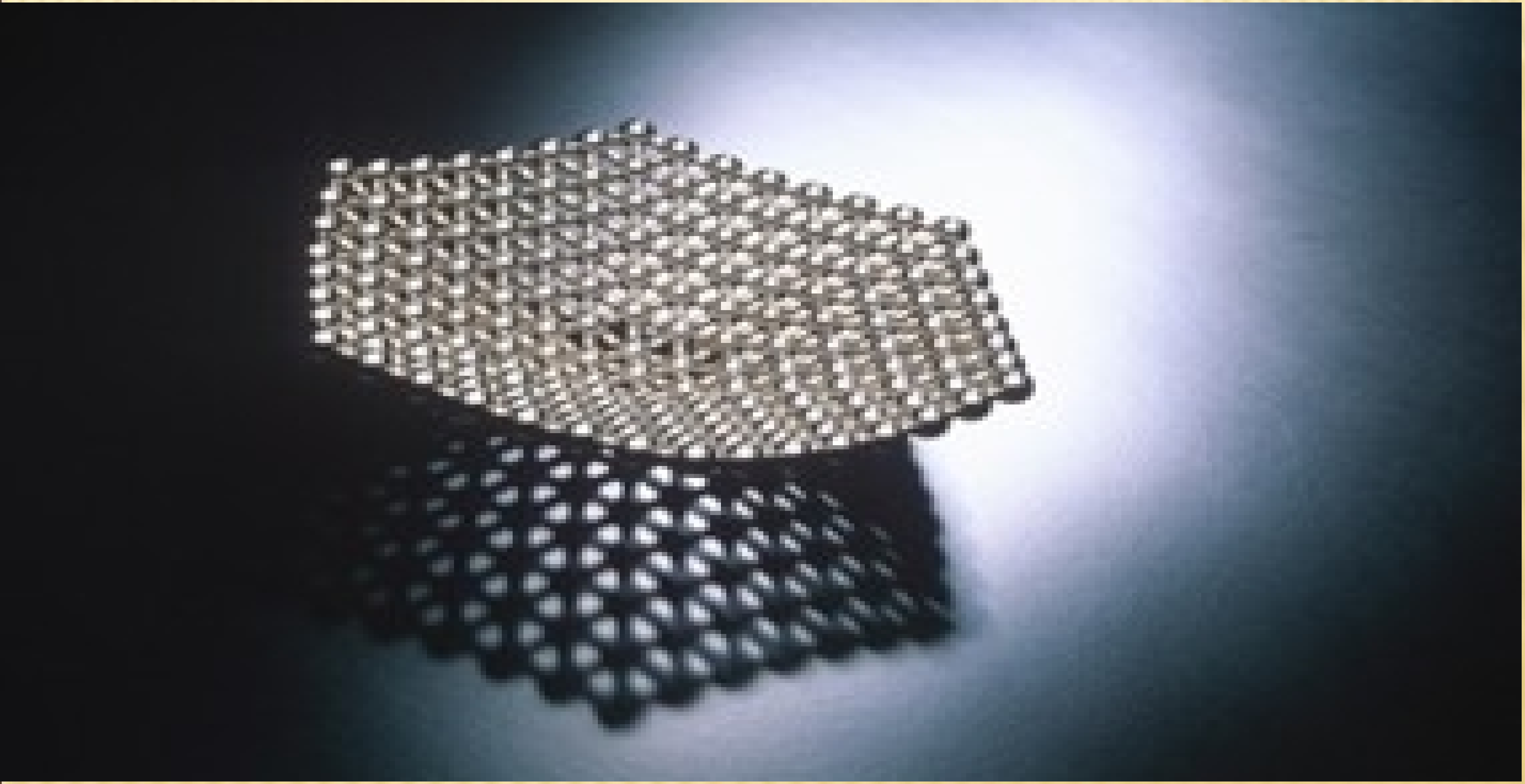
第3章　　力学量用算符表达



- §3.1 算符的运算规则
- §3.2 厄米算符的本征值与本征函数
- §3.3 共同本征函数
- §3.4 连续谱本征函数的"归一化"

§1　算符的运算规则

（一）算符定义

（二）算符的一般特征

（一）算符定义

代表对波函数进行某种运算或变换的符号

因为算符只是一种运算符号，所以它单独存在是没有意义的，仅当它作用于波函数上，对波函数做相应的运算才有意义，例如：

$\hat{O}\,u = v$

表达 $\hat{O}$ 把函数 u 变成 v，$\hat{O}$ 就是这种变换的算符。

1）$du / dx = v$，d / dx 就是算符，其作用是对函数 u 微商，故称为微商算符。

2）$x\,u = v$，x 也是算符。它对 u 作用是使 u 变成 v。

（二）算符的一般特征

（1）线性算符

（2）算符之和

（3）算符之积

（4）对易关系

（5）对易括号

（6）逆算符

（7）算符函数

（8）转置算符

（9）复共轭算符与厄米共轭算符

（10）厄米算符

（1）线性算符

满足如下运算规律的算符 $\hat{O}$ 称为线性算符

$$\hat{O}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)= c_1\hat{O}\psi_1+c_2\hat{O}\psi_2$$

其中c_1, c_2是任意复常数，ψ_1, ψ_1是任意两个波函数。

例如：

动量算符 $\vec{p}=-i\hbar\nabla$

单位算符 $\hat{I}$

是线性算符。

开方算符、取复共轭就不是线性算符。

注意：描写可观察量的力学量算符都是线性算符，这是态叠加原理的反应。

（2）算符之和

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ 表明 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 等于体系动能算符 $\hat{T}$ 和势能算符 $\hat{V}$ 之和。

若两个算符 Ô、Û对体系的任何波函数ψ有：

(Ô + Û) ψ= Ôψ+ Ûψ= Êψ

则Ô + Û = Ê 称为算符之和。

例如：体系Hamilton 算符

显然，算符求和满足互换率和结合率。

注意，算符运算没有相减，因为减可用加来替代。

Ô － Û ＝ Ô ＋ （－Û）。

很易证明线性算符之和仍为线性算符。

（3）算符之积

若$\hat{O}(\hat{U}\psi)=(\hat{O}\hat{U})\psi=\hat{E}\psi$

则$\hat{O}\hat{U}=\hat{E}$ 其中ψ是任意波函数。

一般来说算符之积不满足互换律，即

$\hat{O}\hat{U}\neq\hat{U}\hat{O}$

这是算符与一般数运算规则的唯一不同之处。

（4）对易关系

若$\hat{O}\hat{U}\neq\hat{U}\hat{O}$，则称$\hat{O}$ 与 $\hat{U}$ 不对易。

例如：算符

$$\begin{cases} x \\ \hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \end{cases}$$

不对易。

证：(1) $x\hat{p}_x\psi=x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi=-i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$

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

显然两者成果不相等，所以:

$x\hat{p}_x\neq\hat{p}_x x$ 而

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

因为 ψ 是任意波函数，

所以 $x\hat{p}_x-\hat{p}_x x=i\hbar$

对易关系

同理可证其它坐标算符与共轭动量满足

$$\begin{cases} y\hat{p}_y - \hat{p}_y y = i\hbar \\ z\hat{p}_z - \hat{p}_z z = i\hbar \end{cases}$$

写成通式：

$$x_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta x_\alpha = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$$\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta \hat{p}_\alpha = 0$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

量子力学中最基本的对易关系。

但是坐标算符与其非共轭动量对易，各动量之间相互对易。

$$\begin{cases} x\hat{p}_y - \hat{p}_y x = 0 \\ x\hat{p}_z - \hat{p}_z x = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} y\hat{p}_x - \hat{p}_x y = 0 \\ y\hat{p}_z - \hat{p}_z y = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} z\hat{p}_x - \hat{p}_x z = 0 \\ z\hat{p}_y - \hat{p}_y z = 0 \end{cases}$$

$$\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x = 0 \quad \hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_y = 0 \quad \hat{p}_z\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{p}_z = 0$$

若算符满足 ÔÛ = - ÛÔ，则称 Ô 和 Û 反对易。

注意： 当Ô 与 Û 对易，Û 与 Ê 对易，不能推知 Ô 与 Ê 对易是否。例如：

(I) $\hat{p}_x$ 与 $\hat{p}_y$ 对易， $\hat{p}_y$ 与 x 对易，但是 $\hat{p}_x$ 与 x 不对易；

(II) $\hat{p}_x$ 与 $\hat{p}_y$ 对易， $\hat{p}_y$ 与 z 对易，而 $\hat{p}_x$ 与 z 对易。

（5）对易括号

为了表述简洁，运算便利和研究量子力学与经典力学的关系，人们定义了对易括号：

$$[\hat{O},\hat{U}]\equiv\hat{O}\hat{U}-\hat{U}\hat{O}$$

这么一来，坐标和动量的对易关系可改写成如下形式：

$$[x_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

不难证明对易括号满足如下对易关系：

1) $[\hat{O},\hat{U}] = -[\hat{U},\hat{O}]$

2) $[\hat{O},\hat{U}+\hat{E}] = [\hat{O},\hat{U}] + [\hat{O},\hat{E}]$

3) $[\hat{O},\hat{U}\hat{E}] = [\hat{O},\hat{U}]\hat{E}+\hat{U}[\hat{O},\hat{E}]$

4) $[\hat{O},[\hat{U},\hat{E}]] + [\hat{U},[\hat{E},\hat{O}]] + [\hat{E},[\hat{O},\hat{U}]] = 0$

上面的第四式称为 Jacobi 恒等式。

角动量算符的形式

经典力学中，若动量为 p，相对点O 的位置矢量为 r 的粒子绕 O 点的角动量是:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

量子力学角动量算符为:

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{r} \times \nabla$$

(I) 直角坐标系

$$\begin{cases} L_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ L_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ L_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{cases}$$

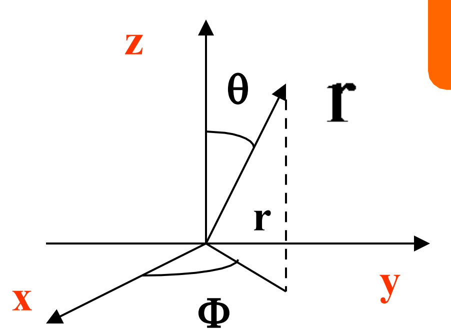
角动量平方算符

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

$$= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)^2 + (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)^2 + (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)^2$$

$$= -\mathrm{h}^2[(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})^2 + (z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})^2 + (x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})^2$$

因为角动量平方算符中具有有关 x，y，z 偏导数的交叉项, 所以直角坐标下角动量平方算符的本征方程不能分离变量, 难于求解, 为此我们采用球坐标较为以便.



球 坐 标

（II）球坐标

直角坐标与球坐标之间的变换关系

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 & (1) \\ \cos\theta = z/r & (2) \\ \tan\phi = y/x & (3) \end{cases}$$

这表白：r = r (x, y, z)
x = x (r, θ, φ)

对于任意函数f（r，θ，φ）（其中，r，θ，φ都是x，y，z 的函数）则有：

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$$

其中 $x_1, x_2, x_3 = x, y, z$

将（1）式两边分别对 x y z 求偏导数得：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi \\ \dfrac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin s\phi \\ \dfrac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = \dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial x} + \dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial x} + \dfrac{\partial}{\partial \phi}\dfrac{\partial \phi}{\partial x} \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = \dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial y} + \dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial y} + \dfrac{\partial}{\partial \phi}\dfrac{\partial \phi}{\partial y} \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = \dfrac{\partial}{\partial r}\dfrac{\partial r}{\partial z} + \dfrac{\partial}{\partial \theta}\dfrac{\partial \theta}{\partial z} + \dfrac{\partial}{\partial \phi}\dfrac{\partial \phi}{\partial z} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 & (1) \\ \cos\theta = z/r & (2) \\ \tan\phi = y/x & (3) \end{cases}$$

将（2）式两边分别对 x y z 求偏导数得：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\theta}{\partial x} = \dfrac{1}{r}\cos\theta\cos\phi \\ \dfrac{\partial\theta}{\partial y} = \dfrac{1}{r}\cos\theta\sin\phi \\ \dfrac{\partial\theta}{\partial z} = -\dfrac{1}{r}\sin\theta \end{cases}$$

将（3）式两边分别对 x y z 求偏导数得：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\phi}{\partial x} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\phi}{\sin\theta} \\ \dfrac{\partial\phi}{\partial y} = \dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta} \\ \dfrac{\partial\phi}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

将上面结果代回原式得:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi} \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi} \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} + 0 \end{cases}$$

则角动量算符在球坐标中的体现式为:

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar[\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\phi}] \\ \hat{L}_y = -i\hbar[\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\phi}] \\ \hat{L}_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi} \end{cases}$$

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

$$[\hat{l}_x, x] = 0, \qquad [\hat{l}_x, y] = i\mathrm{h}z, \qquad [\hat{l}_x, z] = -i\mathrm{h}y,$$

$$[\hat{l}_y, x] = -i\mathrm{h}z, \qquad [\hat{l}_y, y] = 0, \qquad [\hat{l}_y, z] = i\mathrm{h}x,$$

$$[\hat{l}_z, x] = i\mathrm{h}y, \qquad [\hat{l}_z, y] = -i\mathrm{h}x, \qquad [\hat{l}_z, z] = 0,$$

$$[\hat{l}_\alpha, x_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\mathrm{h} x_\gamma$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \\ \varepsilon_{123} = 1 \end{cases}$$

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\mathrm{h} p_\gamma$$

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\mathrm{h} \hat{l}_\gamma$$

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0$$

（6）逆算符

1. 定义：设$\hat{O}\psi = \phi$，能够唯一的解出ψ，则可定义算符 $\hat{O}$ 之逆 $\hat{O}^{-1}$ 为：

$$\hat{O}^{-1}\phi = \psi$$

并不是全部算符都存在逆算符，例如投影算符就不存在逆.

2. 性质 I：若算符 $\hat{O}$ 之逆 $\hat{O}^{-1}$ 存在，则

$$\hat{O}\hat{O}^{-1} = \hat{O}^{-1}\hat{O} = I\ ,\quad [\hat{O}\ ,\ \hat{O}^{-1}] = 0$$

证：$\psi = \hat{O}^{-1}\phi = \hat{O}^{-1}(\hat{O}\psi) = \hat{O}^{-1}\hat{O}\psi$

因为ψ是任意函数，所以$\hat{O}^{-1}\hat{O} = I$成立. 同理，$\hat{O}\hat{O}^{-1} = I$ 亦成立.

3. 性质 II：若 $\hat{O}$，$\hat{U}$ 均存在逆算符，则 $(\hat{O}\hat{U})^{-1} = \hat{U}^{-1}\hat{O}^{-1}$

（7）算符函数

设给定一函数 F(x)，其各阶导数均存在，其幂级数展开收敛

$$F(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}x^{n}$$

则可定义算符 û 的函数 F(û) 为：

$$\longrightarrow F(\hat{U})=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{F^{(n)}(0)}{n!}\hat{U}^{n}$$

例如： $F(x)=e^{ax}$

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

令$F^{(n,m)}(x,y)=\dfrac{\partial^{n}}{\partial x^{n}}\dfrac{\partial^{m}}{\partial y^{m}}F(x,y)$

则$F(\hat{A},\hat{B})=\sum_{n,m=0}\dfrac{F^{(n,m)}(0,0)}{n!\,m!}\hat{A}^{n}\hat{B}^{m}$

（8）转置算符

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

$$\int d\tau\psi^* \tilde{\hat{U}}\phi = \int d\tau\phi\hat{U}\psi^*$$

式中 ψ 和 ϕ 是两个任意函数。

例1: $\frac{\tilde{\partial}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$

证：$\int_{-\infty}^{\infty} dx\psi^* \frac{\tilde{\partial}}{\partial x}\phi =$

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

利用波函数原则条件：
当 $|x|\to\infty$ 时 $\psi,\phi\to 0$。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\psi^*\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\phi = 0$$

因为 ψ、ϕ 是任意波函数，所以

$$\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\right) = 0 \to \frac{\tilde{\partial}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$$

同理可证：$\tilde{\hat{p}}_x = -\hat{p}_x$

可以证明：

$$\widetilde{(\hat{A}\hat{B})} = \tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}$$

(9) 复共轭算符与厄米共轭算符

算符Û的复共轭算符Û*就是把Û体现式中的全部量换成复共轭.

例如：坐标表象中

$$\vec{p}^* = (-i\hbar\nabla)^*$$

$$= i\hbar\nabla = -\vec{p}$$

注意：算符的体现式与表象有关。

算符 Ô 之厄米共轭算符 Ô⁺ 定义:

$$\int d\tau \psi^* \hat{O}^+ \phi = \int d\tau (\hat{O}\psi)^* \phi$$

由此可得：

$$\int d\tau \psi^* \hat{O}^+ \phi = \int d\tau (\hat{O}\psi)^* \phi$$

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

$$= \int d\tau \phi \hat{O}^* \psi^*$$

$$= \int d\tau \psi^* \tilde{\hat{O}}^* \phi$$

转置算符的定义

厄米共轭算符亦可写成：

$$\hat{O}^+ = \tilde{\hat{O}}^*$$

$$\hat{p}^+ = \tilde{\hat{p}}^* = -\tilde{\hat{p}} = \hat{p}$$

能够证明：

$(\hat{O}\hat{A})^+ = \hat{A}^+\hat{O}^+$

$(\hat{O}\hat{A}\hat{U}\ldots)^+ = \ldots\hat{U}^+\hat{A}^+\hat{O}^+$

(10) 厄米算符

1. 定义: 满足下列关系的算符称为厄米算符.

$$\int d\tau \psi^* \hat{O}\phi = \int d\tau (\hat{O}\psi)^* \phi$$

或 $\hat{O}^+ = \hat{O}$

2. 性质

性质 I: 两个厄米算符之和仍是厄米算符。

即若 $\hat{O}^+ = \hat{O}$, $\hat{U}^+ = \hat{U}$

则 $(\hat{O}+\hat{U})^+ = \hat{O}^+ + \hat{U}^+ = (\hat{O}+\hat{U})$

性质 II: 两个厄米算符之积一般不是厄米 算符, 除非二算符对易。

因为 $(\hat{O}\hat{U})^+ = \hat{U}^+\hat{O}^+ = \hat{U}\hat{O} \neq \hat{O}\hat{U}$

仅当 $[\hat{O}, \hat{U}] = 0$ 成立时, $(\hat{O}\hat{U})^+ = \hat{O}\hat{U}$ 才成立。

定理I：体系任何状态ψ下，其厄密算符的平均值必为实数。

证：

$$\overline{F}=\int d\tau\psi^*\hat{F}\psi$$

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

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

$$=\overline{F}^*$$

逆定理：在任何状态下，平均值均为实数的算符必为厄密算符。

证：根据假定在任意态下有：

$$\overline{F}=\overline{F}^* \quad 即$$

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

取 $\psi=\psi_1+c\psi_2$，其中 ψ_1、ψ_2 也是任意态的波函数，c 是任意常数。

$$式左=\int d\tau\psi^*\hat{F}\psi=\int d\tau(\psi_1+c\psi_2)^*\hat{F}(\psi_1+c\psi_2)$$

$$=\int d\tau\psi_1^*\hat{F}\psi_1+|c|^2\int d\tau\psi_2^*\hat{F}\psi_2$$

$$+c^*\int d\tau\psi_2^*\hat{F}\psi_1+c\int d\tau\psi_1^*\hat{F}\psi_2$$

$$式右=\int d\tau(\hat{F}\psi)^*\psi$$

$$=\int d\tau(\hat{F}[\psi_1+c\psi_2])^*[\psi_1+c\psi_2]$$

$$=\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_1+|c|^2\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_2$$

$$+c^*\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1+c\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2$$

$$=[\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_1]^*+|c|^2[\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_2]^*+c^*\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1+c\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2$$

左式=
右式

$$\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_1+|c|^2\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_2+c^*\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1+c\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2$$

$$=[\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_1]^*+|c|^2[\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_2]^*+c^*\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1+c\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2$$

因为对任意波函数

$$\overline{F}=\overline{F}^*$$

所以左右两边头两项相等相消，有：

$$c^*\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1+c\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2=c^*\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1+c\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2$$

$$c[\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2-\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2]=c^*[\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1-\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1]$$

令c = 1，得:

$$\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2-\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2=\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1-\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1$$

令c = i，得:

$$[\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2-\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi_2]=-[\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1-\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1]$$

二式相加得:

$$\int d\tau\psi_1{}^*\hat{F}\psi_2=\int d\tau(\hat{F}\psi_1)^*\psi$$

二式相减得:

$$\int d\tau\psi_2{}^*\hat{F}\psi_1=\int d\tau(\hat{F}\psi_2)^*\psi_1$$

所得二式正是厄密算符的定义式，故逆定理成立。试验上的可观察量当然要求在任何状态下平均值都是实数，所以相应的算符必须是厄密算符。

§3.2 厄米算符的本征值与本征函数

（1）涨落

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

证明：$\hat{F}$ 因为是厄密算符 $\overline{F}$ 必为实数 因而 $\hat{F}-\overline{F}$ 也是厄密算符

厄密算符平方的平均值一定不小于等于零

$$\overline{F^2} = \int d\tau \psi^* \hat{F}^2 \psi = \int d\tau (\hat{F}\psi)^* \hat{F}\psi = \int d\tau |\hat{F}\psi|^2 \geq 0$$

于是有：

$$\overline{(\Delta F)^2} = \int |\Delta\hat{F}\psi|^2 d\tau = \int |(\hat{F}-\overline{F})\psi|^2 d\tau \geq 0$$

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

可把常数记为F_n，把状态记为ψ_n，于是得：

（2）力学量的本征方程

若体系处于一种特殊状态，在此状态下测量F所得成果是唯一拟定的，即：

$$\overline{(\Delta F)^2}=0$$

则称这种状态为力学量 F 的本征态。

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

或

$$\hat{F}\psi=\text{常数}\ \psi$$

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

定理I：厄密算符的本征值必为实。

证

当体系处于 F 的本征态 ψ_n 时，则每次测量成果都是 F_n。由本征方程能够看出，在 ψ_n（设已归一）态下

$$\bar{F}=\int d\tau \psi_n^* \hat{F} \psi_n = F_n \int d\tau \psi_n^* \psi_n = F_n$$

$\bar{F}$ 必为实，所以 F_n 是实数。

定理II： 厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交

证：

设 $\hat{F}\phi_n = F_n\phi_n$ $\quad \hat{F}\phi_m = F_m\phi_m$ 并设积分 $\int \phi_n{}^* \phi_n d\tau$ 存在

取复共轭，并注意到 F_m 为实。

$$(\hat{F}\phi_m)^* = F_m\phi_m{}^*$$

两边右乘 φ_n 后积分

$$\int (\hat{F}\phi_m)^* \phi_n d\tau = F_m \int \phi_m{}^* \phi_n d\tau$$

二式相减得：

$$\int (\hat{F}\phi_m)^* \phi_n d\tau = \int \phi_m{}^* \hat{F}\phi_n d\tau = F_n \int \phi_m{}^* \phi_n d\tau$$

若$F_m \neq F_n$，则必有：

$$(F_m - F_n)\int \phi_m{}^* \phi_n d\tau = 0$$

$$\int \phi_m{}^* \phi_n d\tau = 0$$

[证毕]

例1 求角动量z分量 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 的本征值与本征函数。

本征方程为

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi=l_z'\psi$$

$$\frac{\partial\ln\psi}{\partial\varphi}=\frac{il_z'}{\hbar}$$

$$\psi(\varphi)=C\exp[il_z'/\hbar]$$

考虑厄米算符

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi)\Rightarrow l_z'=m\hbar(m=0,\pm1,\pm2\ldots)$$

$$\psi(\varphi) = C\exp[im\text{h}]$$

$$\int_0^{2\pi} \left|\psi(\varphi)\right|^2 d\varphi = 2\pi\left|C\right|^2 = 1$$

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[im\text{h}], (m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots)$$

例2 平面转子的能量本征值与本征态。

考虑绕z轴旋转的平面转子，Hamilton量为

$$\hat{H} = \frac{l_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

式中I为转动惯量。能量本征方程表达为：

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\psi = E\psi$$

取$\psi_{\mathrm{m}}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}, m=0,\pm1,\pm2\ldots$

相应的能量本征值为： $E=\frac{m^2\mathrm{h}^2}{2I}\geq 0$

能够看出，E只依赖m^2，相应一种能量本征值有两个本征态，也就是能级是二重简并的。

例3 求动量x分量 $p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征态。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi = p_x'\psi \qquad \psi_{p_x'} = Ce^{ip_x'x/\hbar}$$

若粒子位置不受限制，则 p_x' 能够取一系列实数

$$\psi_{p_x'} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_x'x/\hbar}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{p_x'}^*(x)\psi_{p_x''}(x)dx = \delta(p_x' - p_x'')$$

例4 一维自由粒子的能量本征态。

一维自由粒子的Hamilton量

$$H=\frac{p_x^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi=E\psi$$

$$\psi_E(x)\sim e^{\pm ikx} \qquad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\geq 0$$

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\geq 0$$

二重简并

简并情况

上面证明厄密算符本征函数的正交性时，曾假设 这些本征函数属于不同本征值，即非简并情况。

一般说来，这些函数并不一定正交。

假如 F 的本征值F_n是f度简并的，则相应F_n有f个本征函数：ϕ_{n1}，ϕ_{n2}，…，ϕ_{nf}

满足本征方程：

$$\hat{F}\phi_{ni} = F_n\phi_{ni} \qquad i = 1,2,\cdots,f$$

但是

能够证明由这 f 个函数能够线性组合成 f 个独立的新函数，它们仍属于本征值 F_n 且满足正交归一化条件。

证明分如下两步进行

1. Ψ_{nj} 是本征值 F_n 的本征函数。

2. 满足正交归一条件的 f 个新函数 ψ_{nj} 能够构成。

证明

由这 f 个 φ_{ni} 线性组合成 f 个新函数 ψ_{nj}

$$\psi_{nj}=\sum_{i=1}^{f} A_{ji}\phi_{ni} \qquad j=1,2,\cdots,f$$

能够满足正交归一化条件：

$$\int \psi_{nj}^{*}\psi_{nj'}d\tau=\sum_{i=1}^{f}\sum_{i'=1}^{f} A_{ji}^{*}A_{j'i'}\int \phi_{ni}^{*}\phi_{ni'}d\tau=\delta_{jj'} \qquad j,j'=1,2,\cdots,f$$

施密特正交归一化措施
基本环节

1、选用一种本征函数，求出它的归一化表达

$$\varphi_{n1}(x)=\frac{\psi_{n1}(x)}{\sqrt{\int\psi_{n1}^{*}(x)\psi_{n1}(x)dx}}$$

2、利用$\varphi_{n1}(x)$ 和 $\psi_{n2}(x)$ 构造

$$\varphi_{n2}(x)=\alpha\varphi_{n1}(x)+\beta\psi_{n2}(x)$$

由$\varphi_{n2}(x)$与$\varphi_{n1}(x)$ 正交的要求

$$\int \varphi_{n1}^*(x)\varphi_{n2}(x)dx = \alpha\int \varphi_{n1}^*(x)\varphi_{n1}(x)dx + \beta\int \varphi_{n1}^*(x)\psi_{n2}(x)dx = 0$$

得到 $$\frac{\alpha}{\beta} = -\int \varphi_{n1}^*(x)\psi_{n2}(x)dx$$

另外，还要求$\varphi_{n2}(x)$是归一化的，即

$$\int \varphi_{n2}^*(x)\varphi_{n2}(x)dx = \int [\alpha\varphi_{n1}(x) + \beta\psi_{n2}(x)]^*[\alpha\varphi_{n1}(x) + \beta\psi_{n2}(x)]dx = 1$$

于是能够求出 α,β ，进而得到$\varphi_{n2}(x)$

。

再构造 $$\varphi_{n3}(x) = \alpha'\varphi_{n1}(x) + \beta'\varphi_{n2}(x) + \gamma\psi_{n3}(x)$$

例：已知两个既不正交也不归一的本征函数分别为：

$$\psi_1(x)=\frac{1}{2}u_1(x)+\frac{1}{2}u_2(x)$$

$$\psi_2(x)=2\sqrt{2}u_1(x)-\sqrt{2}u_2(x)$$

利用施密特措施将其正交归一化，其中$u_1(x)$和$u_2(x)$为任意两个正交归一化的本征函数。

解：首先将$\psi_1(x)$ 归一化，得到

$$\varphi_1(x)=\sqrt{\frac{1}{2}}u_1(x)+\sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x)$$

$$\varphi_2(x)=\alpha\varphi_1(x)+\beta\psi_2(x)=\alpha[\sqrt{\frac{1}{2}}u_1(x)+\sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x)]+\beta[2\sqrt{2}u_1(x)-\sqrt{2}u_2(x)]$$

利用$\varphi_1(x)$与$\varphi_2(x)$ 正交的条件，可知：

$$\alpha = -\beta$$

代回，并利用$\varphi_2(x)$的归一化条件，得到：

$$9|\beta|^2 = 1 \Rightarrow \beta = \frac{1}{3}e^{i\delta}$$

取 $\delta = 0$ ，得到两个正交归一化的本征函数分别为

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{1}{2}}u_1(x) + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x)$$

$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{1}{2}}u_1(x) - \sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x)$$

§3.3 共同本征函数

3.3.1　不拟定度关系的严格推导
3.3.2　（l^2, l_z）的共同本征态　球谐函数