《量子化学基础》

第2章　算符代数和量子力学基础

Chapter 2　Operator Algebra and Quantum Mechanics Foundation

樊建芬

Contents

2.1 算符(Operator)

2.1.1 基本概念

算符是一种数学运算符号，它使一个函数 u 变成另一个函数 v，即：$\boxed{\hat{A}u = v}$，如下表所示。

表1.1　几个简单算符及其运算

$\hat{A}$	d/dx	d^2/dx^2	$\sqrt{\ }$	x	$+c$
u			x^2		
v	$2x$	2	$\|x\|$	x^3	x^2+c

2.1.2 算符运算规则

(1) 算符相等：若对任意函数 u,

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

跳转至6

(2) 算符相加：若对任意函数 u,

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

加法：
- 结合律 $\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C}$
- 交换律 $\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$

(3) 算符相乘：

若对任意函数 u,

$$\hat{A}\hat{B}u=\hat{C}u \longrightarrow \hat{A}\hat{B}=\hat{C}$$

①注意算符作用的次序： $\hat{A}\underline{\hat{B}u}=\underline{\hat{A}(\underline{\hat{B}u})}$

②满足结合律： $\hat{A}\hat{B}\hat{C}=(\hat{A}\hat{B})\hat{C}=\hat{A}(\hat{B}\hat{C})$

③通常不服从交换律： $\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$ （通常）

例： $\hat{A}=x\;;\;\hat{B}=\dfrac{d}{dx}$ $\qquad \hat{A}\hat{B} \overset{?}{=} \hat{B}\hat{A}$

设u为任意函数,

则： $\underline{\hat{A}\,\hat{B}u}=x\dfrac{d}{dx}u=xu_x'$

$$\underline{\hat{B}\,\hat{A}u}=\frac{d}{dx}\cdot xu=u+xu_x'$$

故： $\hat{A}\,\hat{B}\neq\hat{B}\,\hat{A}$

④算符相乘一定要注意前后次序。例：

$$(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}-\hat{B})=\hat{A}^2-\underline{\hat{A}\,\hat{B}+\hat{B}\,\hat{A}}-\hat{B}^2$$

⑤自身算符相乘

$$\hat{A}\hat{A}f = (\hat{A})^2 f = \hat{A}^2 f$$

算符的平方=平方的算符

例：$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，

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

⑥算符共轭

例：$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$， $\longrightarrow$ $\boxed{\hat{p}_x^* = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}}$

2.1.3 算符的本征值与本征方程

如果 $\boxed{\hat{A}u = au}$，且 a 为常数(常量)，则为本征方程。

u 为 $\hat{A}$ 的本征值为 a 的本征函数。

例1： $\frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}$

e^{2x} 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征值 2 的本征函数.

例2： $\hat{x}f(x) = xf(x)$ 不是本征方程

例3：薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$，为本征方程

2.2 力学量算符书写规则

(1) 规定时空坐标的算符就是它们本身。

$$\hat{x}=x,\quad \hat{y}=y,\quad \hat{z}=z,\quad \hat{t}=t$$

(2) 动量算符定义：

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

(3) 将力学量写成坐标、时间和动量的函数，由此获得其算符形式。

例1：单粒子动能

$$E_{动}=\frac{1}{2}m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

其算符为

$$\hat{E}_{动}=\frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2)$$

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

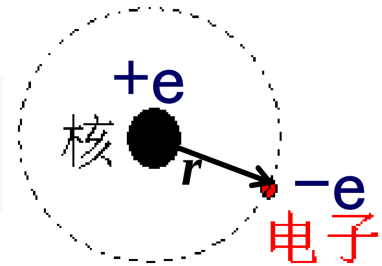
$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

拉普拉斯算符
（Laplace operator）

例2：类氢离子体系

氢原子中核与电子间**吸引作用能及其算符**



$$V=\frac{(+e)(-e)}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\hat{V}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\hat{r})}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

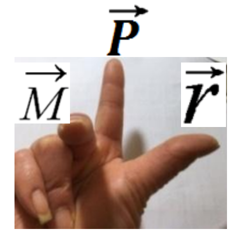
$$\hat{r}=\sqrt{\hat{x}^2+\hat{y}^2+\hat{z}^2}=\sqrt{(\hat{x})^2+(\hat{y})^2+(\hat{z})^2}$$

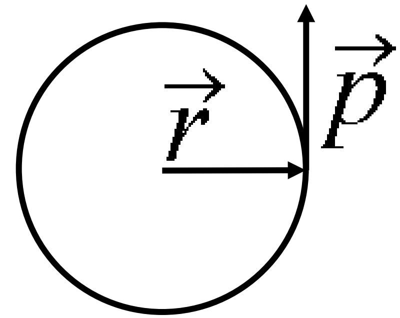
$$=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=r$$

时空坐标、势能的算符就是其本身

总能量算符为 $\hat{H}=\hat{E}_{动}+\hat{V}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}$

例3：x、 y、z方向上的角动量分量算符





在经典力学中，粒子的角动量被定义为粒子的位置矢量与线动量的叉积。 $\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}$

$$\boxed{\vec{r}=x\,\vec{i}+y\,\vec{j}+z\,\vec{k}}\qquad \boxed{\vec{p}=p_x\,\vec{i}+p_y\,\vec{j}+p_z\,\vec{k}}$$

$$\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}=\begin{vmatrix}\vec{i} & \vec{j} & \vec{k}\\ x & y & z\\ p_x & p_y & p_z\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix} y & z\\ p_y & p_z\end{vmatrix}\vec{i}-\begin{vmatrix} x & z\\ p_x & p_z\end{vmatrix}\vec{j}+\begin{vmatrix} x & y\\ p_x & p_y\end{vmatrix}\vec{k}$$

$$=(yp_z-zp_y)\vec{i}+(zp_x-xp_z)\vec{j}+(xp_y-yp_x)\vec{k}$$

则：

$$\boxed{\begin{aligned} M_x&=yp_z-zp_y\\ M_y&=zp_x-xp_z\\ M_z&=xp_y-yp_x\end{aligned}}$$

$$M_x = yp_z - zp_y$$
$$M_y = zp_x - xp_z$$
$$M_z = xp_y - yp_x$$

x、 y、 z方向上的角动量分量算符：

$$\hat{M}_x = \hat{y}\,\hat{p}_z - \hat{z}\,\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{M}_y = \hat{z}\,\hat{p}_x - \hat{x}\,\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{M}_z = \hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\,\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

任何一个力学量，只要知道它和坐标、动量和时间的函数关系，就可以写出它的算符形式。

目录

2.3 线性算符与厄米算符

2.3.1 线性算符

若 $\boxed{\hat{A}[au+bv]=a\hat{A}u+b\hat{A}v}$ (*a*, *b*为任意常数),

则 $\hat{A}$ 为线性算符。

例: √ $\dfrac{d}{dx}$ 、 $\dfrac{d^2}{dx^2}$ 、乘实函数、积分运算 等

× $\sqrt{\ }$ ，$+c$

注：若 $\hat{Q}_1$和 $\hat{Q}_2$为线性算符,

则 $c_1\hat{Q}_1+c_2\hat{Q}_2$ （c_1和c_2为常数）为线性算符。

例1：

$$\left.\begin{aligned}\hat{p}_x &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\end{aligned}\right\}$$ 线性算符

例2：保守场中单个粒子的总能量算符

$$\hat{H}=\hat{E}_{动}+\hat{V}_{势}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)$$ 线性算符

2.3.2 厄米(Hermite)算符

若Ψ_1、Ψ_2为合格波函数，有相同的定义域，满足

$$\int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 \hat{A}^* \Psi_1^* d\tau$$

，则 $\hat{A}$ 为厄米算符。

后

注：①上式两边算符作用的函数变更了；

②积分下成立的等式，比被积函数直接相等的条件要弱。

③当$\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi$（归一化）时：

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi \hat{A}^* \Psi^* d\tau = \left[\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \right]^*$$

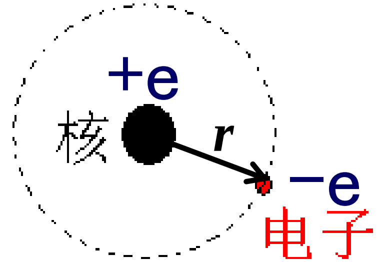
这不是厄米算符严格的定义式

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^*$$

力学量取值的平均值是实数

例1：势能算符是厄米的

如：氢原子中核与电子间吸引作用能的算符



$$V=\frac{(+e)(-e)}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\hat{V}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\hat{r})}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

实函数

$$\int\Psi_1^*\hat{V}\Psi_2\,d\tau=\int\Psi_1^*V\Psi_2\,d\tau=\int\Psi_2\hat{V}^*\Psi_1^*d\tau$$

势能算符是厄米的

再如：一维谐振子 $V=\frac{1}{2}kx^2$，$\hat{V}=\frac{1}{2}kx^2$ 同样具有厄米性

分步积分公式：

$$\int u'v\,dx = uv - \int uv'\,dx$$

例2：$\boxed{\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}}$ 是厄米算符

证明：设有合格波函数Ψ_1、 Ψ_2，有相同的定义域（- ∞，∞）。

根据波函数的性质，可知 $\boxed{\Psi_1(\pm\infty)=\Psi_2(\pm\infty)=0}$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_1^*\frac{\partial^2\Psi_2}{\partial x^2}dx=\left[\Psi_1^*\frac{\partial\Psi_2}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\Psi_1^*}{\partial x}\frac{\partial\Psi_2}{\partial x}dx$$

$$=0-\left[\Psi_2\frac{\partial\Psi_1^*}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty}+\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_2\frac{\partial^2\Psi_1^*}{\partial x^2}dx=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_2\frac{\partial^2\Psi_1^*}{\partial x^2}dx$$

显然，$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$是厄米算符

注：算符 $\dfrac{\partial}{\partial x}$，$\dfrac{\partial}{\partial y}$，$\dfrac{\partial}{\partial z}$不是厄米，不是量子力学中的算符

注：若 $\hat{Q}_1$和 $\hat{Q}_2$为厄米算符，

则 $c_1\hat{Q}_1+c_2\hat{Q}_2$ （c_1和c_2为常数）为厄米算符。

厄米算符：

拉普拉斯算符 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

总能量算符 $\hat{H}=\hat{E}_k+\hat{V}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})+V(x,y,z)$

动量算符 $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 是厄米。

量子力学第二假设指出每个力学量 Q 都有对应的线性厄米算符 $\hat{Q}$

2.3.3 厄米算符本征值和本征函数的性质

(1) 厄米算符的本征值是实数

设 $\hat{A}$ 为厄米算符，Ψ状态下，其本征值为*a*，则 $\hat{A}\Psi = a\Psi$ （1）

对上式两边取复共轭，则 $(\hat{A}\Psi)^* = a^*\Psi^*$ （2）

用Ψ*乘(1)，两边积分，则 $\boxed{\int \Psi^* \underline{\hat{A}\Psi}\, d\tau} = \int \Psi^* \underline{a\Psi}\, d\tau = \boxed{a\int |\Psi|^2 d\tau}$ （3）

用Ψ乘(2)，两边积分，则 $\boxed{\int \Psi \underline{(\hat{A}\Psi)^*}\, d\tau} = \int \Psi \underline{a^*\Psi^*}\, d\tau = \boxed{a^*\int |\Psi|^2 d\tau}$ （4）

$\hat{A}$ 为厄米算符，则(3)和(4)相等，则 $a\int |\Psi|^2 d\tau = a^*\int |\Psi|^2 d\tau$

则：$a = a^*$ 故：厄米算符的本征值是实数。

(2) 厄米算符对应于不同本征值的本征函数是正交的

假设 Ψ_i 和 Ψ_j 是厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值分别为 a_i 和 a_j 的本征函数，

$a_i \neq a_j$ ，则 $\int \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau = 0$

请同学们课后自己证明一下！

跳转至24

注： 对于简并的本征函数，彼此不一定正交的，但*n*个线性独立的函数总可以组合成*n*个相互正交的函数，此外，考虑到波函数的归一化性质，因此可以说成厄米算符的本征函数彼此正交归一。

证明：假设 Ψ_i 和 Ψ_j 是厄米算符 $\hat{A}$ 的本征值分别为 a_i 和 a_j 的本征函数，则：

$$\begin{cases} \hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i & (1) \\ \hat{A}\Psi_j = a_j\Psi_j & (2) \end{cases}$$

对(2)两边取共轭，则：$\hat{A}^*\Psi_j^* = a_j^*\Psi_j^*$ (3)

用Ψ_j^*乘(1)，两边积分，则 $\boxed{\int \Psi_j^*\hat{A}\Psi_i\, d\tau} = \int \Psi_j^* a_i \Psi_i\, d\tau = \boxed{a_i\int \Psi_j^*\Psi_i\, d\tau}$ (4)

用Ψ_i乘(2)，两边积分，则 $\boxed{\int \Psi_i\hat{A}^*\Psi_j^*\, d\tau} = \int \Psi_i a_j^*\Psi_j^*\, d\tau = \boxed{a_j\int \Psi_i\Psi_j^*\, d\tau}$ (5)

基于 $\hat{A}$ 为厄米算符，则有：$\boxed{a_i\int \Psi_j^*\Psi_i\, d\tau = a_j\int \Psi_i\Psi_j^*\, d\tau}$ (6)

即：$(a_i - a_j)\int \Psi_i\Psi_j^*\, d\tau = 0$

由于 $(a_i - a_j) \neq 0$ 则：$\boxed{\int \Psi_i\Psi_j^*\, d\tau = 0}$

故：属于厄米算符不同本征值的本征函数彼此正交。

2.3.4 力学量的测量

◆经典力学中，力学量（位置、速度、动量、角动量、能量等）是坐标与动量的函数，如H原子体系能量为：

$$E = T + V = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

◆微观粒子由于**波粒二象性**，坐标与动量不能同时准确确定，因此，不能用上式求算能量，于是就得另辟蹊径。

◆在量子力学中，引入“算符”这种数学手段来研究微观粒子的力学量。

根据量子力学中的**第二假定：**

任何力学量（Q）都对应一个**线性厄米算符**（$\hat{Q}$）。

本征方程的量子力学意义：

在状态Ψ下, 对力学量算符 $\hat{Q}$，

◆若存在本征方程 $\boxed{\hat{Q}\Psi = q\Psi}$,则表明Ψ状态下，**力学量Q有确定值*q*。**

◆反之，力学量Q**有确定值*q***，则必存在本征方程 $\boxed{\hat{Q}\Psi = q\Psi}$ 。

本征方程 ⟺ 有确定值

例4：假设某粒子处于 $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$ 描述的状态，考察动能（E_k）是否有确定值？

动能算符 $\hat{E}_k=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

$$\hat{E}_k\Psi(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{l}\right)\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{\pi x}{l}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{l}\right)\left(-\frac{\pi}{l}\right)\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}=\frac{h^2}{8ml^2}\Psi(x)$$ 本征方程

◆说明在该Ψ描述的状态下，粒子的动能有确定值，为 $\frac{h^2}{8ml^2}$ 。

◆波函数 $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$ 为该粒子动能算符的本征函数。

借助于算符，就能实现任意力学量的取值分析。

假设体系处于Ψ描述的状态下，考察力学量Q的取值：

(1) $\hat{Q}\Psi = q\Psi$ Ψ描述的状态下，力学量Q有确定值q。

(2) $\hat{Q}\Psi \neq q\Psi$ Ψ描述的状态下，力学量Q没有确定值。

平均值为：$\langle Q \rangle = \dfrac{\int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$

◆任何力学量无论有/无确定值，其取值分析均离不开算符。

◆波函数描述微观粒子体系的状态，任何力学量的测量结果均与波函数（即体系所处的状态）密切相关。

例1：在[0, *l*]运动的一维势箱中基态粒子处于

归一化的状态波函数为 $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$

考察粒子的动量平方这个物理量的取值情况：

动量平方算符 $\hat{p}_x^2=(\hat{p}_x)^2=(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})^2=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$$\hat{p}_x^2\Psi=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}=\frac{\hbar^2\pi^2}{l^2}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}=\frac{\hbar^2\pi^2}{l^2}\Psi$$

本征方程

粒子的动量平方有确定值，为 $\frac{\hbar^2\pi^2}{l^2}$

例2：在[0, l]运动的一维势箱中基态粒子处于

归一化的状态波函数为 $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$

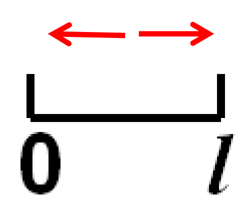
考察粒子的位置以及动量的取值情况：

1）位置x： $\hat{x}\Psi = x\Psi$

不是本征方程，因此粒子的位置没有确定值。

$$\langle x \rangle=\int_0^l \Psi^* \hat{x} \Psi dx=\frac{2}{l}\int_0^l \sin\frac{\pi x}{l}\, x \sin\frac{\pi x}{l}\, dx=\frac{l}{2}$$

平均值



2）动量p_x：

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

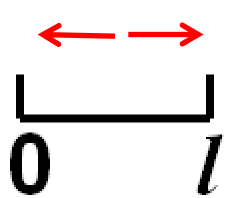
$$\hat{p}_x\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l} = -i\hbar\frac{\pi}{l}\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{\pi x}{l}$$

不是本征方程，因此粒子的动量没有确定值。

$$\langle p_x\rangle = \frac{2}{l}\int_0^l \sin\frac{\pi x}{l}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\sin\frac{\pi x}{l}\,dx = \frac{2}{l}\int_0^l \sin\frac{\pi x}{l}(-i\hbar)\frac{\pi}{l}\cos\frac{\pi x}{l}\,dx$$

平均值

$$= \frac{2}{l}(-i\hbar)\frac{\pi}{l}\int_0^l \sin\frac{\pi x}{l}\cos\frac{\pi x}{l}\,dx = 0$$



2.4 态的叠加原理

在经典物理学中，关于声、光的波动理论都有波的叠加原理。实物粒子具有波粒二象性，描述实物粒子运动状态的波函数也应该服从叠加原理。这就是量子力学中的第三个假定——态的叠加原理。

若 ϕ_1，ϕ_2，…，ϕ_n 是体系的状态函数，则 $\boxed{\Psi = \sum_i c_i \phi_i}$ 也是体系的状态函数,此为“态的迭加原理”。

例：$2p_{+1}$和$2p_{-1}$轨道是求解H 原子的Schrödinger 方程直接得到的复函数解，是体系的状态函数。

两者的线性组合可得到 $2p_x$和$2p_y$轨道（波函数），故也是体系可能的状态函数。

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(2p_{+1} - 2p_{-1})$$

根据厄米算符的本征函数的正交归一性，

当 $\Psi=\sum_i c_i\phi_i$ 时，

由：$\int|\Psi|^2 d\tau=1$,

则：$\int(\sum_i c_i\phi_i)^*\sum_j c_j\phi_j d\tau=\sum_i c_i^*\sum_j c_j^*\delta_{ij}=1$

则：$\sum_i |c_i|^2=1$

例：

$2p_x=\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1}+2p_{-1})$

在 $2p_x$ 轨道中，

$2p_{+1}$： 占50%

$2p_{-1}$： 占50%

可见，$|c_i|^2$ 具有几率的意义，

表示在叠加态 $\Psi=\sum_i c_i\phi_i$ 中 ϕ_i 所占的**份额**。

叠加态 $\boxed{\Psi=\sum_i c_i\phi_i}$ 下，力学量的取值?

在状态ϕ_1，ϕ_2，…，ϕ_n下，

力学量Q本征值分别为q_1，q_2，q_3，…，q_n（不尽相同），

则在叠加态 $\boxed{\Psi=\sum_i c_i\phi_i}$ (假设Ψ归一化)下，Q没有确定值，

其可能值为 $q_1, q_2, q_3, \ldots,$

概率分别为 $|c_1|^2, |c_2|^2, \cdots, |c_n|^2$

平均值为 $\overline{Q}=|c_1|^2 q_1+|c_2|^2 q_2+\cdots+|c_n|^2 q_n$

当$q_1=q_2=\cdots=q_n=q$时，在Ψ(简并态迭加)下，有确定值q。

例1：H原子体系, 某个态（Ψ已归一化）

$$\Psi = c_1\phi_{311} + c_2\phi_{211} + c_3\phi_{210} + c_4\phi_{2,1,-1}$$

①能量的可能值为-1.51*eV*和-3.4*eV*,

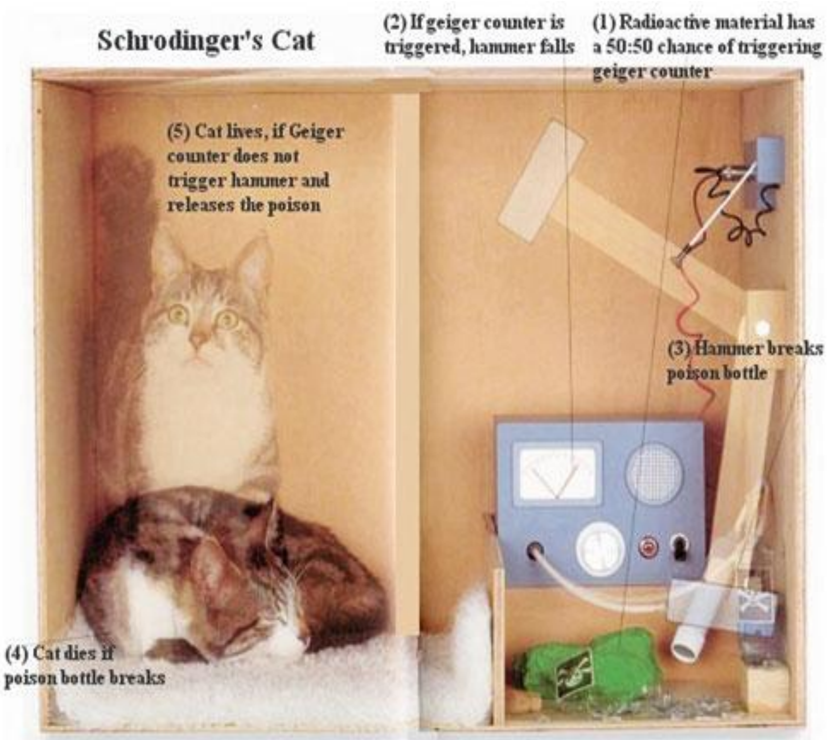
概率分别为 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2$

②轨道角动量大小有确定值为 $\sqrt{2}\hbar$ 。

目录

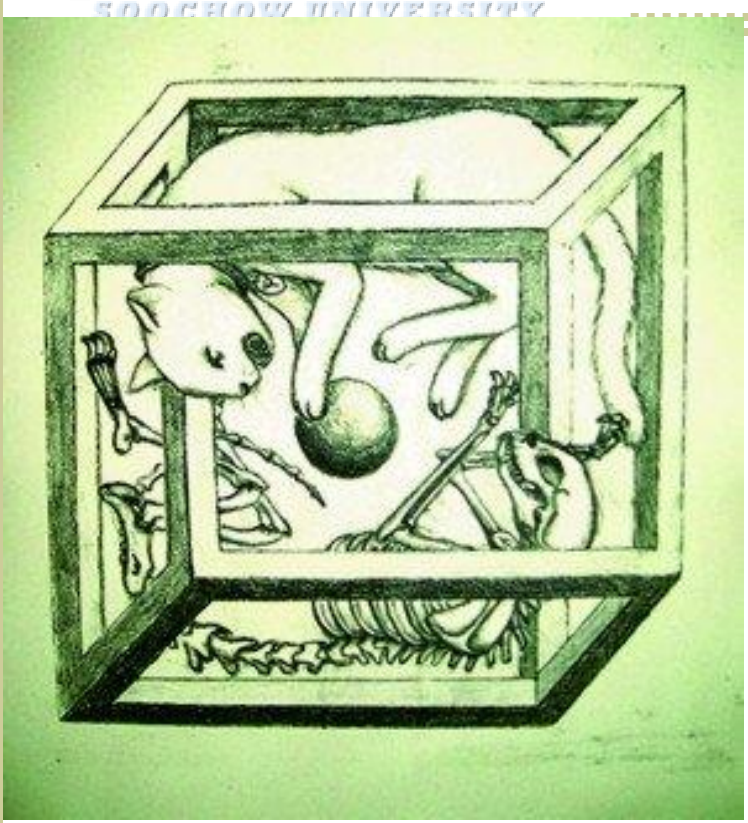
例2：薛定谔的猫

薛定谔假想实验



假设把一只猫放进一个封闭的盒子里，然后把这个盒子连接到一个包含一个放射性原子核和一个装有有毒气体的容器的实验装置。

设想这个放射性原子核在一个小时内有50%的可能性发生衰变。如果发生衰变，它将会发射出一个粒子，而发射出的这个粒子将会触发这个实验装置，打开装有毒气的容器，从而杀死这只猫。



真的会处于“既是活的，又是死的”状态吗？

当猫被锁在箱子里时，因为我们没有观察，所以那个原子处在衰变／不衰变的叠加状态。因为原子的状态不确定，所以猫的状态也不确定，只有当我们打开箱子察看，事情才最终定论：要么猫躺在箱子里死掉了，要么它活蹦乱跳地“喵呜”直叫。问题是，当我们没有打开箱子之前，这只猫处在什么状态？似乎唯一的可能就是，它和我们的原子一样处在叠加态，这只猫当时陷于一种死／活的混合状态。

量子力学认为这只猫既死又活是同时存在的。但是这怎么可能呢？人不能想象这种状态。

于是，维格纳（1963年获得诺贝尔物理学奖）想了一个新的办法，让他的一个朋友戴着防毒面具，和猫一起呆在那个盒子里面。

事后，毒气室里戴防毒面具的朋友肯定地说，猫要么是死要么是活，不是半死不活的。

这个说法显然与量子力学的态叠加原理相悖，那么问题出在哪儿呢？

事实上，当人和猫一起呆在盒子里，人有意识，意识一旦包含到量子力学的系统中去，它的波函数就坍缩了，猫就变成要么是死，要么是活了，不再是模糊状态了。

所以波函数，也就是量子力学的状态，从不确定到确定必须要有意识的参与，这就是争论到最后大家的结论。

量子力学的基础就是：从不确定的状态变成确定的状态，一定要有意识参与。这是物理学的一个重大成就。

量子力学中的诡异，其基础实际上是意识和物质世界不可分开，意识促成物质世界从不确定到确定的转移。

朱清时院士：不可思议的量子意识

2.5 量子力学基本假设

假设 I ——波函数和概率

微观粒子的任意一个状态，总可以用相应的 **波函数** $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述。

波函数的绝对值的平方 $\boxed{|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi^*\Psi}$

表示在时间t、在空间 $\vec{r}$ 这一点发现微粒的**几率密度**。

因为微观粒子具有波粒二象性，因而运动无轨迹可循，但**遵循几率密度运动规律**，即粒子在空间的几率密度分布是确定的。

例：H原子，基态1s，

波函数包含了体系可确定的全部信息，
任何力学量的测量均离不开波函数！

假设体系处于Ψ描述的状态下，考察力学量Q的取值：

(1) $\hat{Q}\Psi = q\Psi$ Ψ描述的状态下，力学量**Q有确定值q。**

(2) $\hat{Q}\Psi \neq q\Psi$ Ψ描述的状态下，力学量Q没有确定值。

平均值为：$\langle Q \rangle = \dfrac{\int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$

假设Ⅱ——力学量与线性厄米算符

每一个可观测的力学量都对应于一个线性厄米算符。

可观测的力学量 $Q \longleftrightarrow \hat{Q}$ 线性厄米算符

总能量、动能
势能、位置
动量、角动量等

本征值是实数
对应不同本征值的本征函数正交归一
厄米算符的本征函数构成完备集

$$E = -13.6\frac{Z^2}{n^2}(eV)$$

例：H原子体系

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = E\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$\hat{H}$的本征函数

Hamilton operator $\hat{H}$ 对应的本征值就是能量，毫无疑问是实数!

$\{\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ ，n=1,2……，l=0,1,….n-1，m=0,±1,….±l $\}$

构成完备集合

Ψ_{100} Ψ_{210}

其中Ψ_{1s} 和Ψ_{2p_z} 均为 $\hat{H}$ 的本征函数,彼此正交：$\int \Psi_{1s}^{*}\Psi_{2p_z}d\tau = 0$

自身归一：$\int \Psi_{1s}^{*}\Psi_{1s}\, d\tau = 1$ ；$\int \Psi_{2p_z}^{*}\Psi_{2p_z}d\tau = 1$

假设III——力学量Q的测量

对力学量Q 的测量，可得到的结果只能是下列本征方程中某个本征值 q_1， q_2， …中的某一个。

$$\hat{Q}\Psi_i = q_i\Psi_i$$

如果体系处于 $\hat{Q}$ 的本征态 Ψ_i，则对 Q 的测量，可得到确定值 q_i，否则，得不到确定值，只能是可能值 q_1， q_2， …

假设IV——线性厄米算符的本征函数特性

线性厄米算符的本征函数构成完备集 $\{\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n\}$

据此，任何状态的波函数 f 可以展开为任一线性厄米算符的本征函数的线性组合。 $f = \sum_i c_i \varphi_i$ 其中 $c_i = \int \varphi_i^* f \, d\tau$

证明：$\int \varphi_i^* f \, d\tau = \int \varphi_i^* \sum_j c_j \varphi_j \, d\tau = \sum_j c_j \int \varphi_i^* \varphi_j \, d\tau = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$

例：$\{1, x, x^2, x^3, \cdots\}$ 是一个完备集合

任意函数 $y(x) = y(0) + \frac{y'(0)}{1!} x + \frac{y''(0)}{2!} x^2 + \frac{y'''(0)}{3!} x^3 + \cdots$

如 $e^x = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \cdots$

假设V——力学量的平均值

处于Ψ状态的体系，其力学量 Q 的平均值计算公式为：

$$\langle Q \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

例：处于基态1s的H原子体系，电子离核的平均距离为

$$< r > = \frac{\int_\tau \Psi_{1s}^* \hat{r} \Psi_{1s} d\tau}{\int_\tau \Psi_{1s}^* \Psi_{1s} d\tau}$$

$$= \int_\tau \Psi_{1s}^* \hat{r} \Psi_{1s} d\tau \quad = \frac{3}{2} a_0$$

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

假设VI——状态随时间变化的Schrodinger方程

微观粒子的运动遵循含时的Schrodinger方程。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z,t)\right]\Psi(x,y,z,t)=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

定态Schrodinger方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)\right)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

目录

2.6 括号标记法

2.6.1 Dirac的左矢和右矢符号

微观体系的状态波函数 $\Longleftrightarrow$ 右矢$|\Psi\rangle$

波函数的共轭 $\Longleftrightarrow$ 左矢$\langle\Psi|$

} 互为共轭

例1：Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$

可写成 $\boxed{\hat{H}|\Psi> = E|\Psi>}$

左右矢的结合为积分： $<\Psi_1|\Psi_2> = \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau$

τ是坐标变量 [空间坐标（x,y,z或r,θ,φ）、自旋坐标ξ]

2.6.2 基本运算规则：

$$<\Psi|\Psi> \geq 0 \qquad \int \Psi^* \Psi d\tau = \int |\Psi|^2 d\tau \geq 0$$

$$\boxed{<\Psi_1|\Psi_2>^* = <\Psi_2|\Psi_1>} \qquad [\int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau]^* = \int \Psi_1 \Psi_2^* d\tau$$

$$<\Psi_1|\lambda\Psi_2> = \lambda <\Psi_1|\Psi_2>$$

$$<\lambda\Psi_1|\Psi_2> = \lambda^* <\Psi_1|\Psi_2>$$

$$<\Psi_1|\underline{\Psi_2+\Psi_3}> = <\Psi_1|\Psi_2> + <\Psi_1|\Psi_3>$$

$$<\underline{\Psi_1+\Psi_2}|\Psi_3> = <\Psi_1|\Psi_3> + <\Psi_2|\Psi_3>$$

2.6.3 括号标记的一些简单应用

例1：波函数Ψ的归一化 $\int_\tau \Psi^* \Psi d\tau = <\Psi|\Psi> = 1$

例2：两个波函数正交 $\int_\tau \Psi_1^* \Psi_2 \, d\tau = \int_\tau \Psi_2^* \Psi_1 \, d\tau = 0$

$<\Psi_1|\Psi_2> = <\Psi_2|\Psi_1> = 0$

例3：假如波函数Ψ未归一化 $<\Psi|\Psi> = N$

则归一化的波函数为 $\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi$

例4：用括号标记法定义厄米算符: $<\Psi_1|\hat{A}|\Psi_2> = <\Psi_2|\hat{A}|\Psi_1>^*$

Thank you for your attentation!

目录