厄密(Hermitian)算符

定义：若算符 $\hat{F}$ 满足下述关系，即 $\forall \psi, \phi$有

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

则称 $\hat{F}$ 为厄密(Hermitian)算符

定理：Hermitian算符的本征值都是实数

证明:本征方程是

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

$$(\hat{F}\psi_\lambda)^* = \lambda^* (\psi_\lambda)^*$$

在$\int \psi^* (\hat{F}\phi) \cdot d\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \phi \cdot d\tau$中让$\psi = \phi = \psi_\lambda$,

$$\int (\psi_\lambda)^* (\hat{F}\psi_\lambda) \cdot d\tau = \int (\hat{F}\psi_\lambda)^* \psi_\lambda \cdot d\tau,$$

$$\int (\psi_\lambda)^* (\hat{F}\psi_\lambda)\cdot d\tau = \int (\hat{F}\psi_\lambda)^* \psi_\lambda \cdot d\tau,$$

也就是 $$\lambda \int |\psi_\lambda|^2 \, d\tau = \lambda^* \int |\psi_\lambda|^2 \, d\tau$$

而 $$\int |\psi_\lambda|^2 \, d\tau \neq 0$$

所以 $$\lambda = \lambda^*$$

由于这个定理，我们要求所有的物理量（或者称为“可测量量”）的算符都是Hermitian算符（但是反过来不一定）

不难证明坐标算符和动量算符都是Hermitian算符。在一定条件下，它们的函数也是Hermitian算符

以 $\hat{p}_x$ 为例，

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

$$= -\mathrm{i}\hbar (\psi^* \phi)\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \mathrm{i}\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \phi\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{p}_x \psi)^* \phi\, dx.$$

用到了分部积分法则和 $\psi\big|_{\pm\infty} = \varphi\big|_{\pm\infty} = 0$

单选题 1分

设置

平面波在无穷远处不为0，动量算符为厄密算符是否还成立？

A 成立。

B 不成立。

C 不确定。

提交

动量算符

假设已经证明了 $\hat{\vec{p}}^{T} = -\hat{\vec{p}}$，则证明 $\hat{\vec{p}}$ 为厄密算符的另一方法：

$$\begin{aligned}\hat{\vec{p}}^{+} &= \hat{\vec{p}}^{T*} \\ &= -\hat{\vec{p}}^{*} \\ &= \hat{\vec{p}}\end{aligned}$$

求证 $\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$ 为厄密算符：

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \quad \rightarrow \quad \hat{L}_x^{+} = \hat{p}_z^{+}y^{+} - \hat{p}_y^{+}z^{+} = \hat{p}_z y - \hat{p}_y z = \hat{L}_x$$

$\hat{p}_r = \vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}}$ 是厄密算符吗？

径向动量算符

$$(\vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}})^+ = \hat{\vec{p}}^+ \cdot \vec{e}_r^+ = \hat{\vec{p}} \cdot \vec{e}_r$$

$$= -i\hbar\left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \cdot \vec{e}_r$$

$$= -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \cdot \frac{1}{r}\vec{e}_\theta + \vec{e}_\varphi \cdot \frac{1}{r\sin\theta}\sin\theta\vec{e}_\varphi\right)$$

$$= -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_r = 0,\ \frac{\partial}{\partial \theta}\vec{e}_r = \vec{e}_\theta$$
$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\vec{e}_r = \sin\theta\vec{e}_\varphi$$

于是：$(\vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}})^+ = \vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}} - \frac{2i\hbar}{r}$，$\vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}}$ 不是厄密算符

我们可以构造一个厄密算符：$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left[(\vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}})^+ + \vec{e}_r \cdot \hat{\vec{p}}\right]$

坐标表象表达式：$\hat{p}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$

本征函数系的正交

定义：若两个函数 $\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r})$ 满足

$$\int \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\,d\tau = 0,$$

则称它们是正交的

正交定理：同一个Hermitian算符的属于不同本征值的本征函数是彼此正交的

证明：

设Hermitian算符 $\hat{F}$ 有两个本征函数 ψ_1 和 ψ_2，分别属于本征值 λ_1 和 $\lambda_2(\lambda_1 \neq \lambda_2)$,

$$\hat{F}\psi_1 = \lambda_1\psi_1$$

$$\hat{F}\psi_2 = \lambda_2\psi_2$$

$$\int \psi_1^*\left(\hat{F}\psi_2\right) d\tau = \lambda_2 \int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau$$

$$= \int \left(\hat{F}\psi_1\right)^* \psi_2 \, d\tau = \lambda_1 \int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau$$

$\lambda_1 \neq \lambda_2,$ $$\int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau = 0$$

说明：

(1)若本征值谱是非简并的和离散的，本征值为 $\left\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots\right\}$,

本征函数为$\left\{\phi_1, \phi_2, \cdots\right\}$,

那么波函数是平方可积的，因而可以归一化，所以

$$\int \phi_k^*(\vec{r})\, \phi_l(\vec{r})\, d\tau = \delta_{kl}, \qquad (k, l = 1, 2, \cdots)$$

Kronecker符号： $\delta_{kl} = \begin{cases} 0 & k \neq l \\ 1 & k = l \end{cases}$

（2）若F的本征值谱是非简并的和连续的，本征函数可以按

δ 函数归一化，即 $\int \varphi^*_{\lambda'}(\vec{r})\cdot\varphi_\lambda(\vec{r})d\tau = \delta(\lambda-\lambda')$，

或者是箱归一化。

例1：动量本征函数在无穷空间中的归一化：

动量算符是：

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

本征方程是：

$$-\mathrm{i}\hbar\vec{\nabla}\psi_{\vec{p}} = \vec{p}\psi_{\vec{p}},$$

$$\begin{cases} -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi, \\ -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial y} = p_y\psi, \\ -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial z} = p_z\psi. \end{cases}$$

这些方程的解是

$$C\exp\left(\frac{\mathrm{i}\,p_x x}{\hbar}\right)$$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right) = C\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right).$$

C是归一化常数。但是，在无穷空间中它们是平方不可积的，

所以这时要采用按 δ 函数归一化的方法

考虑与另一个本征函数 $\psi_{\vec{p}'}(\vec{r})$ 计算“标积”（或“重叠积分”）

$$\int_\infty \psi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\,d\tau$$

$$=|C|^2\int_\infty \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x-p'_x)x\right)dx\cdot\int_\infty \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_y-p'_y)y\right)dy\cdot\int_\infty \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_z-p'_z)z\right)dz$$

利用 $\int_\infty \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p_x-p'_x)x\right)dx=2\pi\hbar\delta(p_x-p'_x),$

$$\int_\infty \psi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\,d\tau$$

$$=|C|^2(2\pi\hbar)^3\delta(p_x-p'_x)\cdot\delta(p_y-p'_y)\cdot\delta(p_z-p'_z)$$

$$\equiv|C|^2(2\pi\hbar)^3\delta^3(\vec{p}-\vec{p}\,')$$

如果取 $C=\frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}$， 则 $\int_\infty \psi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\,d\tau=\delta^3(\vec{p}-\vec{p}\,'),$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}\right).$$

例2:平面波的箱归一化

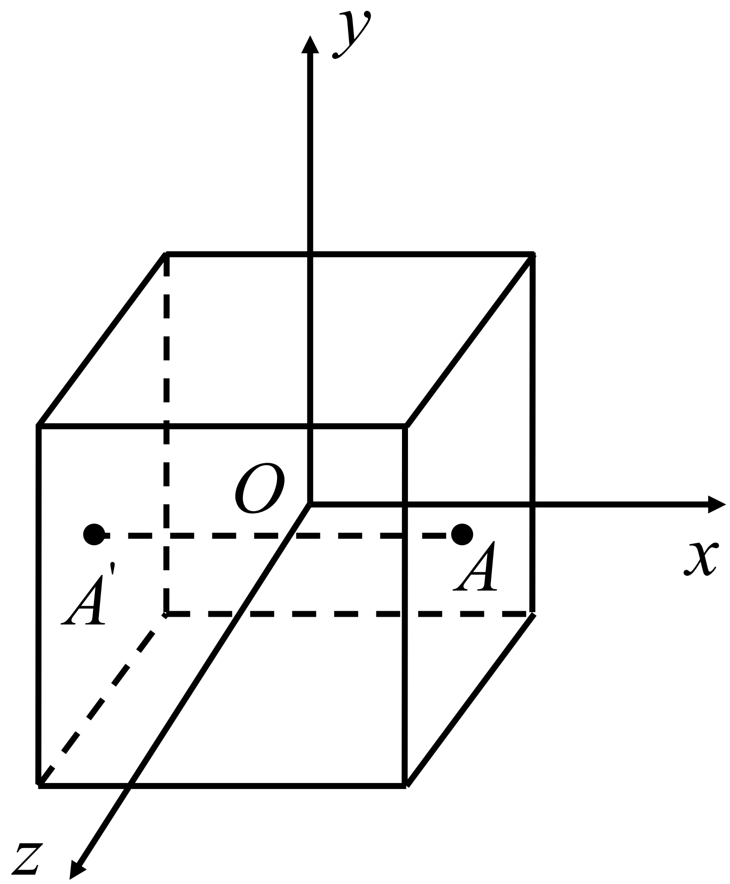
$$\Psi(\vec{r}) = c e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

箱归一化要求：**粒子波函数在任意边长为L的正方体内正交归一化为1**

1）粒子在三维空间自由运动

2）周期性边界条件

3）箱边长 $L \to \infty$



$$\int_V \Psi^*_{\vec{p}_1}(\vec{r},t)\Psi_{\vec{p}_2}(\vec{r},t)d^3x = |c|^2 \int_V e^{i(\vec{p}_2-\vec{p}_1)\cdot\vec{r}/\hbar} d^3x$$

在 $\vec{p}_1 = \vec{p}_2$ 时，归一化为(a, b, c为任意常数)：

$$|c|^2 \int_a^{a+L} dx \int_b^{b+L} dy \int_c^{c+L} dz = |c|^2 L^3 = 1$$

$$\Rightarrow c = L^{-3/2}$$

在 $\vec{p}_1 \neq \vec{p}_2$ 时，正交要求为：

$$\frac{(-i\hbar)^3}{L^3 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} e^{\frac{i}{\hbar}\left(\Delta p_x a + \Delta p_y b + \Delta p_z c\right)} \left(e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_x L} - 1 \right)\left(e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_y L} - 1 \right)\left(e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_z L} - 1 \right) = 0$$

于是： $$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_x L} = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_y L} = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_z L} = 1$$

多选题 1分

设置

为什么上式意味着$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_x L} = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_y L} = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_z L} = 1$，而不是$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_x L} = 1$，或$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_y L} = 1$，或$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_z L} = 1$？

A 可以设$\Delta p_x \neq 0$，$\Delta p_y = \Delta p_z = 0$，得到$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_x L} = 1$。

B 可以设$\Delta p_y \neq 0$，$\Delta p_x = \Delta p_z = 0$，得到$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_y L} = 1$。

C 可以设$\Delta p_z \neq 0$，$\Delta p_x = \Delta p_y = 0$，得到$e^{\frac{i}{\hbar}\Delta p_z L} = 1$。

D 只要有一个分量的$\Delta p_i \neq 0$，就有$\vec{p}_1 \neq \vec{p}_2$，从而导致上述结果。

提交

于是： $\Delta p_i = \dfrac{2\pi\hbar n_i}{L}, \qquad (i = x, y, z,\ n_i = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots)$

$$\Rightarrow p_i = \frac{2\pi\hbar n_i}{L} + \delta_i$$

如果要求p_i包含原点，不妨设 $\delta_i = 0$

于是： $p_i = \dfrac{2\pi\hbar n_i}{L} \qquad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots)$

总结： $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \dfrac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{2\pi i}{L}(n_x x + n_y y + n_z z)} = \dfrac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{2\pi i}{L}\vec{n}\cdot\vec{r}}$

系统的动量是分立的，但当$L\to\infty$时，又过渡到连续的动量谱

问：动量算符在箱归一化条件下是否保持厄密性？

简并波函数的正交化

如果出现简并（即一个本征值有若干个线性独立的本征函数）的情形，则正交性定理不能保证同一本征值的不同本征函数是彼此正交的

经过对本征函数进行适当的重新组合，可以使它们仍然是正交的

假如 $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \cdots$ 是属于同一本征值的不同本征函数，

彼此并不正交但仍然归一，

构成一套新的本征函数 $\tilde{\rho}_1, \tilde{\rho}_2, \tilde{\rho}_3, \cdots$，彼此正交

比如让 $\tilde{\rho}_1 = \rho_1$，　　而 $\tilde{\rho}_2 = c_1\rho_1 + c_2\rho_2$，

定义两个波函数的**标积**(ψ_1, ψ_2) 为 $(\psi_1, \psi_2) \equiv \int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau$

那么$(\tilde{\rho}_1, \tilde{\rho}_2) = 0$ 导致$c_1(\rho_1, \rho_1) + c_2(\rho_1, \rho_2) = 0$

所以 $c_1 = -c_2(\rho_1, \rho_2) \Rightarrow \tilde{\rho}_2 = c_2[-(\rho_1, \rho_2)\rho_1 + \rho_2]$

c_2 则由 $\tilde{\rho}_2$ 的归一化来决定

在线性代数里，这称为 Schmidt 正交化程序。

共同本征函数

在量子力学中，一个更为物理的解决简并本征函数的办法是考虑共同本征函数

定义：若 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 是两个算符，则

$[\hat{F},\hat{G}]\equiv\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$ 称为 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 的对易括号或对易子

$[\hat{F},\hat{G}]=0$时，称 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 对易，否则称为不对易

定理：若$[\hat{F},\hat{G}]=0$, 则$\hat{F}$和$\hat{G}$ 可以有共同本征函数，即存在 ϕ 使得 $\hat{F}\phi=\lambda\phi$和 $\hat{G}\phi=\mu\phi$ 同时成立

该定理也很容易推广到多个算符的情形。

共同本征函数描写的就是几个力学量同时有确定值的状态

这样，如果算符 $\hat{F}$ 的本征值 λ 有简并，我们就再引进另一算符 $\hat{G}$, 满足 $[\hat{F},\hat{G}]=0$, 并求出 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数。

如果对于F简并的本征函数对于G不是简并的，那么正交性定理就保证了它们是正交的。但也可能F和G的共同本征函数仍然有简并，我们就再引进第三个算符，如此等等，直到所有的简并完全去除为止。这时，一组量子数 $(\lambda,\mu,\cdots)$ 就完全确定了一个量子态

这种情形多半出现在多自由度体系中。对这种体系，一组两两对易的、完全去除简并的算符集称为它的对易可观测量完全集(CSCO)。完备算符集中算符的数目就是体系的自由度数

如果这些量子数都是分立量子数, 共同本征函数的正交归一关系就是

$$(\phi_{nlm},\phi_{n'l'm'})=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

例1:动量算符。由于

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial x},\cdots$$

所以动量算符的各个分量是彼此对易的：

$$[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=[\hat{p}_y,\hat{p}_z]=[\hat{p}_z,\hat{p}_x]=0,$$

$$\phi_{\vec{p}}(x,y,z)=\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^3\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_x x\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_y y\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_z z\right)$$

正是它们的共同本征函数，任何波函数都可以用它们来展开（函数的Fourier变换）

多选题 1分

设置

某三维粒子波函数为$\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$，下面说法正确的是

A 它不是$\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$、$\hat{p}_z$的共同本征函数。

B 它是$\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$、$\hat{p}_z$的共同本征函数。

C 在这个波函数下$\hat{p}_x$的本征值为p_x，且p_x无简并。

D 在这个波函数下$\hat{p}_x$的本征值为p_x，且p_x有简并。

E 在这个波函数下$\hat{p}_x^2$的本征值为p_x^2，且p_x^2有简并。

F 在这个波函数下$\hat{p}_y$的本征值不确定。

提交

例2：角动量算符的情况和动量算符完全不同

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z,\ [\hat{L}_y,\hat{L}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_x,\ [\hat{L}_z,\hat{L}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y,$$

角动量算符的三个分量算符彼此不是互相对易的，所以并不存在 $\{\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z\}$ 的共同本征函数。相反地，

$$[\hat{\mathrm{L}}^2,\hat{\mathrm{L}}_\mathrm{z}]=0,$$

所以存在 $\{\hat{\mathrm{L}}^2,\hat{\mathrm{L}}_\mathrm{z}\}$的共同本征函数：$Y_{lm}(\theta,\varphi)$,

可以证明，变量(θ,φ)的任何函数都可以用 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$来展开

例3:对于氢原子，考察下面三个算符

$$\hat{L}_z = -i\hbar\hat{Y}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r)$$

我们有： $[\hat{\mathrm{H}},\hat{\mathrm{L}}^2]=0,\quad [\hat{\mathrm{H}},\hat{\mathrm{L}}_z]=0,\quad [\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$

$\{\hat{\mathrm{H}},\hat{\mathrm{L}}^2,\hat{\mathrm{L}}_z\}$ 的共同本征函数正是氢原子能量本征函数 ：

$$\phi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$$

满足正交归一： $\int \phi^*{}_{nlm}(\vec{r})\,\phi_{n'l'm'}(\vec{r})\cdot d\tau = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$

单选题 1分

设置

如果算符$\hat{H}$中的势能不是$U(r)$，而是$U(\vec{r})$，则$\hat{H}$和$\hat{L}^2$还对易吗？

A 一般不对易。

B 对易。

提交