《量子化学基础》

第3章 对易子

Chapter 3 Commutator

樊建芬

Contents

3.1 对易子

$\boxed{[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}}$ 称为这两个算符的对易子

$$[\hat{A},\hat{B}]\begin{cases}=0 & \hat{A},\hat{B}\text{对易}\\ \neq 0 & \hat{A},\hat{B}\text{不对易}\end{cases}$$

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

$$\Updownarrow$$

$$\boxed{\hat{A}\hat{B}u\overset{?}{=}\hat{B}\hat{A}u}$$

*u*为任意函数

例：$\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不对易？ 对于任意函数 *f*，

$$\left.\begin{aligned}\boxed{\hat{x}\hat{p}_x f}&=x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)f=-i\hbar x\frac{\partial f}{\partial x}\\ \boxed{\hat{p}_x\hat{x}f}&=\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)xf=-i\hbar\left(f+x\frac{\partial f}{\partial x}\right)\end{aligned}\right\}\ \boxed{[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar}$$

显然，$\hat{x}\hat{p}_x\neq\hat{p}_x\hat{x}$ 　　则：$\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不对易。

注：当算符 $\hat{A}$和$\hat{B}$ 对易，$\hat{B}$和$\hat{C}$对易时，$\hat{A}$和$\hat{C}$ 不一定对易。

例：算符 $\frac{\partial}{\partial x}$和$\frac{\partial}{\partial y}$ 对易，$\frac{\partial}{\partial y}$和$x$对易，但 $\frac{\partial}{\partial x}$和$x$ 不对易。

对易子运算基本规则：

$$[\hat{F},\hat{G}]=-[\hat{G},\hat{F}]$$

$$[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}]=[\hat{F},\hat{G}]+[\hat{F},\hat{H}]$$

$$[\hat{F}\hat{G},\hat{H}]=\hat{F}[\hat{G},\hat{H}]+[\hat{F},\hat{H}]\hat{G}$$

$$[\hat{F},\hat{G}\hat{H}]=\hat{G}[\hat{F},\hat{H}]+[\hat{F},\hat{G}]\hat{H}$$

$$\boxed{[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}]=[\hat{F},\hat{G}]+[\hat{F},\hat{H}]}$$

证明： $[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}]=\hat{F}(\hat{G}+\hat{H})-(\hat{G}+\hat{H})\hat{F}$ 定义

$$=\underline{\hat{F}\hat{G}}+\underline{\hat{F}\hat{H}}-\underline{\hat{G}\hat{F}}-\underline{\hat{H}\hat{F}}$$ 分配律

$$=\underline{\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}}+\underline{\hat{F}\hat{H}-\hat{H}\hat{F}}$$

$$=[\hat{F},\hat{G}]+[\hat{F},\hat{H}]$$

基本算符:

坐标算符	动量算符	常数	任意算符
$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$	$\hat{C}$	$\hat{F}$

对易关系:

1） $[\hat{F}, \hat{C}] = 0$ 　任意算符与常数对易

2） $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$ 　（设：$\alpha, \beta = x, y, z$ ）　任意两个坐标算符是对易的

如: $[\hat{x}, \hat{x}] = 0$ 　$[\hat{x}, \hat{y}] = 0$

3） $[\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0$ 　任意两个动量算符是对易的。 如: $[\hat{p}_x, \hat{p}_x] = 0$ 　$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}] = -\hbar^2[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}]$$ 对易

对易关系（续）：

如：$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}] = 0$

4） $[\hat{\beta}, \hat{p}_\alpha] = \begin{cases} 0 & \alpha \neq \beta \\ i\hbar & \alpha = \beta \end{cases}$

不同方向的坐标及其动量算符始终是对易的

只有同一方向的坐标及其动量算符是不对易的

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

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar$$

$$[\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$$

导出

复杂算符间的对易关系

例1：$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \underline{\hat{p}_x \hat{p}_x}] = \hat{p}_x[\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{p}_x$

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

例2：$[\hat{M}_x, \hat{p}_y] = [(\underline{\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y}), \hat{p}_y]$

$$= [\underline{\hat{y}\hat{p}_z}, \hat{p}_y] - [\underline{\hat{z}\hat{p}_y}, \hat{p}_y]$$

$$= \hat{y}\cancel{[\hat{p}_z, \hat{p}_y]} + \underline{[\hat{y}, \hat{p}_y]}\hat{p}_z - \hat{z}\cancel{[\hat{p}_y, \hat{p}_y]} - \cancel{[\hat{z}, \hat{p}_y]}\hat{p}_y$$

$$= 0 + i\hbar\,\hat{p}_z - 0 - 0 = \hbar^2\frac{\partial}{\partial z}$$

3.2 几种物理量的同时测定

3.2.1 单个力学量具有确定值的条件

在某状态φ_i下，如果力学量 *F* 有确定值，则下列本征方程成立：

$$\hat{F}\varphi_i = f_i\varphi_i$$

体系处在 $\hat{F}$ 的某个本征态，则*F* 有确定值

力学量具有确定值的条件是：

体系所处的状态波函数φ_i是该力学量对应算符 $\hat{F}$ 的本征函数。

例：H原子体系电子的 $\hat{H}$，本征值为 $E = -13.6\dfrac{1}{n^2}(eV)$

本征态为 $\{\ \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\ \}$

1）假如体系处于 Ψ_{2p_z} ，电子能量有确定值（-3.4 eV）

2）假如体系处于 $\Psi(x) = \sqrt{2}\Psi_{1s} - \sqrt{3}\Psi_{2p_z}$ ，电子能量没有确定值

3.2.2 两个力学量同时有确定值的条件

在某状态φ_i下，如果力学量 *F* 和 *G* 同时有确定值，假设确定值分别为 f_i 和 g_i，则下列两式同时成立：

$$\hat{F}\varphi_i = f_i\varphi_i \quad (1)$$

$$\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i \quad (2)$$

两力学量同时有确定值的条件：

体系处于两力学量对应算符的共同本征态。

例：H原子体系，处于Ψ_{2p_z}

$\hat{H}$ 和 $\hat{M}_l^2$共同的本征态

1）电子能量有确定值-3.4 eV

2）电子轨道角动量大小有确定值 $\sqrt{2}\hbar$

$$\hat{H}\Psi_{2p_z} = -3.4\Psi_{2p_z}$$

$$\hat{M}_l^2\Psi_{2p_z} = 2\hbar^2\Psi_{2p_z}$$

假设φ_i是 $\hat{F}$和 $\hat{G}$ 共同的某个本征态：

$$\hat{F}\varphi_i = f_i\varphi_i \quad (1)$$

$$\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i \quad (2)$$

$$\hat{G}\hat{F}\varphi_i = \hat{G}f_i\varphi_i = f_i\hat{G}\varphi_i = f_i g_i\varphi_i \quad (3)$$

$$\hat{F}\hat{G}\varphi_i = \hat{F}g_i\varphi_i = g_i\hat{F}\varphi_i = g_i f_i\varphi_i \quad (4)$$

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

由于φ_i 并不是一个任意函数，所以并不能说明 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 对易

假如 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同的本征函数φ_i不止一个，而且可以构成一个完备集合，$\{\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n\}$ 则任意函数u可以写成：

$$\boxed{u = \sum_i c_i\varphi_i}$$

例：完备集合 $\{1, x, x^2, x^3, \cdots\}$

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

后

线性算符

$$[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}]u=[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}](\sum c_i\varphi_i)=\sum c_i[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}]\varphi_i=0$$

即对任意函数u，$\hat{F}\hat{G}u=\hat{G}\hat{F}u$，则 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 对易。

综上，若两力学量对应的算符具有共同本征函数完备集合，则两算符对易。反之，若两算符对易，则它们必具有共同本征函数完备集合（证明参见P18）。

两算符存在共同本征函数完备集合的充分而又必要的条件是：两算符对易。 （两算符之间的内在关系）

两力学量同时有确定值的条件：

体系处于两力学量对应算符的共同本征态。

$$\boxed{\begin{array}{ll}\hat{F}\varphi_i=f_i\varphi_i & (1)\\ \hat{G}\varphi_i=g_i\varphi_i & (2)\end{array}}$$

对于H原子体系，

$$\hat{M}_{lz}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{M}_l^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

共同的本征函数完备集 $\{\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\}$

$$[\hat{M}_l^2,\hat{M}_{lz}]=0$$

或用对易子证明（第四章）

对应的两个力学量（M_l^2 和 M_{lz}）如何取值呢？

$$M_l^2=l(l+1)\hbar^2 \qquad M_{lz}=m\hbar$$

当两个算符相对易时，
对应的力学量如何取值呢？

例1: $H,(\Psi_{3d_{+2}})^1 \quad l=2, m=2$

$\Psi_{3,2,2}$ $\quad M_l^2=6\hbar^2;\quad M_{lz}=2\hbar$ 两者同时有确定值

例1：本征态 $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$

例2: $H, (\Psi_{2p_x})^1$ $\quad l=1, m=+1,-1$

$M_l^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$ 有确定值

$M_{lz} = \hbar \ \ or -\hbar$ 没有确定值

例3: H，$\Psi = c_1\Psi_{3d_{-1}} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

$M_l^2 = 6\hbar^2 \ \ or \ 2\hbar^2$ 无确定值

$M_{lz} = -\hbar$ 有确定值

例4: H，$\Psi = c_1\Psi_{2s} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

$M_l^2 = 0 \ \ or \ 2\hbar^2$

$M_{lz} = 0 \ \ or -\hbar$

均无确定值

都不是 $\hat{M}_l^2, \hat{M}_{lz}$ 共同的本征态

综上分析，对于H原子体系，电子处于不同的状态，相应的 M_l^2 和 M_{lz} 的取值出现了四种状态：

①M_l^2 和 M_{lz} 同时有确定值；

②仅 M_l^2 有确定值；

③仅 M_{lz} 有确定值；

④两者均无确定值。

如：H原子体系：

$(\Psi_{3d_{+2}})^1$

$(\Psi_{2p_x})^1$

$\Psi = c_1\Psi_{3d_{-1}} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

$\Psi = c_1\Psi_{2s} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

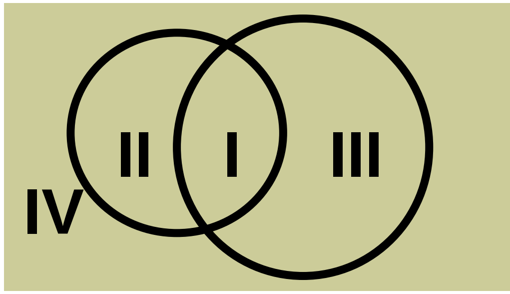
力学量的取值，
要看体系处于怎样的状态！

$$\boxed{[\hat{M}_l^2, \hat{M}_{lz}] = 0}$$

对易 $\Longleftrightarrow$ 有共同的本征函数完备集

算符间内在的对易关系

两算符对易时，四种取值情况：



①在I区，$\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 具有共同的本征函数，

此时，两者同时有确定值。

②在II区的函数是 $\hat{F}$ 的本征函数，而不是 $\hat{G}$ 的本征函数。

此时，*F* 有确定值，而*G* 没有确定值。

③在III区的函数是 $\hat{G}$ 的本征函数，而不是 $\hat{F}$ 的本征函数。

此时，*G* 有确定值，而*F* 没有确定值。

④在IV区的函数都不是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的本征函数，

此时，*G*和*F*都没有确定值。

Ψ描述的状态下，测量力学量Q和F，测量值的**标准差ΔQ和ΔF**，存在如测不准关系式：

$$\boxed{\Delta Q \cdot \Delta F \geq \frac{1}{2}\int |\Psi^*[\hat{Q},\hat{F}]\Psi d\tau}$$

显然，两算符**对易**时，$[\hat{Q},\hat{F}]=0$，则 $\boxed{\Delta Q \cdot \Delta F \geq 0}$

1） *Q*和*F*同时有确定值，

2） *Q*有确定值，*F*没有确定值，

3） *Q*没有确定值，*F*有确定值，

4） *Q*和*F*均没有确定值

Ψ描述的状态下，测量力学量Q和F，测量值的标准差ΔQ和ΔF，存在如测不准关系式：$\Delta Q\cdot\Delta F \geq \frac{1}{2}\int|\Psi^*[\hat{Q},\hat{F}]\Psi d\tau$

显然，两算符不对易时，$[\hat{Q},\hat{F}]\neq 0$ ，$\boxed{\Delta Q\cdot\Delta F \geq \text{某个值}}$

对应的两力学量不能同时有确定值 ——测不准关系式。

两算符不对易时，关联测不准关系式

海森堡测不准关系式

例：坐标与动量测不准关系式

$$\Delta x\cdot\Delta p_x \geq \frac{1}{2}\left|\int\Psi^*[\hat{x},\hat{p}_x]\Psi d\tau\right| = \frac{1}{2}\left|\int\Psi^* i\hbar\Psi d\tau\right| = \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}$$

类似地： $\Delta E\cdot\Delta t \geq h/4\pi$

只有寿命无限长的状态（定态），能量才是确定的。

Thank you for your attentation!

目录