力学量算符与波函数

量子力学的基本公设

公设1：微观体系的状态由波函数描述，波函数满足单值、有限、连续条件

公设2：波函数的动力学演化满足薛定鄂方程

公设3：力学量用厄密算符表示，且有组成完备集的本征函数系

力学量的算符表示

在量子力学中力学量有完全不同于经典力学的表示方法，这就是用算符表示

基本的力学量算符 ⟺ 数学上的函数变换，算子

算符就是可以作用于波函数把它变成另一个函数的运算

代表力学量 F 的算符将记做 $\hat{F}$

量子力学中基本的力学量算符是：

动量算符： $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$, $\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}, \cdots$

坐标算符： $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$, $\hat{x} = x, \cdots$

即意味着

$$\hat{x}\psi = x\psi,\ \hat{y}\psi = y\psi,\ \hat{z}\psi = z\psi,$$

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

其它的力学量算符按下列规则来构成：若在经典力学中力学量F用坐标和动量表示出的关系式是

$$F = f(\vec{r}, \vec{p}),$$

那么F所对应的算符就是：

$$\hat{F} = f\left(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}\right) = f\left(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}\right),$$

其中f代表同样的关系函数

例如，总能量（动能加势能）在分析力学中称为Hamiltonian（哈密顿量），记为H。对于单粒子，

$$H = T + U = \frac{1}{2\mu}\vec{p}^{\,2} + U(\vec{r}),$$

所以Hamiltonian算符是

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\vec{p}}^{\,2} + U(\hat{\vec{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r}),$$

而Schrödinger方程也就可以写为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi,\quad \text{含时间}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi, \qquad \text{定态方程}$$

又例：轨道角动量的经典表达式是

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

所以轨道角动量算符是 $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$

更准确地说，上面所定义的算符应该称作是“坐标表象”中的算符

用算符来代替经典力学中的力学量，是把经典力学模型“量子化”的步骤的重要部分

在量子力学中有一些量是没有经典力学的对应物的，比如宇称和自旋角动量。那时我们就要直接从量子力学的分析出发来引进它们的算符

不同坐标系下的微分算符表示

定态薛定鄂方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

拉普拉斯算符：

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

梯度算符（倒三角算符，Nabla算符）：

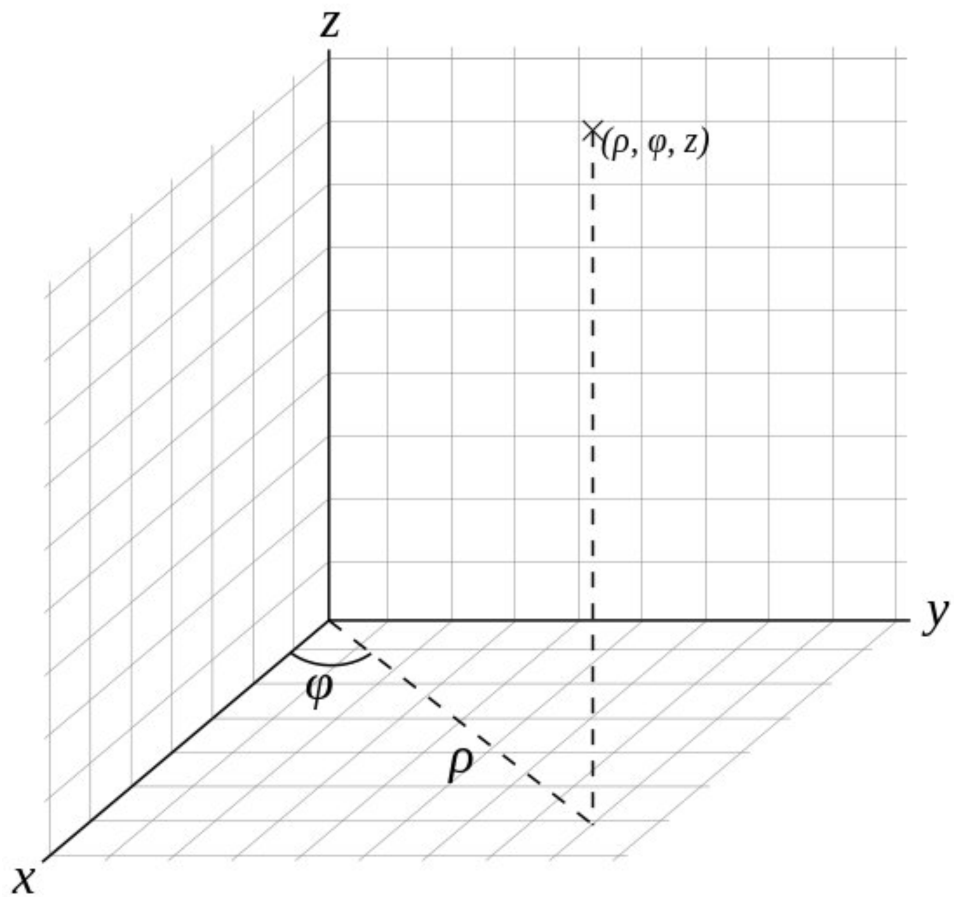
$$\vec{\nabla}=\frac{\partial}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$$

问题：梯度算符和拉普拉斯算符在柱坐标系中如何表示？

柱坐标系微分算符

柱坐标与直角坐标转换关系：

$$\begin{cases} x = \rho\cos\varphi \\ y = \rho\sin\varphi \\ z = z \end{cases}$$



柱坐标系微分算符

微分算符在柱坐标中的表示：

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial\rho}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}+\cancel{\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial}{\partial z}}$$

$$=\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{\sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\boxed{\begin{array}{l}\rho=\sqrt{x^2+y^2}\\ \dfrac{\partial\rho}{\partial x}=\dfrac{x}{\sqrt{x^2+y^2}}=\dfrac{\rho\cos\varphi}{\rho}=\cos\varphi\end{array}}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\boxed{\text{提示：}\varphi\to\frac{\pi}{2}-\varphi}$$

$\vec{\nabla}$算符在柱坐标中的表示是什么？

$$\boxed{\vec{\nabla}=\vec{e}_\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\vec{e}_\varphi\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}+\vec{e}_z\frac{\partial}{\partial z}}$$

柱坐标系微分算符

求证(练习)：

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$=\boxed{\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}}$$

雅可比行列式（体积元的转换）：

$$dxdydz=\mathbf{J}d\rho d\varphi dz$$

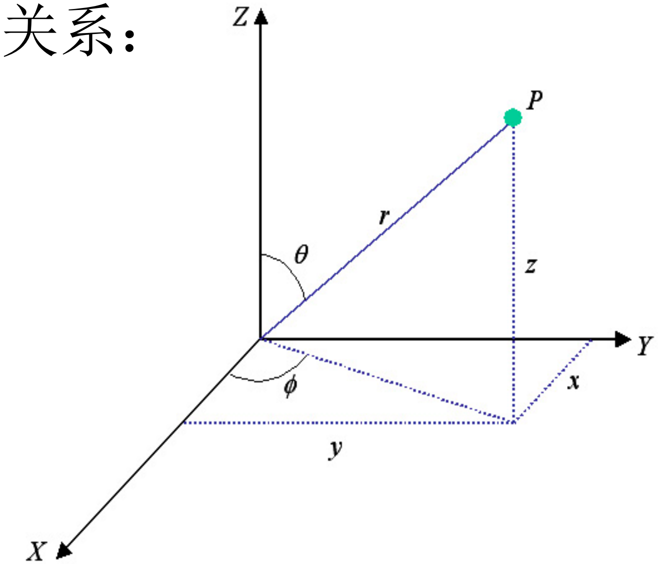
$$=\begin{vmatrix}\frac{\partial x}{\partial\rho} & \frac{\partial x}{\partial\varphi} & \frac{\partial x}{\partial z}\\ \frac{\partial y}{\partial\rho} & \frac{\partial y}{\partial\varphi} & \frac{\partial y}{\partial z}\\ \frac{\partial z}{\partial\rho} & \frac{\partial z}{\partial\varphi} & \frac{\partial z}{\partial z}\end{vmatrix}d\rho d\varphi dz$$

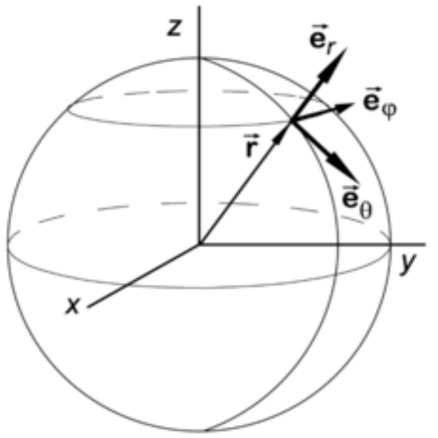
$$=\rho d\rho d\varphi dz$$

球坐标系微分算符

球坐标与直角坐标转换关系：

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$





梯度算符： $\vec{\nabla} = \vec{e}_r \dfrac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial \varphi}$

拉普拉斯算符(练习)：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

雅可比行列式(练习)： $dxdydz = r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$

球坐标系微分算符

定义：$\hat{\vec{Y}} = \vec{r} \times \vec{\nabla}$，则其在球坐标中的表达式为（练习）：

$$\hat{\vec{Y}} = \vec{e}_{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_{\theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$\boxed{\text{练习：求证 } \hat{Y}_z = \frac{\partial}{\partial \varphi}}$

$$\hat{Y}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

于是有（练习）：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \hat{Y}^2\right]$$

角动量算符： $\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla}) = -i\hbar \hat{\vec{Y}}$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{Y}^2$$

算符的一般性质和运算规则

量子力学中的算符，代表着对波函数(量子态)的一种运算(或操作)

(a) 线性算符：

满足下列运算规则的算符 $\hat{A}$

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

$\psi_{1,2}$: 任意的两个量子态， $c_{1,2}$: 两个任意的常数（复数）

例如：$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ 是线性算符

描述可观测量的算符都是线性算符，这是态叠加原理的体现

单位算符：保持波函数不变的运算： $\hat{I}\psi = \psi$

单选题 1分

设置

取复共轭是线性算符吗?

A 是。

B 不是。

C 不确定。

提交

算符的相等：若对于体系的任何波函数，都有

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

则有

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

（b）**算符之和**

对于体系的任何波函数，

$$\left(\hat{A} + \hat{B}\right)\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$$

例如：Hamiltonian算符： $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$

显然算符求和满足交换率和结合率：

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

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

可以证明：两个线性算符之和仍为线性算符

（c）**算符之积：** $\hat{A}\hat{B}$

$$\left(\hat{A}\hat{B}\right)\psi = \hat{A}\left(\hat{B}\psi\right)$$

一般说来，算符之积不满足交换率：

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$ 非对易

或者说对易关系 $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$ 不为0

算符的复共轭算符、转置算符

算符$\hat{\vec{p}}$的复共轭算符（直接取复共轭）：

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

算符$\hat{A}$的转置算符$\hat{A}^{T}$： **(T: transpose)**

$$\int \psi^{*}\hat{A}^{T}\varphi d\tau \equiv \int \varphi\hat{A}\psi^{*}d\tau$$

求证：$\left(\hat{A}\hat{B}\right)^{T} = \hat{B}^{T}\hat{A}^{T},\ \left(\hat{A}+\hat{B}\right)^{T} = \hat{A}^{T}+\hat{B}^{T}$

求证：$\hat{\vec{p}}^{T} = -\hat{\vec{p}}$

算符的逆算符

算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$：

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

$$\hat{A}^{-1}\varphi = \psi$$

也就是说根据 φ 可以唯一地得到 ψ。但不是所有的算符都有逆算符，如投影算符

求证：若 $\hat{A}^{-1}$ 存在，则 $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = I$

求证：若 $\hat{A}^{-1}$ 与 $\hat{B}^{-1}$ 存在，则 $\left(\hat{A}\hat{B}\right)^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}, \left(\hat{A}^{-1}\right)^{-1} = \hat{A}$

例：在散射微扰问题中，算符 $E - \hat{H}_0$ 的逆算符定义为 $(E - \hat{H}_0)^{-1}$，也就是与传播子相关的格林函数算符

算符的厄密共轭算符

算符$\hat{A}$的厄密共轭算符$\hat{A}^{+}$：

$$\int \psi^{*}\hat{A}^{+}\varphi d\tau \equiv \int \left(\hat{A}\psi\right)^{*}\varphi d\tau$$

求证：$\hat{A}^{+} = \hat{A}^{*T} = \hat{A}^{T*}$

求证：$\left(\hat{A}\hat{B}\right)^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+}, \left(\hat{A}+\hat{B}\right)^{+} = \hat{A}^{+} + \hat{B}^{+}$

算符$\hat{A}$为厄密算符的条件：

厄密条件：$\hat{A}^{+} = \hat{A}$

厄密算符是量子力学中很重要的一类算符，下面着重介绍