$ 有共同的本征函数系（即：$Y_{lm}(\theta,\varphi)$）；

但：$\hat{L}^2$、$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$ 没有共同的本征函数系！！！

这是因为：

$$\boxed{[\hat{L}_x,\hat{L}_y]\neq 0,\quad [\hat{L}_y,\hat{L}_z]\neq 0,\quad [\hat{L}_z,\hat{L}_x]\neq 0}$$

例题 1：设量子体系处在$\psi = c_1 Y_{11} + c_2 Y_{10}$的态中，求

（1）力学量$\hat{L}_z$的可能值和平均值；

（2）力学量$\hat{L}^2$的本征值；

（3）力学量$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的可能值

解：（1）因为：$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)$

以及：$\psi = \sum_n c_n Y_{lm}(\theta,\varphi)$

所以，在给定的$\psi = c_1 Y_{11} + c_2 Y_{10}$态中，力学量$\hat{L}_z$的：

本征值	相应的几率
$1\cdot\hbar$	$\lvert c_1\rvert^2$
$0\cdot\hbar$	$\lvert c_2\rvert^2$

所以：力学量$\hat{L}_z$的可能值是$\hbar$和0

力学量$\hat{L}_z$的平均值是：

$$\langle\hat{L}_z\rangle=\frac{\sum\limits_n\lvert c_n\rvert^2\lambda_n}{\sum\limits_n\lvert c_n\rvert^2}=\frac{\lvert c_1\rvert^2\cdot\hbar+\lvert c_2\rvert^2\cdot 0}{\lvert c_1\rvert^2+\lvert c_2\rvert^2}=\frac{\lvert c_1\rvert^2\cdot\hbar}{\lvert c_1\rvert^2+\lvert c_2\rvert^2}$$

（2）虽然：$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$

但是：

$$\hat{L}^2\psi=\hat{L}^2(c_1Y_{11}+c_2Y_{10})$$

$$=c_1\hat{L}^2Y_{11}+c_2\hat{L}^2Y_{10}$$

$$=c_1\cdot 1\cdot(1+1)\cdot\hbar^2Y_{11}+c_2\cdot 1\cdot(1+1)\cdot\hbar^2Y_{10}$$

$$=2\hbar^2\psi$$

即：$\psi=c_1Y_{11}+c_2Y_{10}$ 态也是力学量 $\hat{L}^2$ 的一个

本征态，相应的本征值为 $2\hbar^2$。但也要注意：并不是所有的本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的线性叠加都是 $\hat{L}^2$ 的本征态，如当量子数 l 不同时的情况。

（3）当 $l=1$ 时，

$$\hat{L}=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

可求出 $\hat{L}$ 的本征值和本征态：

本征值 $\quad \frac{\hbar}{2} \qquad 0 \qquad -\frac{\hbar}{2}$

本征态 $\quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

在这个表象中

$$\hat{L}_x = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

本征值： $\quad \hbar/2 \qquad 0 \qquad -\hbar/2$

本征态： $\varphi_+ = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$， $\varphi_0 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$， $\varphi_- = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$

同样地：

$$\hat{L}_y = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

本征值：　$\hbar/2$　　　0　　　$-\hbar/2$

本征态：$\phi_+ = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2}i \\ -1 \end{pmatrix}$，$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$，$\phi_- = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2}i \\ -1 \end{pmatrix}$

（a）对于$c_1 Y_{11}$态，可将其按照$\hat{L}_x$的本征态展开

$$c_1\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=a_1\varphi_+ + a_2\varphi_0 + a_3\varphi_-$$

$$=\frac{a_1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}+\frac{a_2}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix}+\frac{a_3}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$$

由此可求出几率振幅

$$a_1=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & \sqrt{2} & 1\end{pmatrix}\cdot c_1\cdot\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=\frac{c_1}{2};\qquad a_2=\frac{c_1}{\sqrt{2}};\qquad a_3=\frac{c_1}{2}$$

故在c_1Y_{11}态中，对于$\hat{L}_x$：

可能取值： $\hbar/2$ $\quad 0 \quad$ $-\hbar/2$

几　　率： $|c_1|^2/4$ $\quad |c_1|^2/2 \quad$ $|c_1|^2/4$

同样，对于c_1Y_{11}态，可将其按照$\hat{L}_y$的本征态展开

$$c_1\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=b_1\phi_+ + b_2\phi_0 + b_3\phi_-$$

$$=\frac{b_1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}i\\1\end{pmatrix}+\frac{b_2}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}+\frac{b_3}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}i\\-1\end{pmatrix}$$

可求出几率振幅：

$$b_1 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & \sqrt{2}i & 1\end{pmatrix} \cdot c_1 \cdot \begin{pmatrix}1 \\ 0 \\ 0\end{pmatrix} = \frac{c_1}{2}; \quad b_2 = \frac{c_1}{\sqrt{2}}; \quad b_3 = \frac{c_1}{2}$$

故在 $c_1 Y_{11}$ 态中，对于 $\hat{L}_y$：

可能取值：	$\hbar/2$	0	$-\hbar/2$
几　率：	$\lvert c_1\rvert^2/4$	$\lvert c_1\rvert^2/2$	$\lvert c_1\rvert^2/4$

（b）对于c_2Y_{10}态，同样可将其分别按照$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的本征态展开，并求得在c_2Y_{10}态中，$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$可能的取值和几率分别是

在c_2Y_{10}态中，对于$\hat{L}_x$：

可能取值：	$\hbar/2$	0	$-\hbar/2$
几　率：	$\lvert c_2\rvert^2/2$	0	$\lvert c_2\rvert^2/2$

在c_2Y_{10}态中，对于$\hat{L}_y$：

可能取值：　$\hbar/2$　　0　　$-\hbar/2$

几　　率：　$|c_2|^2/2$　　0　　$|c_2|^2/2$

所以，在$\psi = c_1 Y_{11} + c_2 Y_{10}$态中，

对于$\hat{L}_x$：

可能取值：　$\hbar/2$　　0　　$-\hbar/2$

几率：$|c_1|^2/4+|c_2|^2/2, |c_1|^2/2+0, |c_1|^2/4+|c_2|^2/2$

总几率：$|c_1|^2+|c_2|^2$

对于$\hat{L}_y$：

可能取值：　$\hbar/2$　　　　0　　　　$-\hbar/2$

几率：$|c_1|^2/4+|c_2|^2/2, |c_1|^2/2+0, |c_1|^2/4+|c_2|^2/2$

总几率：$|c_1|^2+|c_2|^2$

例题 2： 对于一维情况，定义平移算符 $\hat{D}_x(a)$，它对波函数的作用是：$\hat{D}_x(a)\psi(x)=\psi(x-a)$，$a$ 为实数。若算符 $f(x)$ 与 $\hat{D}_x(a)$ 对易，证明 $f(x)$ 是周期为 a 的函数算符。

证明：根据题意，$[f(x),\hat{D}_x(a)]=0$

因此，对于任意波函数$\psi(x)$，有

$$f(x)\hat{D}_x(a)\psi(x)=f(x)\psi(x-a)$$

$$\hat{D}_x(a)f(x)\psi(x)=f(x-a)\psi(x-a)$$

利用算符$f(x)$与$\hat{D}_x(a)$对易关系，比较上式两边得：

$$f(x)=f(x-a)$$

即证。

例题 **3**：设算符A，B不对易，$[A,B]=C$，但是C和A及B对易，即$[A,C]=0$，$[B,C]=0$。证明 **Glauber** 公式

$$\boxed{e^{A+B}=e^{A}e^{B}e^{-\frac{C}{2}}=e^{B}e^{A}e^{\frac{C}{2}}}$$。

证明：引入参数λ，考虑

$$f(\lambda)=e^{\lambda A}e^{\lambda B} \tag{1}$$

注意到$f(0)=1$，$f(1)=e^{A}e^{B}$。（1）式对λ求导，得（利用$\left[e^{\lambda B},B\right]=0$）

$$\frac{d}{d\lambda}f(\lambda)=e^{\lambda A}(A+B)e^{\lambda B} \tag{2}$$

容易证明：$[A,e^{\lambda B}]=\lambda Ce^{\lambda B}$，于是，有

$$Ae^{\lambda B}=e^{\lambda B}(A+\lambda C) \tag{3}$$

将（3）代入（2），得

$$\frac{d}{d\lambda}f(\lambda)=e^{\lambda A}e^{\lambda B}(A+B+\lambda C)$$

$$=f(\lambda)(A+B+\lambda C) \qquad (4)$$

由（4）可得

$$\frac{1}{f(\lambda)}\frac{df(\lambda)}{d\lambda}=A+B+\lambda C \qquad （5）$$

（5）积分，并利用 $f(0)=1$，可得

$$f(\lambda)=e^{(A+B)\lambda+C\lambda^2/2} \qquad （6）$$

用 $e^{-C\lambda^2/2}$ 乘以上式两边，并令 $\lambda=1$，有

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{C}{2}} \tag{7}$$

如令$A \to B$，$B \to A$，则$[B,A] = -C$，上式变为

$$e^{A+B} = e^B e^A e^{\frac{C}{2}} \tag{8}$$

合并（7）和（8）得：

$$\boxed{e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{C}{2}} = e^B e^A e^{\frac{C}{2}}}$$

㈣. 算符乘积的厄米性

我们知道：量子力学中物理量必须用厄米算符表示，其原因是厄米算符的本征值和平均值是实数。

但是，两个厄米算符的乘积不一定是厄米算符，因为算符的乘积不满足交换律，存在对易和不对易两种情况，因此，算符间乘积的厄米性需要加以研究。

定理三：两个算符乘积的厄米共轭等于它们各自的厄米共轭颠倒次序相乘：

$$(\hat{F}\hat{G})^{+} = \hat{G}^{+}\hat{F}^{+} \tag{26}$$

证明：按厄米共轭算符的定义，每个算符 $\hat{L}$ 都对应一个厄米共轭算符 $\hat{L}^{+}$，它是满足下列条件的算符

$$\int u^{*}\hat{L}^{+}v d\tau = \int v(\hat{L}u)^{*} d\tau \tag{27}$$

根据这个定义，有

$$\int \psi^{*}(\hat{F}\hat{G})^{+}\psi d\tau = \int \psi(\hat{F}\hat{G}\psi)^{*} d\tau \quad \text{（利用(27)式）}$$

$$= \int \psi\hat{F}^{*}(\hat{G}\psi)^{*} d\tau$$

$$= \int \psi[\hat{F}(\hat{G}\psi)]^{*} d\tau$$

$$= \int (\hat{G}\psi)^* \hat{F}^+ \psi d\tau$$ （利用(27)式）

$$= \int (\hat{F}^+ \psi)(\hat{G}\psi)^* d\tau$$

$$= \int \psi^* \hat{G}^+ \hat{F}^+ \psi d\tau$$ （利用(27)式）

由于ψ为任意函数

$$\therefore \quad \boxed{(\hat{F}\hat{G})^+ = \hat{G}^+ \hat{F}^+}$$

可将以上结论推广：$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\ldots)^+ = \ldots \hat{C}^+ \hat{B}^+ \hat{A}^+$

定理四：两个厄米算符的乘积仍为厄米算符的充分必要条件是它们可对易。

证明：设$\hat{F}$，$\hat{G}$为两个厄米算符，即

$$\hat{F}^{+} = \hat{F} \quad , \quad \hat{G}^{+} = \hat{G}$$

则由定理三得：

$$(\hat{F}\hat{G})^{+} = \hat{G}^{+}\hat{F}^{+} = \hat{G}\hat{F} \qquad \textbf{(28)}$$

①若$\hat{F}$与$\hat{G}$对易：$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$

于是**(24)**式变为

$$(\hat{F}\hat{G})^{+} = \hat{F}\hat{G} \qquad \textbf{(29)}$$

(29)式表明：$\hat{F}\hat{G}$为厄米算符

②反之，若$\hat{F}$与$\hat{G}$不可对易：$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$

则：$(\hat{F}\hat{G})^+ \neq \hat{F}\hat{G}$ ，$\hat{F}\hat{G}$故不是厄米算符

§ 2.4 测不准关系

在上一节证明了：如果两个力学量的算符不对易，则它们不能在同一状态中同时有确定的值。在这一节里，我们将对两个物理量不能同时确定的程度作定量的研究。

首先，我们以坐标和动量为例，分析两个特殊情况。

(i) 假设粒子具有确定的动量 p_0（一维运动），相应的波函数为平面波： $\psi_{p_0} \sim e^{ip_0 x/\hbar}$

在这一状态中： $p = p_0$，动量的不确定度 $\Delta p = 0$

而坐标几率密度 $\left|\psi_{p_0}(x)\right|^2 =$ 常数，即粒子在空间各点的几率密度是相同的，换言之，粒子的位置是完全不确定的。

所以：坐标的不确定度 $\Delta x = \infty$

(ii) 假设粒子具有确定的位置 **x₀**， 其波函数为

$$\psi_{x_0}(x)=\delta(x-x_0)$$

在这一状态中，坐标的不确定度 $\Delta x=0$，为了知道在这一状态中动量取值的几率，将波函数作傅立叶变换

$$\varphi_{x_0}(p)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{x_0}e^{-ipx/\hbar}dx$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{-ipx_0/\hbar}$$

$$\therefore\quad \left|\varphi_{x_0}(p)\right|^2=\frac{1}{(2\pi\hbar)}$$ （常数）

即各种动量出现的几率是相同的，因而粒子的动量是完全不确定的 $\Delta p=\infty$。

在一般情况下（一维情况），波函数$\psi(x)$是具有一定宽度Δx的波包，它的傅立叶变化为

$$\varphi(k)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)e^{-ikx}dx$$

其宽度为Δk，可以证明（见曾谨言书（上册）附录）

$$\Delta x\cdot\Delta k\sim 1$$

利用德布罗意关系式$p=\hbar k$，　（$k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$）

可得：

$$\boxed{\Delta x\cdot\Delta p\sim\hbar}$$

更严格地证明（见下面内容）可得出

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \tag{1}$$

这就是海森伯给出的测不准关系式。

测不准关系是物质粒子的波粒二象性的反映，它标志着经典粒子及力学量的概念对于微观粒子的适用程度，这个限度是用 **Planck** 常数 h 表征的。当 $h \to 0$ 时，量子力学将回到经典力学，或者说量子效应可以忽略。因此 h 是量子效应的标志。

测不准关系表明：微观粒子的位置（坐标）和动量不能同时具有完全确定的值。这正是粒子波粒二象性的反映。因此，“微观粒子在空间某点 **x** 的动量”的提法是完全没有意义的，于是，粒子运动轨道的概念就没有意义。

测不准关系的严格证明：

设厄米算符$\hat{F}$与$\hat{G}$的对易关系为：

$$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{k} \qquad (2)$$

其中$\hat{k}$是一个算符或普通的数。

用$\overline{F}$、$\overline{G}$和$\overline{k}$分别表示$\hat{F}$、$\hat{G}$、$\hat{k}$在任意态ψ中的平均值。令$\hat{F}$、$\hat{G}$在ψ中不确定度为

$$\Delta\hat{F}=\hat{F}-\overline{F}, \quad \Delta\hat{G}=\hat{G}-\overline{G} \qquad (3)$$

考虑积分

$$I(\xi) = \int \left| (\xi \Delta \hat{F} - i \Delta \hat{G}) \psi \right|^2 d\tau \geq 0 \qquad \textbf{(4)}$$

式中ξ是实参数；积分区域是变量变化的整个空间。因被积函数是绝对值的平方，所以积分$I(\xi)$恒不小于零。

将（4）式中积分的平方式展开，得

$$I(\xi) = \int (\xi \Delta \hat{F} \psi - i \Delta \hat{G} \psi)[(\xi (\Delta \hat{F} \psi)^* + i (\Delta \hat{G} \psi^*)] d\tau$$

$$= \xi^2 \int (\Delta \hat{F} \psi)(\Delta \hat{F} \psi)^* d\tau$$

$$- i\xi \int [(\Delta \hat{G} \psi)(\Delta \hat{F} \psi)^* - (\Delta \hat{F} \psi)(\Delta \hat{G} \psi)^*] d\tau \qquad \textbf{(5)}$$

$$+ \int (\Delta \hat{G} \psi)(\Delta \hat{G} \psi)^* d\tau$$

由于$\hat{F}$、$\hat{G}$是厄米算符，$\overline{F}$、$\overline{G}$是实数，所以$\Delta\hat{F}$、$\Delta\hat{G}$也是厄米算符。利用厄米算符的定义，**(5)**式可写成：

$$
\begin{aligned}
I(\xi) &= \xi^2\tau\int\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi d\tau - i\xi\int\psi^*(\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F})\psi d\tau \\
&+\int\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi d\tau
\end{aligned}
\qquad (6)
$$

(6)式中

$$
\begin{aligned}
\Delta\hat{F}\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\Delta\hat{F} &= (\hat{F}-\overline{F})(\hat{G}-\overline{G})-(\hat{G}-\overline{G})(\hat{F}-\overline{F}) \\
&= \hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F} = i\hat{k}
\end{aligned}
\qquad (7)
$$

将**(7)**代入**(6)**式，根据平均值的定义，**(6)**式最后写成：

$$I(\xi)=\overline{(\Delta\hat{F})^2}\xi^2+\bar{\hat{k}}\xi+\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq 0 \qquad \textbf{(8)}$$

由代数中二次式理论可知，这个不等式成立的条件是系数必须满足下列关系

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geq\frac{(\bar{\hat{k}})^2}{4} \qquad \textbf{(9)}$$

或写成

$$\sqrt{\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}}\geq\frac{\bar{\hat{k}}}{2} \qquad \textbf{(10)}$$

这就是任意两个力学量 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 在任何量子态下涨落（不确定度）必须满足的关系式，即测不准关系

特例：对于$\hat{F} = \mathbf{x}$，　$\hat{G} = \hat{p}_x$

利用$[x, \hat{p}_x] = i\hbar$（即$\hat{k} = \hbar$）

则有$(\Delta x)^2 \cdot (\Delta p_x)^2 \geq \dfrac{\hbar^2}{4}$

或　$$\boxed{(\Delta x) \cdot (\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2}}$$

这就是前面介绍的海森伯的测不准关系。

利用坐标和动量的测不准关系，常用来对一些物理问题作定性的分析。

当知道系统的空间限度时，可用它判断动量的取值限度，反之也是一样。

例题：利用测不准关系估计氢原子基态的能量。

解：氢原子的平均能量为

$$\overline{E}=\left\langle\frac{\hat{p}^2}{2\mu}\right\rangle-\left\langle\frac{e^2}{r}\right\rangle$$

$$=\left\langle\frac{\hat{p}_r{}^2}{2\mu}\right\rangle+\left\langle\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}\right\rangle-\left\langle\frac{e^2}{r}\right\rangle$$

$$=\left\langle\frac{\hat{p}_r{}^2}{2\mu}\right\rangle-\left\langle\frac{e^2}{r}\right\rangle \quad , \qquad \textbf{(1)}$$

（基态$l=0$，$\therefore\left\langle\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}\right\rangle=0$）

对于基态，由于球对称性，$\overline{p}_r = \mathbf{0}$

$$\therefore \qquad \Delta\hat{p}_r = \hat{p}_r - \overline{p}_r = \hat{p}_r$$

而$\Delta r \sim r$，利用测不准关系$\Delta p_r \Delta r \sim \hbar$，得 $p_r r \sim \hbar$

$$\therefore \qquad p_r \sim \frac{\hbar}{r} \qquad \mathbf{(2)}$$

将(2)式代入(1)得

$$\overline{E} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)} - \overline{\frac{e^2}{r}} \qquad \mathbf{(3)}$$

对上式求导：

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial (\frac{1}{r})} = \frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \cdot \overline{(\frac{1}{r})} - e^2$$

令 $\frac{\partial \overline{E}}{\partial (\frac{1}{r})} = 0$，得 $\overline{(\frac{1}{r})} = \frac{\mu e^2}{\hbar} = \frac{1}{a_0}$ **(4)**

将**(4)**代入**(3)**得氢原子得基态能：

$$\overline{E}_0 \sim -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}。$$