第二章 力学量的算符

上一章中我们已经看到，由于微观粒子的波粒二象性，微观粒子状态的描述方式（即用波函数来描述）与经典粒子状态的描述方式（即用坐标和动量来描述，而其它力学量均是坐标和动量的函数）不同。

因此，量子力学中微观力学量（如坐标、动量、角动量、能量等）的性质也不同于经典粒子的力学量。

经典粒子在任何状态下它的力学量都有确定的值。而微观粒子，由于它的波粒二象性，在给定的状态（即给出 $\psi(\vec{r})$）里测量力学量，通常不是得到唯一的结果（这由态的叠加原理所确定），而是有一定几率分布的一系列可能的值。

这些差别的存在，使得我们不得不用和经典力学不同的方式来表示微观粒子的力学量——即用算符来表示微观粒子的力学量（如坐标、动量、角动量、能量等）。

本章将讨论微观粒子的力学量怎样用算符来表示，以及量子力学中的一些一般的规律。

§ 2.1 测量结果的期望值（平均值） 用算符表示微观粒子的力学量

(一). 在给定状态里，力学量坐标的平均值

为了简单起见，讨论一维情况，所得结果不难推广到三维情况。

上一章，我们已知道，波函数$\psi(x)$完全描述一个微观粒子的状态，这就是量子力学的基本假设之一。根据波恩关于波函数的几率诠释：测量坐标x的值在$x \sim x+dx$之间的几率是

$$\boxed{dw(x,t) = |\psi(x,t)|^2 dx = \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx} \quad \textbf{(1)}$$

根据统计力学关于期望值——平均值的定义，利用**(1)**可以计算坐标x的平均值

$$\boxed{\overline{x} = \int x dw(x,t) = \int \psi^*(x,t) x \psi(x,t) dx} \quad \textbf{(2)}$$

(2)式的物理意义：在状态$\psi(x,t)$中测量力学量坐标x所得结果的平均值等于x乘ψ上再乘以ψ^*并对全空间积分。

(二). 在给定状态，力学量动量的平均值

给定微观粒子的状态$\psi(x,t)$，那么，还能不能按照上面计算坐标x的平均值的方法来求动量的平均值呢？即能不能将动量的平均值$\overline{p}_x$写成

$$\overline{p}_x \cancel{=} \int \psi^*(x,t) p_x \psi(x,t) dx$$

回答是否定的，这是因为，由于微观粒子的波粒二象性，粒子在空间某一点的动量是不确定的，即：微观粒子的位置（坐标）和动量不能同时具有完全确定的值。（这就是我们后面要讲的测不准关系。

那么，如何利用已知状态$\psi(x,t)$求$\overline{p}_x$呢？前面已讲过，给定波函数$\psi(x,t)$后，就可以由傅立叶变换得到$\varphi(p_x,t)$，即：

$$\varphi(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int\psi(x,t)e^{-ip_x x/\hbar}dx \tag{3}$$

而$|\varphi(p_x,t)|^2 dp_x$表示测得粒子动量在$p_x \sim p_x+dp_x$中的几率。$\varphi(p_x,t)$的复共轭为：

$$\varphi^*(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int\psi^*(x,t)e^{ip_x x/\hbar}dx \tag{4}$$

于是，可以用$\varphi(p_x,t)$来计算动量的平均值$\overline{p}_x$：

$$\overline{p}_x = \int \varphi^*(p_x,t)\, p_x \varphi(p_x,t)\, dp_x \qquad \textbf{(5)}$$

将(4)式代入(5)式可得

$$\overline{p}_x = \iint dp_x dx \psi^*(x,t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \underline{e^{ip_X x/\hbar} p_x \varphi(p_x,t)}$$

$$= \iint dp_x dx \psi^*(x,t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \underline{(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) e^{ip_x x/\hbar} \varphi(p_x,t)}$$

$$= \int dx \psi^*(x,y)(-ih\frac{\partial}{\partial x}) \underline{\frac{1}{(2\pi\hbar\varphi)^{1/2}} \int \varphi(p_x,t) e^{ip_x x/\hbar} dp_x}$$

$$= \int \psi^*(x,t)(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \underline{\psi(x,t)} dx \qquad \textbf{(6)}$$

这样，我们就找到了用$\psi(x,t)$来直接计算动量平均值的公式。这一式子与求坐标平均值的(2)式有类似的结构。公式(6)的物理意义：在状态$\psi(x,t)$中测量力学量动量p_x所得结果的平均值等于用微分算符$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$作用在波函数$\psi(x,t)$上，再乘以$\psi^*(x,t)$并对全空间积分。

我们看到，算符 $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 在计算动量平均值时起着重要作用，我们将它称为动量算符，用符号 $\hat{p}_x$ 表示：

$$\boxed{\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}} \tag{7}$$

于是，动量的平均值可表示为

$$\boxed{\overline{p}_x = \int \psi^*(x,t)\,\hat{p}_x\psi(x,t)dx} \tag{8}$$

(三). 用算符表示微观粒子的物理量

算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 是量子力学中表示动量的数学量，通过它对态函数 $\psi(x,t)$ 的运算，可得到动量的平均值，如公式(8)。

孤立的算符本身只是一种运算符号，没有直接的物理意义，它的物理意义是体现在它对波函数的运算上。正是在这个意义上，人们说动量 p_x 用算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 表示。

对于(2)式也可以作同样的理解，只是这时坐标算符 $\hat{x}$ 就是坐标的数值 x 本身

$$\boxed{\hat{x} = x} \qquad (9)$$

于是，我们得到了微观粒子两个力学量（坐标和动量）的算符表达式。

将上面的结果推广到三维情况，于是有

$$\overline{\vec{r}} = \int \psi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{r}}\,\psi(\vec{r},t)d\tau \qquad (10)$$

$$\overline{\vec{p}} = \int \psi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{p}}\,\psi(\vec{r},t)d\tau \qquad (11)$$

其中：

$$d\tau = dxdydz = d^3\vec{r}$$ 空间体积元

$$\boxed{\hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z})} \quad \textbf{(12)}$$

$$\boxed{\hat{\vec{r}} = \vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z} \quad \textbf{(13)}$$

分别是动量和坐标的算符（劈形算符$\nabla = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}$）。

对于任意一个是坐标和动量的函数的物理量 $\vec{F}(\vec{r},\vec{p})$，其平均值为

$$\boxed{\overline{\vec{F}}(\vec{r},\vec{p}) = \int \psi^{*}(\vec{r},t)\hat{\vec{F}}\psi(\vec{r},t)d\tau} \qquad \textbf{(14)}$$

其中

$$\boxed{\hat{\vec{F}}(\vec{r},\vec{p}) = F(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})} \qquad \textbf{(15)}$$

它是将 $\vec{F}(\vec{r},\vec{p})$ 中的坐标和动量换成算符 $\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}}$ 而得到的力学量 $\vec{F}$ 的算符。

例如：微观粒子的角动量的算符为

$$\boxed{\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \hat{\vec{r}} \times \nabla} \qquad (16)$$

写成分量形式为：

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$$

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \qquad (17)$$

又如：在经典力学中能量和动能的表达式分别为

$E = p^2/2m + U(\vec{r})$，$T = \vec{P}^2/2m$，在量子力学中相应的算符分别是：

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\hat{\vec{r}})} \qquad \textbf{(18)}$$

$$\boxed{\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2} \qquad \textbf{(19)}$$

其中$U(\vec{r})$是保守力场，因而 **H** 哈密顿函数＝**E**，即能量算符就是哈密顿算符。$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$称为拉普拉斯算符。

总结上面的讨论可以得到以下结论：

(1). 在状态ψ，力学量 **F** 的平均值可以通过算符$\hat{F}$按照**(14)**式求得。

(2). 如果量子力学中的力学量 **F** 在经典力学中有相应的力学量，则表示这个力学量的算符$\hat{F}$由经典表示式$F(\vec{r},\vec{p})$中将$\vec{r}$和$\vec{p}$换为算符$\hat{\vec{r}}$和$\hat{\vec{p}}$而得到，即

$$\hat{F}=\hat{F}(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})=\hat{F}(\vec{r},-i\hbar\nabla)。$$

至于那些只在量子力学中才有，而在经典力学中所没有的力学量（如宇称和自旋），它们的算符如何引进将在后面分别介绍。

由此可看出，在量子力学中，力学量是用算符这种特殊的数学工具表示的，这完全不同于经典力学中力学量的表示方法。由此可见，算符的概念在量子力学中的重要地位。它是我们学习量子力学的基础。那么，现在要问：算符有些什么性质？是不是所有的算符都能用来表示力学量呢？下面我们就来回答这些问题。

(四). 算符的运算规则及性质

什么是算符？

在量子力学中，算符代表对波函数的一种运算。孤立的算符本身只是一种运算符号，没有直接的物理意义，它的物理意义是体现在它对波函数的运算上。

例如：$\frac{d}{dx}\psi$，$U(\vec{r})\psi$，ψ^*，$\sqrt{\psi}$ 等分别代表对波函数ψ求导、乘以$U(\vec{r})$、取复共轭、开平方根的运算。

在数学中，一个算符 $\hat{A}$ 是表示一种运算符号，它的意义是表现在：它对一个函数的运算结果会得到另一个函数，即

$$\boxed{\hat{A}u = v} \tag{1}$$

下面我们讨论量子力学中算符的一般性质。

(a). 线性算符

凡满足下列运算规则的算符 $\hat{A}$，称为线性算符：

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \quad (2)$$

其中 ψ_1 与 ψ_2 是任意两个波函数，c_1 与 c_2 是两个任意常数（一般为复数）。

例如：$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ 就是线性算符；$\hat{x} = x$，$\int dx$ 积分运算也是线性算符，但取平方根、取复共轭不是线性算符。

(b). 单位算符 I

是指使波函数不变的运算，即

$$\hat{I}\psi = \psi \tag{3}$$

其中 ψ 是任意波函数。

(c). 两个算符相等

若两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对体系的任何波函数 ψ 的运算所得结果都相同，即

$$\hat{A}\psi = \hat{B}\psi \tag{4}$$

则称算符 $\hat{A}$ 等于算符 $\hat{B}$，记为 $\hat{A} = \hat{B}$

(d). 算符之和

算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之和，记为 $\hat{A}+\hat{B}$ ，定义如下：对于任意波函数，有

$$(\hat{A}+\hat{B})\psi=\hat{A}\psi+\hat{B}\psi \tag{5}$$

例如：一个粒子的哈密顿算符 $\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}$ ，

$\hat{T},\hat{U}$ 分别是动能和势能算符。

显然，算符的和满足交换律和结合律

$$\hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A}$$

$$\hat{A}+(\hat{B}+\hat{C})=(\hat{A}+\hat{B})+\hat{C}$$

根据**(2)**式和**(5)**，可以证明：两个线性算符之和仍为线性算符。

(e). 算符之积

算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之积，记为 $\hat{A}\hat{B}$，定义为

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \tag{6}$$

ψ 为任意波函数。上式表面：$\hat{A}\hat{B}$ 对 ψ 的运算结果等于先用 $\hat{B}$ 对 ψ 运算（得 $\hat{B}\psi$，一个新的波函数），然后再用 $\hat{A}$ 对 $\hat{B}\psi$ 运算得到的结果。

注 意：一 般 说 来，算 符 之 积 不 满 足 交 换 律，即

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}。$$

这是算符与通常数的运算规律的唯一不同之处。也正是由于这个原因，在量子力学中，人们才用算符这种特殊的数学工具来表示力学量。用这种表示后，才能完全体现出微观粒子的波粒二象性。关于这部分内容后面要介绍。

(f). 逆算符

设 $$\hat{A}\psi = \phi \tag{7}$$

能唯一地解出 ψ，则可定义算符 $\hat{A}$ 的逆算符为

$$\hat{A}^{-1}\phi = \psi \tag{8}$$

注意：并非所以算符都有逆算符。

若 $\hat{A}$ 的逆算符存在，则可证明：

$$\boxed{\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = I} \tag{9}$$

(证明：设 ϕ 为任意波函数，$\because \hat{A}\hat{A}^{-1}\phi = \hat{A}\psi = \phi$，$\therefore \hat{A}\hat{A}^{-1} = I$

设 ψ 为任意波函数，$\because \hat{A}^{-1}\hat{A}\psi = \hat{A}^{-1}\phi = \psi$，$\therefore \hat{A}^{-1}\hat{A} = I$)

(g). 算符的函数

给定一函数 $F(x)$，其各阶导数都存在，设有一个算符 $\hat{A}$，则可定义算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$ 为

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathrm{F}^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n \tag{10}$$

例如：$F(x) = e^{ax}$，$\hat{A} = \dfrac{d}{dx}$，则可定义

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

(h). 复共轭算符

算符 $\hat{A}$ 的复共轭算符 $\hat{A}^*$ 是如下构成的，即将 $\hat{A}$ 的表达式中所有的量换成其复共轭形式。

例： $\hat{p}^* = (-i\hbar\nabla)^* = i\hbar\nabla = -\hat{p}$

$$\hat{r}^* = r^* = r = \hat{r}$$

(i). 转置算符

算符 $\hat{A}$ 的转置算符 $\tilde{\hat{A}}$ 定义为

$$\int \psi^* \tilde{\hat{A}} \varphi d\tau = \int \varphi \hat{A} \psi^* d\tau \tag{11}$$

式中 ψ 与 φ 是任意两个波函数

例如：$\widetilde{\dfrac{\partial}{\partial x}} = -\dfrac{\partial}{\partial x}$，$\tilde{\hat{p}}_x = -\hat{p}_x$ （证明见曾谨言书）

可以证明：$\widetilde{\hat{A}\hat{B}} = \tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}$

(j). 厄米共轭算符

算符 $\hat{A}$ 的厄米共轭算符 $\hat{A}^{+}$ 定义为

$$\int \psi^{*} \hat{A}^{+} \varphi d\tau = \int \varphi (\hat{A} \psi)^{*} d\tau \qquad \textbf{(13)}$$

也可定义为：

$$\hat{A}^{+} = \tilde{\hat{A}}^{*} \qquad \textbf{(14)}$$

可以证明：

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\ldots)^{+} = \ldots\hat{C}^{+}\hat{B}^{+}\hat{A}^{+} \qquad \textbf{(15)}$$

(k). 厄米算符

如果算符 $\hat{A}$ 等于它自己的厄米共轭算符 $\hat{A}^{+}$，即

$\hat{A} = \hat{A}^{+}$，则称算符 $\hat{A}$ 是厄米自共轭算符，简称厄米算符。

厄米条件：$\hat{A} = \hat{A}^{+}$，也可以表示成：

$$\boxed{\int \psi^{*} \hat{A} \varphi d\tau = \int \varphi (\hat{A} \psi)^{*} d\tau} \qquad (16)$$

可以证明：两个厄米算符之和仍为厄米算符。即：若

$\hat{A}=\hat{A}^{+}$，$\hat{B}=\hat{B}^{+}$ 则 $(\hat{A}+\hat{B})^{+}=\hat{A}+\hat{B}$

同样可以证明：坐标算符 $\hat{\vec{r}}=\vec{r}$，动量算符

$\hat{p}=-i\hbar\nabla$，角动量 $\hat{l}$，势 $U(\vec{r})$ 等都是厄米算符。

下面证明其中 $\hat{x}$，$\hat{p}_x$ 为厄米算符。

例 1：证明坐标和动量算符是厄米算符

证明：为了简单起见，考虑一维情况。三维情况的证明完全类似。

（1）对于坐标算符 $\hat{x}=x$：

设 ψ 与 φ 是任意两个波函数，显然有

$$\int \varphi (x\psi)^{*} dx = \int \psi^{*} x \varphi dx$$

（x 为实数，$x^{*}=x$）

$\therefore$ $\hat{x}$ 是厄米算符

（2）对于动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$：

设 ψ 与 φ 是任意两个波函数，于是

$$\int_{-\infty}^{\infty}\varphi\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^{*}dx$$

$$= i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\varphi\frac{\partial\psi^{*}}{\partial x}dx \quad \text{（分部积分）}$$

$$= i\hbar\varphi\psi^{*}\Big|_{-\infty}^{\infty} - i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}\frac{\partial\varphi}{\partial x}dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi dx \qquad \therefore \quad \hat{p}_x\text{是厄米算符。}$$

（利用了当 $x \longrightarrow \infty$ 时，φ，$\psi \longrightarrow 0$，

这是波函数的一般性条件要求：在它变量变化的全区域是单值、连续、有限的。）

厄米算符的重要性质：

定理：在任何状态下，厄米算符的平均值都是实数。

证明：设 ψ 是任意波函数，

则算符 $\hat{A}$ 的平均值为

$$\overline{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$ （利用力学量平均值的定义）

$$= \int \psi^* \hat{A}^+ \psi d\tau$$ （利用厄米算符的定义）

$$= \int \psi (\hat{A} \psi)^* d\tau$$ （利用厄米共轭的定义）

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

$$=[\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau]^*$$

$$=\overline{A}^*$$ （再次利用力学量平均值的定义）

即证。

逆定理：在任何状态下平均值为实数的算符必为厄米算符。

（证明见曾谨言书）

总结前面的讨论，我们得到量子力学的第三个基本假设：在量子力学中，力学量用线性厄米算符来表示。

并不是任意的数学算符都可以用来表示力学量。能用来表示力学量的算符受到物理条件的限制：

首先，算符的作用不应破坏波函数的叠加原理；

其次，用算符计算出来的力学量的平均值必须是实数。

§ 2.2 厄米算符的本征值与本征函数

对于一个微观粒子系统，在给定的状态里，力学量以不同的几率取不同的值。因此，对力学量的完整描述，首先要知道它所能取的值的谱，其次要知道取每一种值的几率。

在给定的状态里，测量微观粒子的力学量，通常不是得到唯一确定的值，而是按一定几率分布的一系列的值。

在上节我们已经知道，在量子力学中，力学量是用线性厄米算符表示，这是量子力学的基本假设。利用力学量的算符，我们可以求得在给定的状态里力学量的期望值——平均值。

在这一节里，我们将进一步讨论如何利用力学量的算符来求力学量所有可能的取值，以及如何求在一个给定的状态里力学量取各种可能值的几率。

力学量的可能的取值只与系统本身的性质和所处的外部条件有关，与运动状态无关。

而各种可能值的几率既与力学量的算符有关，也与状态的波函数有关。

(一) 力学量的本征值方程

假设一体系（微观粒子）处于量子态ψ。当人们去测量某一力学量 **A** 时，一般地，可能出现各种不同地结果，每个结果有一定的几率。对于都ψ用来描述其状态的大量的完全相同的体系，如果进行多次测量，所得结果的平均将趋于一个确定值。而每一次测量的结果则围绕平均值有一个涨落。这个涨落定义为

$$\overline{(\Delta A)^2} = \overline{(\hat{A} - \overline{A})^2}$$

$$= \int \psi^* (\hat{A} - \overline{A})^2 \psi d\tau \qquad (1)$$

由于 $\hat{A}$ 是厄米算符，$\overline{A}$ 必为实数，因而（$\hat{A}-\overline{A}$）仍为厄米算符。于是上式可写为

$$\overline{(\Delta A)^2}=\int\psi^*(\hat{A}-\overline{A})[(\hat{A}-\overline{A})\psi]d\tau$$

$$=\int[(\hat{A}-\overline{A})\psi][(\hat{A}-\overline{A})\psi]^*d\tau$$

（利用了厄米共轭算符定义）

$$=\int\left|(\hat{A}-\overline{A})\psi\right|^2d\tau\geq 0 \qquad \textbf{(2)}$$

如果体系处于一种特殊的状态下：在一状态中，力学量 A 有确定值。此时，涨落$\overline{(\Delta A)^2}=0$，于是由(2)式可得

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

或

$$\hat{A}\psi=\text{常数}\cdot\psi$$

为了方便，常把此常数记为A_n，并将此特殊状态记为ψ_n，于是

$$\boxed{\hat{A}\psi_n = A_n \cdot \psi_n} \tag{3}$$

A_n称为$\hat{A}$的本征值，ψ_n为相应的本征态，**n＝1，2，3…**称为量子数。公式(3)就是算符$\hat{A}$的本征方程。

求解本征方程时，还要满足一些定解条件：如波函数是单值、连续、有限的（称为标准条件），以及系统的边界条件。波函数必须至少有二阶导数存在。

于是得到量子力学中的一个基本假定：测量力学量 **A** 时，所有可能出现的值，都是相应的线性厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值。

㈡ 几个力学量（厄米算符）的本征值方程

下面讨论几个求解本征值方程的例子，以具体了解定解条件的作用和本征值谱的特征。

1. 动量算符的本征值和本征函数

一维情况，$\hat{p}_x$ 的本征值方程为 $\hat{p}_x \psi_{p_x} = p_x \psi_{p_x}$

即
$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi_{p_x} = p_x \psi_{p_x} \qquad (1)$$

对上面的方程积分，可得本征函数ψ_{p_x}的表达式

$$\psi_{p_x} = Ae^{ip_x x/\hbar} \tag{2}$$

(a). 如果粒子在无限空间范围，即$-\infty<\mathbf{x}<\infty$中运动，则只要$p_x$是实数，它取任何值都可保证波函数满足标准条件：单值、连续、有限。故此时动量的本征值p_x是一个连续谱，取值范围$-\infty<\mathbf{P_x}<\infty$。

(b). 如果粒子在有限空间范围 $0 \le x \le L$ 中运动时，则要求波函数在两个边界点处具有相同的值，波函数所满足的这种边界条件，称为周期性边界条件，即：

$\psi_{p_x}(0) = \psi_{p_x}(L)$，也就是说：（由(2)式得）

$$Ae^{ip_x 0/\hbar} = Ae^{ip_x L/\hbar}$$

$$e^{ip_x L/\hbar} = 1 \Rightarrow \sin\frac{p_x L}{\hbar} = 0$$

$$\therefore \quad \frac{p_x L}{\hbar} = 2n\pi$$

其中 **n＝0，±1，±2…**

$$\therefore \quad p_x = 2n\pi\hbar / L = nh / L$$

n＝0，±1，±2… **(3)**

于是，动量的本征值是分立谱。

注意：关于当-∞<**x**<∞时，“归一化”常数的求法，将在后面讲，而当$0 \le x \le L$时，归一化常数可求出为：

$$\mathrm{A} = L^{-1/2}$$

三维情况，完全类似一维情况。

动量算符的本征值方程是:

$$\hat{\vec{p}}\psi_{\vec{p}} = \vec{p}\psi_{\vec{p}}，\text{即}$$

$$-i\hbar\left(\vec{e}_x\frac{\partial}{\partial x}+\vec{e}_y\frac{\partial}{\partial y}+\vec{e}_z\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_{\vec{p}} = (\vec{e}_x p_x+\vec{e}_y p_y+\vec{e}_z p_z)\psi_{\vec{p}} \quad \textbf{(4)}$$

由于各个方向的平移运动相互独立，于是

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z) \quad \textbf{(5)}$$

将**(5)**式代入**(4)**式，可得

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = Ae^{i(p_x x+p_y y+p_z z)/\hbar}$$

$$= Ae^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

和一维情况一样：

如果粒子在无限空间运动，则 $\vec{p}$ 有连续谱

$$-\infty < p_x, p_y, p_z < \infty$$

如果粒子在有限空间运动，则 $\vec{p}$ 有分立谱

$$p_x = \frac{2\pi n\hbar}{L},\ p_y = \frac{2\pi n\hbar}{L},\ p_z = \frac{2\pi n\hbar}{L},$$

n=0, ±1, ±2…

2. 一维自由运动粒子的能量算符的本征值和本征函数

设粒子的质量为 **m**，则粒子的能量算符是

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^{\ 2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

其本征值方程为 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad \textbf{(1)}$$

上方程可写成

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+k^2\psi(x)=0 \tag{2}$$

其中 $$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{3}$$

方程(2)是一个二阶常系数线性常微分方程，其通解是：

$$\psi_k(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{4}$$

可以看出，**k** 取任何实数值，解都满足波函数的标准条件，

故 $E=\dfrac{\hbar^2k^2n^2}{2m}$， 有连续谱： $0\le E<\infty$ (5)

如果在(4)式中取 **B=0** 或 **A=0** 可得

$$\psi_k^{(+)}(x) = Ae^{ikx},\ \psi_k^{(-)}(x) = Be^{-ikx} \qquad (6)$$

(6)式和动量算符 $\hat{p}_x$ 的波函数(2)式比较可见：(6)式都是动量 $\hat{p}_x$ 的本征函数，相应 $\hat{p}_x$ 的本征值 p_x 分别为：

$$p_x = \hbar k = \sqrt{2mE}$$

和

$$p_x = -\hbar k = -\sqrt{2mE}$$

这个结果表明：

① 对于自由粒子，能量算符和动量算符可以有共同的本征函数。

②和同一个能量本征值 $E=\dfrac{\hbar^2k^2n^2}{2m}$ （除 **E＝0** 外）对应，

$\hat{H}$ 有两个独立的本征函数，如**(6)**式，这种对应两个独立本征函数的本征值被称为是二重简并的。

什么是简并？简并度？

一般地，如果相应于力学量的一个本征值，有 **r** 个线性独立本征函数，则称力学量是简并的，且简并度为 **r**。

自由粒子的能量是二重简并的。原因：自由粒子的能量只依赖于动量的大小，而其本征函数却依赖于动量的方向，能量在动量的两个方向上是对称的，因而导致二重简并的存在。以后还会看到，简并总是和系统的某种对称性相联系。

3. 角动量的本征值和本征函数

为了方便计算，我们首先将角动量算符

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

变换到球坐标系。利用球坐标系与直角坐标系之间的关系：

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z = r\cos\theta$$

以及

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos\theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$tg\varphi = \frac{y}{x}$$

由(1)，(2)可得

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\ , \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi\ ,$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta\ , \quad \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\ ,$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\sin\varphi\cos\theta}{r}\ , \quad \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r}\ ,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta},$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0\text{。}$$

于是可求得球坐标系角动量算符的表达式：

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= -i\hbar\{r\sin\theta\cos\varphi\left[\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \kappa}\right] -$$

$$r\sin\theta\sin\varphi[\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}]\}$$

$$=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

类似地：

$$\hat{L}_x=i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+ctg\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})$$

$$\hat{L}_y=-i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-ctg\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})$$

角动量平方算符定义为：

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

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

下面我们来求$\hat{L}_z$和$\hat{L}^2$的本征值和本征函数：

$\hat{L}_z$的本征值方程为$\hat{L}_z\psi(\varphi)=L_z\psi(\varphi)$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi)=L_z\psi(\varphi) \tag{8}$$

直接积分得：

$$\psi(\varphi)=Ae^{iL_z\varphi/\hbar} \tag{9}$$

按照波函数的标准条件，$\psi(\varphi)$应是单值函数，因而有

$$\psi(\varphi)=\psi(\varphi+2\pi) \tag{10}$$

即周期性边界条件。显然只有当$\dfrac{L_z}{\hbar}=m$，且 **m＝0,±1,±2….** 时，函数(9)才满足上述条件，因此得到$\hat{L}_z$的本征值谱为

$$\boxed{L_z = m\hbar},\quad m = 0,\pm 1,\pm 2\ldots \tag{11}$$

m 称为磁量子数，它决定了角动量在 **Z** 轴方向的投影，相应的本征函数为

$$\boxed{\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}} \tag{12}$$

其中已利用归一化条件 $\int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m d\varphi = 1$

求出了(9)式中的归一化常数 $A = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

角动量平方算符的本征方程为 $\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = L^2 Y(\theta,\varphi)$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] Y(\theta,\varphi) \qquad \textbf{(13)}$$

$$= L^2 Y(\theta,\varphi)$$

其中 $Y(\theta,\varphi)$ 是 $\hat{L}^2$ 算符的本征函数，其本征值为 L^2。

方程(13)的解在数学物理方法中讨论过，为了使波函数 $Y(\theta,\varphi)$ 处处单值、连续、有限，必须有：

$$\boxed{L^2 = l(l+1)\hbar^2},\quad l = 0,1,2\ldots. \tag{14}$$

这就是算符 L^2 的本征值，其中 l 称为角量子数。方程(13)的解是球函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$：

$$\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}} \tag{15}$$

其中

$$\boxed{m = 0,\pm1,\pm2\ldots.\pm l} \tag{16}$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 是缔合勒让德（**Legendre**）多项式，

N_{lm} 是归一化常数，由 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的归一化条件：

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi = 1 \qquad \textbf{(17)}$$

可得：

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)4\pi}} \qquad \textbf{(18)}$$

由上面结果可知：$\hat{L}^2$的本征值是$l(l+1)\hbar^2$，相应的本征函数是$Y_{lm}(\theta,\varphi)$：

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)} \qquad \textbf{(19)}$$

由**(16)**式可知：对应于一个l的值，m可以取$2l+1$个值，因此，与$\hat{L}^2$的一个本征值$l(l+1)\hbar^2$相对应的不同的本征函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$有$2l+1$个。可见$\hat{L}^2$的本征值的简并度为$2l+1$。

将**(15)**式与**(12)**式比较可得，$\hat{L}^2$的本征函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$同时也是$\hat{L}_z$的本征函数，因此，$\hat{L}_z$的本征方程**(8)**式也可写成：

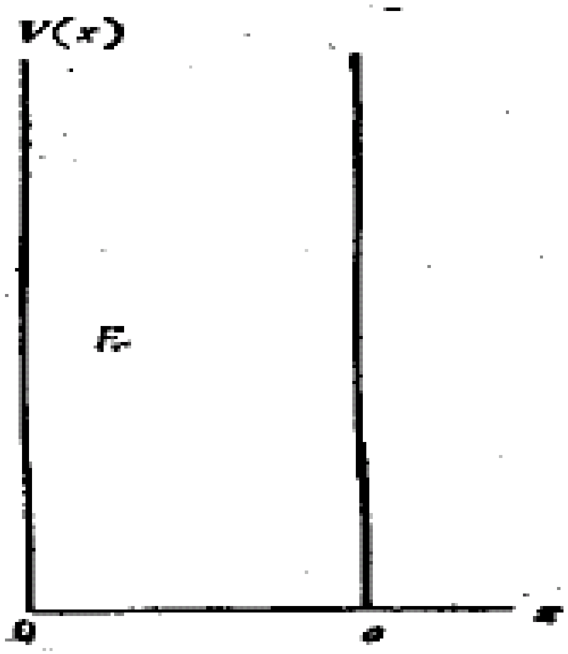
$$\boxed{\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)} \qquad m = 0,\pm1,\pm2\ldots \qquad \textbf{(20)}$$

值得注意：$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同本征函数，然而却不是$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的本征函数（除$l = m = 0$外）。这一结论可利用$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的表达式来证明。

4. 粒子在一维无限深势阱中运动

一维无限深方势阱：

$$U(x)=\begin{cases}0 & \text{当}\ 0<x<a \\ \infty & \text{当}\ x\le a\ \text{和}\ x\ge a\end{cases}$$



在势阱内部运动的粒子其$\hat{H}$算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_x{}^2}{2m}+U(x)=-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}, \qquad (U(x)=0)$$

于是算符的本征方程为$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)$，即

$$-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

上式可变为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0 \tag{2}$$

这是一个二阶常系数微分方程，其通解可取为

$$\psi(x) = A\sin(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x) + B\cos(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x)$$

其中 **A**，**B** 是待定常数。

由于势壁无限高，从物理上讲，粒子不能透过阱壁，按照波函数的统计诠释，要求在阱壁处及阱壁外波函数为 **0**。即有边界条件：

$$\psi(0) = 0, \qquad \psi(a) = 0 \tag{4}$$

将**(4)**代入**(3)**得：

由 $\psi(0) = 0$ 得：**B＝0** **(5)**

由$\psi(a)=0$得：$A\sin(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a)=0$ **(6)**

(A≠0，否则，$\psi(x)=0$，无意义)于是只有

$$\sin(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a)=0 \qquad \textbf{(7)}$$

因此：

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a=n\pi, \quad n=1,2\ldots \qquad \textbf{(8)}$$

(若 **n＝0**，则 **E＝0**，得$\psi\equiv 0$，无物理意义，**n** 取负整数，给不出新的波函数)

于是，能量本征值为

$$\boxed{E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}}, \quad n = 1,2.... \tag{9}$$

相应的本征函数为

$$\psi_n(x) = A\sin(\frac{n\pi}{a}x) \tag{10}$$

利用归一化条件：$\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1$ 可得

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} \tag{11}$$

于是：

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)} \tag{12}$$

讨论：

1. 被限制在无限深方势阱中的粒子的最低能量（能级）为 $E_1=\dfrac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\neq 0$ 这与经典粒子不同，这是微观粒子波粒二象性的表现。（经典粒子能量的最低的状态是停在势阱中不动，其能量为零）

一般地，在一个给定势能场中地最低能量状态，称为这一给定势能场中的基态。基态能量称为 “零点能”。

上面的结果看出：无限深方势阱中，粒子的基态能量（零点能）大于零，而不是等于零。这是一个有普遍意义的重要结果。

2. $E_n \propto n^2$，即能级分布是不均匀的，能量越高，密度越小。但$\Delta E_n \approx \dfrac{\hbar^2\pi^2 n}{ma^2}$（相邻能级的间距）。当$n \to \infty$，

$\dfrac{\Delta E_n}{E_n} \approx \dfrac{2}{n} \to 0$。即当 **n** 很大时，能级可视为是连续的。

3. 由波函数可画出在$n=1,2,3$的能量本征态中，粒子的位置几率密度$|\psi_n|^2$见图。由图可见：除端点（**x=0，a**）之外，基态波函数无节点（$|\psi_n|^2=0$的点）。第一激发态（**n=2**）有一个节点，第二激发态（**n=3**）有两个节点，………第 **k** 个激发态（**n=k+1**）有 **k** 个节点