量子力学及其在化学中的应用

（二）

唐 有 祺

北京大学化学系

一九八〇年一月

第四章　算符及其特征方程

§9. 算符及其特征值问题

9－1. 算符

对某一函数进行运算操作，规定运算操作性质的符号称为算符，而被进行运算操作的函数称为被算函数。

以后常用的算符有$\frac{d}{dx}$，x，c等，它们对函数$u(x)$进行运算操作后分别得出

$$\frac{d}{dx}u(x)=u'(x)$$

$$xu(x)=x.u(x)$$

$$cu(x)=c.u(x)$$

算符的相加和相乘的意义可见下式：

$$(\hat{\alpha}+\hat{\beta})u(x)=\hat{\alpha}u(x)+\hat{\beta}u(x)$$

$$(\hat{\beta}\hat{\alpha})u(x)=\hat{\beta}\{\hat{\alpha}u(x)\}$$

在一般情况下两个算符相乘的次序不同，运算操作的效果並不相同，即若$u(x)\neq 0$时，

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}u(x)\neq\hat{\beta}\hat{\alpha}u(x)$$

这样两个算符称为不换算符。因此，算符相乘必须说明是右乘还是左乘。

吳

两个算符$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$是否相等，要看它们对各种函数u(x)进行运算操作的效果是否相同。如果u(x)没有限制，算符α和β总能满足下式：

$$\hat{\alpha}\, u(x) = \hat{\beta}\, u(x)$$

则$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$是两个相等的算符，即

$$\hat{\alpha} = \hat{\beta}$$

根据算符相加和相乘的定义，若u(x)不限，而能得出：

$$\hat{\gamma}\, u(x) = \hat{\alpha}\, u(x) + \hat{\beta}\, u(x)$$

时，则得算符等式：

$$\hat{\gamma} = \hat{\alpha} + \hat{\beta}$$

若u(x)不限，能得出

$$\hat{\gamma}\, u(x) = (\hat{\alpha}\hat{\beta})\, u(x)$$

时，当给出算符等式：

$$\hat{\gamma} = \hat{\alpha}\hat{\beta}$$

算符的代数与普通代数大同小异。例如若$\hat{\alpha} = \hat{\beta}$时，则可得出：

$$\hat{\alpha} + \hat{\gamma} = \hat{\beta} + \hat{\gamma}$$

$$\hat{\gamma}\hat{\alpha} = \hat{\gamma}\hat{\beta}$$

$$\hat{\alpha}\hat{\gamma}=\hat{\beta}\hat{\gamma}$$

能满足下式的算符$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$，称为互换算符：

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}=\hat{\beta}\hat{\alpha}$$

而不论$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$是否互换，算符

$$(\hat{\alpha},\hat{\beta})=(\hat{\alpha}\hat{\beta}-\hat{\beta}\hat{\alpha})$$

称为$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$的换子。互换算符的换子为$\hat{0}$。

量子力学的数学结构中算符占有中心地位。而量子力学所用的算符都是线性算符。线性算符具有下列两个性质：

$$\hat{\alpha}\{u(x)+v(x)\}=\hat{\alpha}u(x)+\hat{\alpha}v(x)$$

$$\hat{\alpha}\hat{c}=\hat{c}\hat{\alpha}$$

前面提到的算符$\frac{d}{dx}$，x和c都是线性算符，而由它们相加或相乘所得的算符也一定是线性算符。

在量子力学中遇到的算符几乎都是由$\frac{d}{dx}$，x和c等三种算符相乘和相加后得出的。

在单维运动问题中，量子力学算符为：

$$x\rightarrow x$$

$$P_x\rightarrow -ih\frac{d}{dx}$$

$$\frac{1}{2m}P_x{}^2\rightarrow\frac{1}{2m}\left(-ih\frac{d}{dx}\right)^2=-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$V(x)\rightarrow V(x)$$

吴

$$H(x,px)=\frac{1}{2m}P_x^2+V(x)$$

$$\to -\frac{h^2}{2m}\ \frac{d^2}{dx^2}+V(x)=\hat{H}$$

在三维运动问题中，量子力学算符在笛卡儿坐标系中可表示如下：

$$x \to x$$

$$y \to y$$

$$z \to z$$

$$P_x \to -ih\ \frac{\partial}{\partial x}$$

$$P_y \to -ih\ \frac{\partial}{\partial y}$$

$$P_z \to -ih\ \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{1}{2m}(P_x^2+P_y^2+P_z^2) \to -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right.$$

$$\left.+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{h^2}{2m}\nabla^2$$

$$H \to -\frac{h^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)=\hat{H}$$

$$M_x=YP_z-ZP_y \to -ih\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)=\hat{M}_x$$

$$M_y = ZP_x - xP_z \to -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) = \hat{M}_y$$

$$M_z = xP_y - yP_x \to -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \hat{M}_z$$

我们经常要在极坐标系中表示这些算符。下面要介绍一下微分算符的坐标系换算公式。

现在例示微分算符$\frac{\partial}{\partial z}$的换算方法。

根据偏微分公式，我们可以为任意的函数

$$u = u(x, y, z) = u(r, \theta, \phi)$$

给出

$$\frac{\partial}{\partial z}u = \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}u + \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta}u + \frac{\partial \phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \phi}u$$

式中

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

$$= \frac{z}{r} = \cos\theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\cos^{-1}\frac{z}{r} = -\frac{1}{\sqrt{1-z^2/r^2}}\frac{\partial}{\partial z}\frac{z}{r}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{1-z^2/r^2}}\cdot\frac{1}{r}\sin^2\theta = -\frac{1}{r}\sin\theta$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

代入后得出

$$\frac{\partial}{\partial z}u = \cos\theta\frac{\partial}{\partial \gamma}u - \frac{1}{\gamma}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}u$$

最后可以得出算符 $\frac{\partial}{\partial z}$ 的换算公式：

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{1}{\gamma}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}$$

同理可以引出 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ 的公式。

现在我们可以给出算符的坐标系换算公式如下：

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial \gamma} + \frac{1}{\gamma}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\gamma}\cdot\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial \gamma} + \frac{1}{\gamma}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\gamma}\cdot\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{1}{\gamma}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}$$

通过上述换算公式，我们可以在极坐标系中给出下列算符：

$$\hat{M}_x = -ih\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= ih\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{M}_y = -ih\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= -ih\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{M}_z = -ih\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -ih\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\hat{M}^2 = -h^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} = h^2\hat{L}$$

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)$$

$$= -\frac{h^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\hat{L}\right\} + V(r,\theta,\phi)$$

式中勒让特（Legendre）算符为：

$$\hat{L} = -\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}$$

9－2。特征函数和特征值

量子力学中的波动方程一般都是由算符给出的特征方程。

例如在§8. 中谈到的波动方程是$\hat{H}$算符给出的特征方程：

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

它按照一个个称为特征值的能值给出一个个称为特征函数的波函数。在这里，特征值既代表力学体系的能值，就应当是实数。特征函数为刻划体系状态的波函数，当具备连续性和有限性等条件以及单值性和平方可积性等品格。具有这样规格的函数以后简称合格函数。

现在考虑算符$\hat{\alpha}$给出的特征方程

$$\hat{\alpha}u = \lambda\times u$$

求解特征方程主要在于得出全部合格的特征函数以及与它们对应的特征值谱。並非任何λ值都能给出合格函数。凡能给出合格函数的全部特征值总称特征值谱。特征值谱有连续的，也有离散的。

在量子力学中特征值λ一般是算符$\hat{\alpha}$代表的力学量α的测值，显然为实数。而量子力学算符都是称为厄米(Hermite)算符的自轭算符，我们将在§10. 中论述自轭算符的特征值必为实数。

特征函数是刻划体系状态的波函数。它必须具备单值性和平方可积性。下面我们还将在适当时机说明它们的含义。所谓合格函数又应在适当的坐标区间内是连续和有限的函数。它的一次导函数也应是连续的。合格函数当然也不能是$u \equiv 0$这样的函数。

现在要例示几个算符及其特征方程，並着重说明特征值谱受制于对特征函数规格的要求。

(1)算符$-i\frac{d}{dx}$

这个算符的特征方程为

$$\left(-i\frac{d}{dx}\right)u(x)=\lambda x\,u(x)$$

方程的解为

$$u(x)=Ae^{i\lambda x}$$

这个函数在λ为实数时是一个合格函数，否则它将成为一个不具备有限性条件和平方可积性品格的函数。因此，特征值谱为一切实数。

(2)算符$-i\frac{\partial}{\partial\phi}$

这个算符的特征方程为

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\phi}\right)u(\gamma.\theta.\phi)=\lambda xu(\gamma.\theta,\phi)$$

方程的解为

$$u(\gamma,\theta,\phi)=A(\gamma,\theta)e^{i\lambda\phi}$$

为了成为一个单值的函数，它必须满足

$$A(\gamma,\theta)e^{i\lambda\phi}=A(\gamma,\theta)e^{i\lambda(\phi+2\pi)}$$

从而得出

$$e^{2\pi i\lambda}=1$$

最后得出

$$\lambda=\cdots,\ -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

因此，这个算符的特征值谱为一切整数。

(3)算符$-\dfrac{d^2}{dx^2}$

特征方程

$$-\frac{d^2}{dx^2}u(x)=\lambda xu(x)$$

的通解为

$$u(x)=Ae^{i\sqrt{\lambda}x}+Be^{-i\sqrt{\lambda}x}$$

当$\lambda<0$时，函数

$$u(x)=Ae^{-\sqrt{|\lambda|}x}+B^{\sqrt{|\lambda|}x}$$

就並不具备有限性和平方可积性等规格了。

因此，这个算符的特征值谱为$\lambda\geq0$，特征函数为

$$u(x)=Ae^{i\sqrt{\lambda}x}+Be^{-i\sqrt{\lambda}x}$$

(4)算符$\left(-\dfrac{d^2}{dx^2}+x^2\right)$

特征方程

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2}+x^2\right]u(x)=\lambda\, x\, u(x) \tag{1}$$

为特征值$\lambda=1$，3分别给出

$$u(x)=e^{-\frac{1}{2}x^2},\quad xe^{-\frac{1}{2}x^2}$$

这给我们一些启发，不妨先假设方程的通解为

$$u(x)=v(x)e^{-\frac{1}{2}x^2} \tag{2}$$

式中

$$v(x)=a_m x^m+a_{m+1}x^{m+1}+a_{m+2}x^{m+2}+\cdots \tag{3}$$

其中起始项x^m的系数$a_m\neq 0$。

将(2)代入方程(1)中得出

$$v''(x)-2xv'(x)+(\lambda-1)v(x)=0 \tag{4}$$

再将(3)代入(4)中得

$$\sum_{i=m}^{\infty}\{a_i i(i-1)x^{i-2}+a_i(\lambda-1-2i)x^i\}=0 \tag{5}$$

在(5)中每个项或一般项x^k的系数应为零，而它有两个来源，即在$i=k+2$和$i=k$的两个括号中，並可得出x^k项的系数为

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}+(\lambda-1-2k)a_k=0$$

从而得出

$$\frac{a_{k+2}}{a_k}=\frac{2k+1-\lambda}{(k+1)(k+2)} \tag{6}$$

吳

这个结米说明，在 $v(x)$ 中偶次项和奇次项分别自成一系。

现设 $v(x)$ 中偶次项和奇次项分别形成 $AV_0(x)$ 和 $BV_1(x)$ 两个部分，即

$$v(x)=AV_0(x)+BV_1(x) \tag{7}$$

式中

$$\begin{aligned} V_0(x)&=1+a_2x^2+a_4x^4+\cdots \\ V_1(x)&=x+a_3x^3+a_5x^5+\cdots \end{aligned} \tag{8}$$

这里我们考虑 $V_0(x)$ 和 $V_1(x)$ 中的起始项各为 x^0 和 x^1。这一点是否正确，尚待检验。

不难指出，(3)中的起始项若为 x^m 时，(5)中的起始项当为 x^{m-2}，它的系数

$$m(m-1)=0$$

从而得出 $m=0$ 或 $m=1$。这多少对 $V_0(x)$ 和 $V_1(x)$ 中的起始项问题提出了一点根据，下面将在适当的时机与其他问题一起解决。

现在我们要考虑一下 $V_0(x)$ 和 $V_1(x)$ 这两个无穷级数的发散程度问题。

我们可以把级数 e^{x^2} 与 $V_0(x)$ 进行对比如下：

$$e^{x^2}=1+(x^2)+\frac{(x^2)^2}{2!}+\frac{(x^2)^3}{3!}+\cdots$$
$$+\frac{(x^2)^{k/2}}{(k/2)!}+\frac{(x^2)^{k/2+1}}{(\frac{k}{2}+1)!}+\cdots$$

是

不难指出，随了k不断上升，这两个级数的系数比都趋于2／k，即

$$a_{k+2}/a_k \to 2/k$$

因此，$V_0(x)$的发散程度当与e^{x^2}相当，同理也可证明$V_1(x)$也是这样。

根据上面的分析结果，我们可以得出

$$V_0(x)e^{-\frac{1}{2}x^2} \to e^{x^2}e^{-\frac{1}{2}x^2} = e^{\frac{1}{2}x^2}$$

$$V_1(x)e^{-\frac{1}{2}x^2} \to xe^{x^2}e^{-\frac{1}{2}x^2} = xe^{\frac{1}{2}x^2}$$

这说明，如果$V_0(x)$和$V_1(x)$都是无穷级数时，$u(x)$就不可能成为合格的函数。

那末，怎样才能使$V_0(x)$和$V_1(x)$成为一个多项式从而使$v(x)e^{-\frac{1}{2}x^2}$成为一个合格函数呢？

根据(6)中结果，我们可以令特征值

$$\lambda = 2k+1$$

就可使级数终止在x^k项上。若k为偶数时，$V_0(x)$成为一个多项式，但$V_1(x)$仍为一无穷级数。当k为奇数时，$V_1(x)$成为一个多项式，而$V_0(x)$仍为一无穷级数。

为了得出合格的函数

$$u(x) = [AV_0(x)+BV_1(x)]e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

应使特征值

$$\lambda_n = 2n+1, \quad n = 0,1,2,3,\cdots$$

若n为偶然时，$m=0$，还当使$B=0$，从而得出

$$u(x)=A(1+a_2x^2+\cdots+a_nx^n)e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

而n为奇数时，$m=1$，还当使$A=0$，並得出

$$u(x)=B(x+a_3x^3+\cdots+a_nx^n)e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

综上所述，算符$\left(-\frac{d^2}{dx^2}+x^2\right)$给出离散的特征值谱

$$\lambda_n=2n+1,\quad n=0,1,2,3,\cdots$$

9－3。若干定义

这里介绍的内容都可以推广到三维场合或非笛卡儿坐标系。

(1)共有特征函数

若算符$\hat{\alpha}$和$\hat{\beta}$为互换算符，它们将共有一组完整的特征函数，称为共有特征函数。

反过来，若两个算符共有一组完整的特征函数，它们当为互换的算符。

例如算符$-i\frac{d}{dx}$和$-\frac{d^2}{dx^2}$为互换算符，它们将共有一组完整的特征函数$e^{i\lambda x}$，而它们的特征值谱各为λ和λ^2，λ为一切实数。

(2)简併特征值

设$u(x)$为算符$\hat{\alpha}$在给出特征值λ时的特征函数，则

$$\hat{\alpha}u(x)=\lambda\times u(x)$$

不难验证，任意常数c给出的$cu(x)$亦能满足这个特征方程，而且给出同一特征值λ。

如果按特征值λ给出的特征函数都可以包括在函数 $cu(x)$ 中时，这个特征值是非简併的特征值。

但若按同一特征值λ给出的特征函数並不只是 $u(x)$，而且还有 $v(x)$，而若不论常数 c 如何选取，都不能使 $v(x)$ 与 $cu(x)$ 相通时，这样的特征值称为简併的特征值。

例如函数 $u(x)=e^{i\sqrt{\lambda}\,x}$ 和 $v(x)=e^{-i\sqrt{\lambda}\,x}$ 都是算符 $(-\frac{d^2}{dx^2})$ 按λ（>0）给出的两个並不相通的特征函数。这样的特征值称为简併的特征值。

(3)正交归一的函数组

设有两个实变数的复函数

$$u_1(x)=A_1(x)+iB_1(x)$$

$$u_2(x)=A_2(x)+iB_2(x)$$

它们的共轭复函数为

$$u_1^*(x)=A_1(x)-iB_1(x)$$

$$u_1^*(x)=A_2(x)-iB_2(x)$$

而若

$$\int_a^b u_2^*(x)u_1(x)dx=0$$

时，则函数 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是两个在间隔（a，b）中互相正交的函数。

设 $u(x)$ 为一实变复函数，而积分 $\int_a^b u^*(x)u(x)dx$ 给出有限值，则函数 $u(x)$ 是一个在间隔（a，b）中平方可积的函

数。

现在考虑因子N，使平方可积的函数 $u(x)$ 给出积分

$$\int_a^b [N^*u^*(x)][Nu(x)]dx = 1$$

则称因子N为归一化因子，而 N^* 为N的共轭复数。若函数 $u(x)$ 直接给出积分

$$\int_a^b u^*(x)u(x)dx = 1$$

时，称为归一化了的函数或简称归一函数。

现设有一个函数组

$$u_1(x),\ u_2(x),\ \cdots,\ u_n(x),\ \cdots$$

它们都是在间隔（a、b）中相互正交和归一化的函数，则

$$\int_a^b u_m^*(x)u_n(x)dx = \delta_{mn}$$

这样的函数称为正交归一函数组。

例如函数组

$$\cdots,\ e^{-2\pi ix},\ 1,\ e^{2\pi ix},\ e^{2\pi i\cdot 2x},\ \cdots,$$

$$e^{2\pi inx},\ \cdots$$

是一个在间隔（0，1）中正交归一的函数组，因为积分

$$\int_0^1 e^{-2\pi imx}e^{2\pi inx}dx = \delta_{mn}$$