§1-3 量子力学中的力学量和算符

一、算符的一般概念

1、定义

算符即运算规则。它作用在一个函数ψ(x)上即是对ψ(x)进行某种运算，得到另一个函数φ(x)

$$\hat{F}\psi(x)=\varphi(x)$$

例：

$$\hat{D}=\frac{d}{dx}$$

$$\hat{x}f(x)=xf(x)$$

$$\hat{I}f(x)=f(x)$$

$$\hat{0}f(x)=0$$

2、乘法与对易

$$\hat{A}\hat{B}\psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\psi)$$

算符的乘法服从结合律 ：

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

算符的乘法一般不服从交换律 ：

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

例如 ：

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \frac{d}{dx}xf(x) = f(x) + xf'(x)$$

$$\hat{x}\hat{D}f(x) = xf'(x)$$

$$\hat{D}\hat{x} = \hat{I} + \hat{x}\hat{D} \neq \hat{x}\hat{D}$$

若对任意Ψ，都有 ：

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

则称 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易 ：

引入记号 ：

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

则算符的对易式可记为：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

易证 ：

$$[\hat{D}, \hat{x}] = \hat{I}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

可定义算符的n次方为 ：

$$\hat{A}^n = \hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}$$

可定义算符的多项式和算符的函数。例如 ：

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n}^{\infty}\frac{\hat{A}^n}{n!}$$

3、线性算符

设 C_1, C_2 为常数，若算符满足 ：

$$\hat{F}(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) = C_1\hat{F}\Psi_1 + C_2\hat{F}\Psi_2$$

则称其为线性算符。

例如，下列算符为线性算符：

$$\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}, \quad \hat{H}, \quad \hat{p}_x$$

量子力学态叠加原理要求力学量算符必须是线性算符

4、本征函数、本征值

算符 $\hat{F}$ 的本征值方程：

$$\hat{F}\psi(x)=\lambda\psi(x)$$

λ为算符 $\hat{F}$ 的本征值，$\psi(x)$ 为算符 $\hat{F}$ 的本征值为λ的本征函数。

例如，e^{2x} 是微商算符的本征函数：

$$\hat{D}e^{2x}=\frac{d}{dx}e^{2x}=2e^{2x}$$

定态薛定谔方程 ：

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

它是哈密顿算符的本征方程，波函数 ψ 是哈密顿算符的本征函数，能量 E 是哈密顿算符的本征值。

定理：线性算符的简并本征函数的线性组合仍是该算符属于同一本征值的本征函数。

例如：

$$\hat{F}\psi_1 = \lambda\psi_1 , \ \hat{F}\psi_2 = \lambda\psi_2$$

则：

$$\hat{F}(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) = C_1\hat{F}\Psi_1 + C_2\hat{F}\Psi_2 = \lambda(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2)$$

5、厄米(Hermite)算符

一个算符如果满足如下关系，则称为厄米算符：

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

其中积分遍及整个空间，函数 ψ, φ 是任意的品优函数。

动量算符是厄米算符 ：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* (-i\hbar \frac{d}{dx}) \varphi dx = -i\hbar \left[\psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi (\frac{d}{dx} \psi^*) dx \right]$$

$$= i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi (\frac{d}{dx} \psi)^* dx \quad = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi (-i\hbar \frac{d}{dx} \psi)^* dx \quad = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi (\hat{p}_x \psi)^* dx$$

定理：若两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易，即 $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$ ，

则乘积算符 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄米的 。

证明：

考虑积分

$$\int \psi^{*}(\hat{A}\hat{B})\varphi d\tau = \int (\hat{A}\psi)^{*}\hat{B}\varphi\, d\tau = \int (\hat{B}\hat{A}\psi)^{*}\varphi\, d\tau$$

假如 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄米算符，按照定义有：

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

比较上两式，有：

即必有：

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

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

易证：厄米算符乘上实常数仍为厄米算符，厄米算符之和仍为厄米算符。

可以证明，量子力学中的力学量算符都是厄米的 。

例如：

$\hat{V}(\vec{r})$ $\hat{\vec{r}}$ $\hat{p}^2$

$\hat{T} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m}$ $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

狄拉克符号 ：

$$\psi(\vec{r}) \equiv |\psi\rangle$$ **(ket)**

$$\psi(\vec{r})^* \equiv \langle\psi|$$ **(bra)**

$$\int \psi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r})d\tau \equiv \langle\psi|\varphi\rangle$$

$$\int \psi^*(\vec{r})\hat{F}\varphi(\vec{r})d\tau \equiv \langle\psi|\hat{F}\varphi\rangle \equiv \langle\psi|\hat{F}|\varphi\rangle$$

归一性 ：

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

正交性 ：

$$\langle\psi|\varphi\rangle = 0$$

厄米算符的定义 ：

$$\langle\psi|\hat{F}\varphi\rangle = \langle\hat{F}\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{F}\psi\rangle^*$$

二、厄米算符的本征函数、本征值的性质

1、定理（1）：厄米算符的本征值是实数。

证：

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi$$

$$\langle\psi|\hat{F}\psi\rangle = \lambda\langle\psi|\psi\rangle$$

由厄米算符性质 ：

$$\langle\psi|\hat{F}\psi\rangle = \langle\hat{F}\psi|\psi\rangle = \langle(\lambda\psi)|\psi\rangle = \lambda^*\langle\psi|\psi\rangle$$

所以 ：

$$\lambda = \lambda^*$$

逆定理：如果算符的所有本征值都是实数，则该算符一定是厄米算符。

2. 本征函数正交性

定理（2）：厄米算符属于不同本征值的本征函数相互正交。

证明：本征值方程为：

$$\hat{F}\psi_n = \lambda_n \psi_n \qquad \hat{F}\psi_m = \lambda_m \psi_m$$

则：

$$\langle \psi_m | \hat{F}\psi_n \rangle = \lambda_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

但：

$$\langle \psi_m | \hat{F}\psi_n \rangle = \langle \hat{F}\psi_m | \psi_n \rangle = \langle \lambda_m \psi_m | \psi_n \rangle$$
$$= \lambda_m^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \lambda_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

所以必有 ：

$$(\lambda_m - \lambda_n)\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$$

因：

$$\lambda_m \neq \lambda_n$$

故必有 ：

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$$

3、完备性

定理（3）：厄米算符本征函数构成一完备集合，任何一个品优函数可用它展开：

$$f=\sum_n C_n\varphi_n$$

其中展开系数:

$$C_n=\int\varphi_n^* f dt$$

例如：一维势箱（0,a）的定态波函数：

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, \qquad n = 1,2,\cdots$$

正交归一性：

$$\int_0^a \psi_m^* \psi_n dx = \frac{2}{a} \int_0^a (-\frac{1}{2})[\cos \frac{(m+n)\pi}{a} x - \cos \frac{(m-n)\pi}{a} x] dx$$

$$= 0 - \frac{2}{a} \int_0^a (-\frac{1}{2})[-\cos \frac{(m-n)\pi}{a} x] dx$$

$$= \delta_{mn}$$

完备性：(0,a)上的任一具有边界条件 f(0)=f(a)=0 的品优函数 f(x) 可以用 $\{\psi_n | n = 1,2,\ldots\ldots\}$ 展开 ：

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \psi_n$$

— 付氏展开

展开系数为 ：

$$C_n = \int_0^a \psi_n^* f(x) dx$$

三. 表示力学量的算符

1、坐标和动量

坐标算符：

$$\left.\begin{aligned} x &\to \hat{x} = x \\ y &\to \hat{y} = y \\ z &\to \hat{z} = z \end{aligned}\right\} \hat{\vec{r}} = \vec{r}$$

动量算符：

$$\left.\begin{aligned} p_x &\to \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\to \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\to \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right\} \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$$

$$\nabla = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}$$

2、其他力学量

对于有经典对应的力学量：

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

	经典力学	量子力学
动能	$T=\dfrac{p^2}{2m}$	$\hat{T}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
势能	$V(\vec{r})$	$\hat{V}(\vec{r})$
角动量	$\vec{L}=\vec{r}\wedge\vec{p}$	$\hat{\vec{L}}=\vec{r}\wedge(-i\hbar\nabla)$

对于量子力学中无经典对应的力学量，需要定义新算符（例如自旋算符）。

四. 力学量测量值

1、关于力学量测量值的基本假定

量子力学公设4：

（1）引入力学量 F 相应的线性厄米算符 $\hat{F}$ 力学量 F 的测量值只能是算符 $\hat{F}$ 的本征值之一；

（2）体系的波函数 Ψ 可按 $\hat{F}$ 的正交归一的本征函数集 $\{\varphi_n\}$ 展开：

$$\Psi = \sum_n C_n \varphi_n \qquad C_n = \langle \varphi_n | \Psi \rangle$$

$|C_n|^2$ 为对力学量F测量时，φ_n 对应的本征值 λ_n 出现的相对几率。

说明:

(ⅰ)展开是唯一的。

(ⅱ)若 Ψ 是的本征态，则 F 有确定值（本征值）。

(ⅲ)若 Ψ 不是的本征态，则F没有确定值（固定值），但测量值出现的几率是确定的。

（ⅴ）Ψ 是量子力学体系的完全描述：
（可以知道对体系的某一力学量测量时，对应的本征值出现的几率，所以波函数从统计的意义上提供了对体系的完全描述）。

2. 力学量的平均值（期待值）

$$\hat{F}\varphi_n = \lambda_n \varphi_n$$

$$\Psi = \sum_n C_n \varphi_n$$

则力学量的平均值（期待值）：

$$\langle F \rangle \equiv \overline{F} = \frac{\sum_n \lambda_n |C_n|^2}{\sum_n |C_n|^2}$$

或等价地：

$$\langle F \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

证明： 分母部分：

$$\langle\Psi|\Psi\rangle=\langle\sum_m C_m\varphi_m\Big|\sum_n C_n\varphi_n\rangle=\sum_n\sum_m C_m{}^*C_n\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle$$

$$=\sum_n\sum_m C_m{}^*C_n\delta_{mn}=\sum_n|C_n|^2$$

分子部分：

$$\langle\Psi|\hat{F}\Psi\rangle=\langle\sum_m C_m\varphi_m|\hat{F}\sum_n C_n\varphi_n\rangle$$

$$=\sum_n\sum_m C_m{}^*C_n\langle\varphi_m|\hat{F}\varphi_n\rangle$$

$$\hat{F}\varphi_n=\lambda_n\varphi_n$$

$$=\sum_n\sum_m C_m{}^*C_n\lambda_n\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle$$

$$=\sum_n\sum_m C_m{}^*C_n\lambda_n\delta_{mn}=\sum_n\lambda_n|C_n|^2$$

3. 涨落（标准差）

力学量F的涨落定义为：

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

如果体系 Ψ 处于力学量 F 的本征态：

$$\hat{F}\Psi=\lambda\Psi$$

力学量的平均值：

$$\overline{F}=\lambda$$

力学量平方的平均值 ：

$$\overline{F^2}=\int\Psi^*\hat{F}^2\Psi d\tau=\lambda^2\int\Psi^*\Psi d\tau$$

所以 ：

$$\Delta F=\sqrt{\lambda^2-\lambda^2}=0$$

例：一维势箱 $(0, a)$，粒子处于能量本征态 Ψ_n，求：

$$\bar{p}, \quad \overline{p^2}, \quad \Delta p$$

解： 波函数

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

则：

$$\begin{aligned}
\bar{p} &= \langle \Psi_n \mid \hat{p} \Psi_n \rangle \\
&= \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x\right)^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x dx \\
&= \frac{2}{a}(-i\hbar) \int_0^a \left(\sin \frac{n\pi}{a} x\right)\left(\frac{n\pi}{a}\right)\left(\cos \frac{n\pi}{a} x\right) dx \\
&= \frac{2}{a}(-i\hbar)\left(\frac{n\pi}{a}\right) \frac{1}{2} \int_0^a \sin \frac{2n\pi}{a} x dx \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\overline{p^2} = \langle \Psi_n | \hat{p}^2 | \Psi_n \rangle$$

$$= \langle \Psi_n | (-i\hbar)^2 \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n \rangle$$

$$= \frac{2}{a}(-\hbar^2)(\frac{n\pi}{a})^2 \int_0^a (\sin\frac{n\pi}{a}x)(-\sin\frac{n\pi}{a}x)dx$$

$$= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

涨落：

$$\Delta p = \sqrt{\overline{p^2} - \overline{p}^2} = \frac{n\pi\hbar}{a}$$

五. 两个力学量的同时测量

1、不确定关系

定理：对于任意力学量 **F** 和 **G** ，在任意态下

$$\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} \left| \overline{[\hat{F}, \hat{G}]} \right|$$

这是任意两个力学量在任意态下的涨落所必须满足的关系，它给出了在任意一个态下对体系的两个力学量测量的精确度的下限。

* 特例：当 $\hat{F} = \hat{x}$ ， $\hat{G} = \hat{p}_x$ 时，有

$$[x, \hat{p}_x]\Psi = \left[x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}) - (-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})x \right]\Psi$$

$$= x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi - x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi - \Psi(-i\hbar)$$

$$= i\hbar\Psi$$

得： $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$ ------ 量子力学基本对易式

$$\left| \overline{[\hat{x}, \hat{p}_x]} \right| = |\langle\Psi | i\hbar|\Psi\rangle| = |i\hbar\langle\Psi|\Psi\rangle| = \hbar$$

于是：

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

在任何态下成立

时间-能量测不准关系 ：

$$\boxed{\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}}$$

证明：

$$\left[\hat{t}, \hat{E}\right]\Psi = \left[t(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}) - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}t\right]\Psi$$

$$= ti\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} - i\hbar\Psi - i\hbar t\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

$$= -i\hbar\Psi$$

$$\left[\hat{t}, \hat{E}\right] = -i\hbar$$

所以：

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

2. 共同本征函数系

定理：如果力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易，则它们可以有共同的本征函数完备系。

[证明]：（i）非简并情况，

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

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}\lambda_n\psi_n = \lambda_n\hat{G}\psi_n$$

由：

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

得：

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{G}\hat{F}\psi_n = \lambda_n\hat{G}\psi_n$$

所以：

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

（ii）简并情况

$$\hat{F}\psi_{nj}=\lambda_n\psi_{nj}\ ,\quad j=1,2,\ldots,g$$

由：

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

得：

$$\hat{F}\hat{G}\psi_{nj}=\hat{G}\hat{F}\psi_{nj}=\lambda_n\hat{G}\psi_{nj}$$

$\left\{\psi_{nj}\,\middle|\ j=1,2,\ldots,g\right\}$ 构成了 $\hat{G}$ 的不变子空间

令：

$$\varphi_{nk}=\sum_{j=1}^{g}C_{jk}\psi_{nj}\ ,\quad k=1,2,\cdots,g$$

合理调整系数，可以使 $\left\{\varphi_{nk}\,\middle|\ k=1,2,\ldots,g\right\}$ 构成 $\hat{G}$ 的正交归一完备本征态子系

（相当于Hermite方阵的对角化问题）

说明：

两个力学量算符有共同本征函数完备集的充分必要条件是这两个算符对易。

如果两个力学量算符不对易，不排除它们可有个别的共同本征态，但不会有共同本征态的完备集。

推广：如果一组力学量相互对易，则它们可以有共同的本征函数完备系。

如果波函数是两个力学量的共同本征函数，则在该状态下，体系的两个力学量同时有确定值。