量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电信息学院　王智勇

第三章：量子力学中的力学量

第一讲：线性厄密算符

回 顾

(1) 微观体系具有波粒二象性；

(2) 其量子状态用波函数完全描述；

(3) 波函数的模方与找到粒子的概率成比例;

(4) 波函数遵守态叠加原理，任一波函数都可以表示成一组基函数的线性叠加；

(5) 测量会对体系产生不可逆转的影响（波函数坍塌）

(6) 求定态问题实际是能量本征值问题；

(7) 波函数随时间的演化用薛定谔方程进行描述……

（8）分析薛定谔方程可以发现：

1）薛定谔方程是一个微分方程，描述体系的状态随时间的变化规律

2）薛定谔方程内含各种守恒定律

3）用不同的算符作用于波函数，可以得到不同的物理量……

比如：哈密顿算符H作用于本征态函数，可以得到体系的能量。

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

那么，对于其它各种物理量，比如位置、动量、角动量等，是否也可以？

答案：对，可以，如果我们能知道相应量的算符是什么的话

复习：位置空间波函数与动量空间波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p},t)\exp(\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{p},\quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \psi(\boldsymbol{r},t)\exp(-\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\quad \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$\psi(\boldsymbol{r},t)$是坐标空间波函数，坐标表象波函数；
$c(\boldsymbol{p},t)$ 是动量空间波函数，动量表象波函数.

$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$：粒子在时刻$t$出现在$\boldsymbol{r}$点附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$体积元内的几率

$|c(\boldsymbol{p},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$：粒子在时刻$t$动量在$\boldsymbol{p}$ 附近$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$体积元内的几率

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

$$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')$$

考虑沿x轴运动的粒子，则有

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}c(p_x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}p_x$$

$$c(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,t)\exp(-\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|c(p_x,t)|^2\mathrm{d}p_x=\int_{-\infty}^{+\infty}c^*(p_x,t)c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x',t)\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x')\mathrm{d}x'\}\{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,t)\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x)\mathrm{d}x\}\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x',t)\psi(x,t)\{\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x(x-x')]\mathrm{d}p_x\}\mathrm{d}x\mathrm{d}x'$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x',t)\psi(x,t)\delta(x-x')\mathrm{d}x\mathrm{d}x'=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\psi(x,t)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=1$$

其中利用到 $\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x(x-x')]\mathrm{d}p_x=\delta(x-x')$

一、算符的引入:平均值问题

经典系统与量子系统的根本区别：经典系统的力学量有确定性，遵守经典因果律；量子系统由于波粒二象性，一般不具有确定性，服从统计律，即：虽然每一次测量的值可能不同，但多次测量的统计平均值有确定性。

例：若已知位置波函数 $\psi(x,t)$，按照波函统计解释，利用统计方法，可求得粒子坐标 x 的期望值（统计平均值）：

$$\overline{x} = \int x\,|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x = \int \psi^*(x,t)\,x\,\psi(x,t)\,\mathrm{d}x$$

若已知动量波函数 $c(p_x,t)$，可求粒子动量 p_x 的期望值：

$$\overline{p}_x = \int p_x\,|c(p_x,t)|^2\,\mathrm{d}p_x = \int c^*(p_x,t)\,p_x\,c(p_x,t)\,\mathrm{d}p_x$$

问题：已知位置波函数 $\psi(x,t)$ 的情况下，如何求动量 p_x 的期望值？

$$\bar{p}_x = \int_{-\infty}^{\infty} p_x |c(p_x,t)|^2 \mathrm{d}p_x = \int_{-\infty}^{+\infty} c^*(p_x,t)\, p_x c(p_x,t) \mathrm{d}p_x$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x) \mathrm{d}x\} p_x \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x',t) \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x') \mathrm{d}x'\} \mathrm{d}p_x$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x) \mathrm{d}x\} \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x',t)\, p_x \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x') \mathrm{d}x'\} \mathrm{d}p_x$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x) \mathrm{d}x\} \{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x',t) (\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'}) \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x x') \mathrm{d}x'\} \mathrm{d}p_x$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \psi(x',t) (\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'}) \{\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} p_x (x-x')] \mathrm{d}p_x\} \mathrm{d}x' \mathrm{d}x$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \psi(x',t) [\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x-x')] \mathrm{d}x' \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) (-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi(x,t) \mathrm{d}x$$

$$\Rightarrow \bar{p}_x = \int_{-\infty}^{\infty} p_x |c(p_x,t)|^2 \mathrm{d}p_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) (-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi(x,t) \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \hat{p}_x \psi(x,t) \mathrm{d}x$$

其中已经定义动量算符： $\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar \partial / \partial x$

并且已经利用公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\frac{\partial^n}{\partial x^n} \delta(x-x')] f(x') \mathrm{d}x' = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} f(x)$$

另一种更为简单的推导

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}c(p_x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}p_x,\ c^*(p_x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x$$

$$\overline{p}_x=\int_{-\infty}^{\infty}p_x|c(p_x,t)|^2\mathrm{d}p_x=\int_{-\infty}^{+\infty}c^*(p_x,t)\,p_x c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x\,p_x c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\,p_x\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x\,c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}x\,c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty}c(p_x,t)\exp(\mathrm{i}\frac{p_x x}{\hbar})\mathrm{d}p_x]\mathrm{d}x$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi(x,t)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\,\hat{p}_x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

总之有： $p_x\rightarrow\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

$$\overline{p}_x=\int_{-\infty}^{\infty}p_x|c(p_x,t)|^2\mathrm{d}p_x=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi(x,t)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x,t)\,\hat{p}_x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

同理可以给出（作业）

$$\overline{x}=\int x\,|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=\int\psi^*(x,t)x\psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$=\int c^*(p_x,t)(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x})c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

$$=\int c^*(p_x,t)\hat{x}c(p_x,t)\mathrm{d}p_x$$

其中已经定义位置算符： $\hat{x}=\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial p_x}$

但是需要注意，与动量算符的定义普遍适用的情形不同，某些情况下位置算符的定义没有意义，例如光子不存在位置算符，在相对论效应不可忽略时，位置算符的定义一般也不成立。

力学量算符与期望值的关系：

$$\bar{x}(t)=\int \psi^*(x,t)\hat{x}\psi(x,t)\mathrm{d}x,\ \hat{x}=x \rightarrow \bar{\boldsymbol{r}}=\int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}$$

$$\bar{p}_x=\int \psi^*(x,t)\hat{p}_x\psi(x,t)\mathrm{d}x,\ \hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \bar{\boldsymbol{p}}=\int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$$

$$\hat{H}\psi=E\psi \dashrightarrow \boxed{\bar{E}=\int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}$$

$$\int \psi(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=\int \psi(\boldsymbol{r},t)E\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$$=E\int \psi(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}=E$$

系统处于力学量算符本征态时，该力学量期望值就是本征值

$$\hat{H}=\hat{H}(\hat{\boldsymbol{p}},\hat{\boldsymbol{r}})$$

对于任意一个力学量A，如果知道它的算符，则它的期望值为：

$$\overline{A}=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\equiv(\psi,\hat{A}\psi)$$

内积：$(\psi,\phi)=(\phi,\psi)^*\equiv\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\phi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$

如果波函数没有归一化，则

$$\overline{A}=\frac{\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}{\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}}=\frac{(\psi,\hat{A}\psi)}{(\psi,\psi)}$$

算符在量子力学中的重要位置，由此可见一斑

因此，应找到各种力学量的算符

二、与经典物理学量有对应的量子力学量算符

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{e}_x\frac{\partial}{\partial x}+\boldsymbol{e}_y\frac{\partial}{\partial y}+\boldsymbol{e}_z\frac{\partial}{\partial z})=-\mathrm{i}\hbar\nabla$$

经典物理学中，一般力学量都是坐标与动量的函数，可以依据如下对应法则定义对应量子力学量的算符

$$A=f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\rightarrow\hat{A}=f(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})$$

(对于表达式中的不同算符排序对称化)

例如

$$T=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\rightarrow\hat{T}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

$$H=T+U(\boldsymbol{r})\rightarrow\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\boldsymbol{r}),\ \hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}$$

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}\rightarrow\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla$$

三、算符的定义

算符：作用于一态函数，把这个态函数变成另一个态函数

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

四、力学量算符是线性厄密算符（Hermitian）

1. 线性算符的定义

满足如下运算法则的算符，称为线性算符

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

2. 厄密算符的定义

满足如下关系式的算符，称为厄密算符

$$\int \phi^* \hat{A}\psi \, \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\phi)^* \psi \, \mathrm{d}\tau \quad (\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}^3\boldsymbol{r})$$

用内积表示：$(\phi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\phi, \psi)$

例1. 指出下列算符哪个是线性的，说明其理由

$$1)\ 4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2};\qquad 2)\ [\ ]^2;\qquad 3)\ \sum_{i=1}^{n}$$

$$1)\ \because\ 4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}(c_1\psi_1)+4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}(c_2\psi_2)$$

$$=c_1 4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_1+c_2 4x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_2$$

$\therefore 4x^2\,\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ 是线性的（微分算符）

$$2)\ \because\ [c_1\psi_1+c_2\psi_2]^2=c_1^2\psi_1^2+c_2^2\psi_2^2+2c_1c_2\psi_1\psi_2$$

$$\neq c_1[\psi_1]^2+c_2[\psi_2]^2=c_1\psi_1^2+c_2\psi_2^2$$

$\therefore\ [\ ]^2$不是线性的

$$3)\ \sum_{i=1}^{n}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1\sum_{i}^{n}\psi_1+c_2\sum_{i}^{n}\psi_2\Rightarrow\ \sum_{i}^{n}$$ 是线性的

力学量算符是厄密算符

力学量A的期望值为

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

取上式的复共轭

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

因为可观测力学量的期望值应为实数，即

$$\overline{A} = \overline{A}^* \Rightarrow \int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \psi \mathrm{d}\tau$$

$$(\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi)$$

例2. 指出下列算符哪个是厄米算符，说明其理由

$$1)\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x};\qquad 2)\ \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x};\qquad 3)\ 4\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

1) 解：$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi\mathrm{d}x=\psi^*\phi\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\phi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi^*\mathrm{d}x$

当$x\to\pm\infty,\ \psi\to 0,\ \phi\to 0$

$$\therefore\ \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi\mathrm{d}x=-\int_{-\infty}^{+\infty}\phi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi^*\mathrm{d}x=-\int_{-\infty}^{+\infty}(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi)^*\phi\mathrm{d}x\neq\int_{-\infty}^{+\infty}(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi)^*\phi\mathrm{d}x$$

$\therefore\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$不是厄米算符

2) 解： $\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^{*}\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi\mathrm{d}x=\mathrm{i}\psi^{*}\phi\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\mathrm{i}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi^{*}\mathrm{d}x$

当$x\to\pm\infty,\ \psi\to 0,\ \phi\to 0$

$\therefore\ \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^{*}\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\int_{-\infty}^{+\infty}(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi)^{*}\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi)^{*}\phi\mathrm{d}x$

$\therefore\ \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$是厄米算符

3) 解：$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^{*}4\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}x^{2}}\phi\mathrm{d}x=4\psi^{*}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\Big|_{-\infty}^{+\infty}-4\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^{*}}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$

$$=-4\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\psi^{*}}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x=4\frac{\mathrm{d}\psi^{*}}{\mathrm{d}x}\phi\Big|_{-\infty}^{+\infty}+4\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}^{2}\psi^{*}}{\mathrm{d}x^{2}}\phi\mathrm{d}x$$

$$=4\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}^{2}\psi^{*}}{\mathrm{d}x^{2}}\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}(4\frac{\mathrm{d}^{2}\psi}{\mathrm{d}x^{2}})^{*}\phi\mathrm{d}x$$

$\therefore\ 4\frac{\mathrm{d}^{2}\psi}{\mathrm{d}x^{2}}$是厄米算符

所有力学量算符都是线性厄密算符,即:

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

$$\int\Psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}\Psi)^*\psi\mathrm{d}\tau$$

$$(\Psi,\hat{A}\psi)=(\hat{A}\Psi,\psi)$$

因此，我们只需要研究

(1) 线性算符的运算特点、

(2) 厄密算符的性质

(3) 厄密算符的本征值

等问题，就可知道所有力学量算符的基本性质

五、线性算符的运算

1、单位算符*I*： 保持波函数不变的算符

$$I\psi = \psi$$

2、算符相等： 若两个算符对体系的任何波函数的运算所得结果都相同，则称这两个算符相等。

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

3、算符的和： $(\hat{A}+\hat{B})\Psi \equiv \hat{A}\Psi + \hat{B}\Psi.$

算符的和运算满足交换律和结合律

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

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

4. 算符的积 $(\hat{A}\hat{B})\Psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\Psi).$

算符的积不一定满足交换律： $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\neq 0$

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

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

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

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = \mathrm{i}\hbar$$

对易子： $[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}.$

如果：$[\hat{A},\hat{B}]=[\hat{B},\hat{A}]=0$，称两算符对易，否则不对易

显然：$[\hat{x},\hat{p_x}] = i\hbar.$ 但是$[\hat{x},\hat{p_y}] = 0.$

5、逆算符：

$$\hat{F}\psi = \varphi \xrightarrow{\text{Dirac 符号表达}} \hat{F}|\psi\rangle = |\varphi\rangle$$

$$\hat{F}^{-1}\varphi = \psi \xrightarrow{\text{Dirac 符号表达}} \hat{F}^{-1}|\varphi\rangle = |\psi\rangle$$

6、伴算符：

$$\hat{F}|\psi\rangle = |\varphi\rangle$$

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

互伴性：

$$(\hat{F}^{\dagger})^{\dagger} = \hat{F}$$

7、厄密算符是自伴算符

$$\hat{F}^{\dagger} = \hat{F}$$

$$(\varphi, \hat{F}\psi) = (\hat{F}^{\dagger}\varphi, \psi) = (\hat{F}\varphi, \psi)$$

8、幺正(酉)算符：

$$\hat{F}^{\dagger}\hat{F} = \hat{F}\hat{F}^{\dagger} = I$$

$$\hat{F}^{-1} = \hat{F}^{+}$$

$\hat{F}^{\dagger}$是$\hat{F}$厄米共轭，

用矩阵表示算符时，

$\hat{F}^{\dagger}$是$\hat{F}$的复共轭转置

六、厄密算符的性质（不证明）

1. 两厄米算符之和仍为厄米算符

2. 当且仅当两厄米算符$\hat{A}$和$\hat{B}$对易时，它们之积$\hat{A}\hat{B}$才为厄米算符。

3. 无论两厄米算符是否对易，算符$\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})$及$\frac{1}{2\mathrm{i}}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})$都是厄米算符。

4. 任意算符总可以分解成：$\hat{A}=\hat{A}_{+}+\mathrm{i}\hat{A}_{-}$，且$\hat{A}_{+}$和$\hat{A}_{-}$都是厄米算符

例3 下列算符是否是厄米算符

1) $\hat{x}\hat{p}_x$;　　　2) $(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})/2$

解：1) $\int \psi_1^*(\hat{x}\hat{p}_x)\psi_2 \mathrm{d}\tau = \int \psi_1^* \hat{x}(\hat{p}_x\psi_2)\mathrm{d}\tau$

$$= \int (\hat{x}\psi_1)^* \hat{p}_x\psi_2 \mathrm{d}\tau = \int (\hat{p}_x\hat{x}\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau,$$

由于 $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$, 故 $\hat{x}\hat{p}_x$ 不是厄米算符

2) $\int \psi_1^*[\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})]\psi_2 \mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}[\int \psi_1^* \hat{x}(\hat{p}_x\psi_2)\mathrm{d}\tau + \int \psi_1^* \hat{p}_x(\hat{x}\psi_2)\mathrm{d}\tau]$

$$= (1/2)[\int (\hat{x}\psi_1)^* \hat{p}_x\psi_2 \mathrm{d}\tau + \int (\hat{p}_x\psi_1)^* \hat{x}\psi_2 \mathrm{d}\tau]$$

$$= \frac{1}{2}[\int (\hat{p}_x\hat{x}\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau + \int (\hat{x}\hat{p}_x\psi_1)^*\psi_2 \mathrm{d}\tau] = \int [\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})\psi_1]^*\psi_2 \mathrm{d}\tau,$$

因此$(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})/2$是厄米算符

例 4：证明 $\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2)$ 是厄米算符

证

$$
\begin{aligned}
\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2) &= \mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - \hat{p}_x x\hat{p}_x + \hat{p}_x x\hat{p}_x - x\hat{p}_x^2) \\
&= \mathrm{i}[\hat{p}_x(\hat{p}_x x - x\hat{p}_x) + (\hat{p}_x x - x\hat{p}_x)\hat{p}_x] \\
&= \mathrm{i}[\hat{p}_x(-\mathrm{i}\hbar) + (-\mathrm{i}\hbar)\hat{p}_x] = 2\hbar\hat{p}_x,
\end{aligned}
$$

由于$\hat{p}_x$是厄米算符，故$\mathrm{i}(\hat{p}_x^2 x - x\hat{p}_x^2)$是厄米算符

作业

1. 证明$\sum_{mn} A_{nm} \frac{\hat{p}^n x^m + x^m \hat{p}^n}{2}$是厄米算符，其中$A_{nm}$是实数

2 . 证明$\mathrm{i}(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)$是厄密算符

证明：已知动量算符和位置算符都是厄米算符，即

$$\int\psi_1^*\hat{x}\psi_2\mathrm{d}\tau=\int(\hat{x}\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}\tau,\ \int\psi_1^*\hat{p}\psi_2\mathrm{d}\tau=\int(\hat{p}\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}\tau$$

因此有

$$\int\psi_1^*\hat{p}^n x^m\psi_2\mathrm{d}\tau=\int\psi_1^*\hat{p}\hat{p}^{n-1}x^m\psi_2\mathrm{d}\tau=\int(\hat{p}\psi_1)^*\hat{p}^{n-1}x^m\psi_2\mathrm{d}\tau$$

$$=\int(\hat{p}^2\psi_1)^*\hat{p}^{n-2}x^m\psi_2\mathrm{d}\tau=\ldots=\int(\hat{p}^n\psi_1)^*x^m\psi_2\mathrm{d}\tau$$

$$=\int(x\hat{p}^n\psi_1)^*x^{m-1}\psi_2\mathrm{d}\tau=\ldots=\int(x^m\hat{p}^n\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}\tau,$$

同理 $\int\psi_1^*x^m\hat{p}^n\psi_2\mathrm{d}\tau=\int(\hat{p}^n x^m\psi_1)^*\psi_2\mathrm{d}\tau,$

于是$\int\psi_1^*(\sum_{mn}A_{nm}\frac{\hat{p}^n x^m+x^m\hat{p}^n}{2})\psi_2\mathrm{d}\tau=\int[(\sum_{mn}A_{nm}\frac{\hat{p}^n x^m+x^m\hat{p}^n}{2})\psi_1]^*\psi_2\mathrm{d}\tau,$

即 $\sum_{mn}A_{nm}\frac{\hat{p}^n x^m+x^m\hat{p}^n}{2}$是厄米算符