

谱学原理

(上册)

李重德 编

南京大学化学化工学院

1999. 12

说 明

本讲义为大学化学教学改革而编写。目前用作南京大学基础部化、生、地类“谱学原理”课程教材，也可作为化学各专业研究生谱学学习的参考材料。

该讲义第一章由王国雄教授编写。部分内容取自范康年教授编写的“谱学导论”讲义，在此表示感谢。因时间太紧，错误难免，敬请谅解。

目 录

第一章 量子力学基础

§ 1-1 Hamilton 量

§ 1-2 量子力学的术语和方程

§ 1-3 量子力学的几个基本假定

§ 1-4 微扰

第二章 对称性和点群

§ 2-1 对称性和点群

§ 2-2 对称性定义

§ 2-3 点群

§ 2-4 空间对称性

§ 2-5 群论基础

第三章 光谱导论

§ 3-1 能态与光谱

§ 3-2 分子跃迁与光谱

§ 3-3 电磁辐射与分子体系作用

§ 3-4 分子光谱带特征

§ 3-5 光谱定量分析基础

第四章 原子光谱

§ 4-1 原子发射光谱

§ 4-2 原子吸收光谱

§ 4-3 原子荧光光谱

第五章 分子的电子态及电子光谱

§ 5-2 多原子分子的电子态

§ 5-3 电子轨道的相关性

§ 5-4 跃迁矩积分

§ 5-5 电子光谱

§ 5-6 电子跃迁种类与归属

§ 5-7 电子吸收光谱实验与应用

第六章 振动光谱——红外吸收光谱与拉曼散射光谱

§ 6-1 双原子分子振动

§ 6-2 多原子分子振动

§ 6-3 拉曼散射

§ 6-4 分子振动模型的对称性

§ 6-5 基团振动

§ 6-6 气体分子的振动光谱

§ 6-7 红外和拉曼光谱实验与应用

第一章 量子力学基础

§1.1 Hamilton 量

(a) 牛顿力学解决了物体运动的规律性，主要核心在于牛顿第二定律

$$F=ma$$

用直角坐标系表示：

$$F_x = m\ddot{x} = m \frac{d\dot{x}}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

$$F_y = m\ddot{y} = \dots\dots\dots$$

$$F_z = m\ddot{z} = \dots\dots\dots$$

定义势能 V ，有

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, F_y = \dots\dots\dots$$

定义动能 T ，有

$$T_i = \frac{1}{2} m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2), \quad T = \sum_i T_i$$

故有

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}, \dots\dots\dots$$

代入第二定律

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = F_x = m\ddot{x} = m \frac{d\dot{x}}{dt} = m \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{m} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right)$$

$$\therefore \begin{cases} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{y}} \right) + \frac{\partial V}{\partial y} = 0 \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{z}} \right) + \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

用 T 、 V 表达的牛顿第二定律。

在保守体系中（即 V 只与坐标 x, y, z 有关，而与速度 $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ 无关），可证明总能量是个不变量，即不随时间 t 而变。

证明 设由... 所作的功为 W

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{x_1}^{x_2} F_x dx = \int_{x_1}^{x_2} -\frac{\partial V}{\partial x} dx = \int_{v_1}^{v_2} -dV = V_1 - V_2 \\
 &= \int_{x_1}^{x_2} m\ddot{x}dx = \int_{x_1}^{x_2} m \frac{d\dot{x}}{dt} dx = \int_{x_1}^{x_2} m \frac{dx}{dt} d\dot{x} = \int_{x_1}^{x_2} m\dot{x}d\dot{x} \\
 &= \int_{x_1}^{x_2} \frac{m}{2} d\dot{x}^2 = \int_{T_1}^{T_2} dT = T_2 - T_1
 \end{aligned}$$

$$\therefore T_2 - T_1 = V_2 - V_1$$

$$T_1 + V_1 = T_2 + V_2$$

对于非保守体系， V 与速度 $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ 有关或与 t 有关，故 V 不再是物体的位能，而是外势

场，体系总能量也随时间而变，而不再是恒量。

如在电磁波作用下，讨论光谱中跃迁问题时要用到。

(b) 在非直角坐标系时，第二定律用 Lagrange 形式。

有些势函数以非直角坐标表达更便于解方程，如中心力场必须用球坐标表示，为此可实行坐标变换

$$x_i = x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

$$y_i = y_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

$$z_i = z_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

q 为广义坐标，一个粒子有三个坐标 q_1, q_2, q_3 ， N 个粒子有 $3N$ 个坐标，再定义 Lagrange 函数

$$L \equiv T - V = L(q_1, \dot{q}_1, \dots)$$

代入牛顿的 T, V 公式中（参考 L. Pauling & Wilson: 量子力学导论，陈鸿生译）可得：

$$\boxed{\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0} \quad i=1, 2, \dots, 3N.$$

直角坐标系中的动量

$$p_x \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

非直角坐标系中的动量

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

称为广义动量。故在 Lagrange 公式中有

$$\frac{d}{dt}(p_i) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad \therefore \frac{\partial L}{\partial q_i} = \dot{p}_i$$

但 Lagrange 函数本身不代表某一物理量。

(c) Hamilton 量的提出。

定义：

$$H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

$$dH = \sum_i \dot{q}_i dp_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i - dL$$

但

$$dL = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right)$$

$$dL = \sum_i (\dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i)$$

所以

$$dH = \sum_i (q_i dp_i - p_i d\dot{q}_i)$$

与 $H(p_i, q_i)$ 的全微分比较：

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i \right)$$

就有

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \end{aligned}}$$

$i=1, 2, \dots, 3N$

这就是用 Hamilton 方程表达的牛顿第二定律。

在直角坐标中

$$T = \sum_i \frac{m_i}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

当实行坐标变换时，有

$$\left. \begin{aligned} x_i &= x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \\ y_i &= y_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \\ z_i &= z_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \end{aligned} \right\} \rightarrow T = \sum_k \sum_j a_{kj} \dot{q}_k \dot{q}_j$$

$$\begin{aligned}
\therefore \sum_i p_i \dot{q}_i &= \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \dot{q}_i \stackrel{\text{保守体系}}{=} \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) \dot{q}_i \\
&= \sum_i \left[\sum_j^{3N} a_{ij} \dot{q}_j + \sum_k^{3N} a_{ki} \dot{q}_k \right] \dot{q}_i \\
&= \sum_i \sum_j^{3N} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + \sum_k \sum_i^{3N} a_{ki} \dot{q}_k \dot{q}_i \\
&= T + T = 2T \\
\therefore H &= \sum_i p_i \dot{q}_i - L = 2T - (T - V) = T + V
\end{aligned}$$

因此在保守体系中 Hamilton 量即为总能量。

在非保守体系中，由于 V 已不再是物体位能，而是外势能，故 H 也不再是总能量了！

总结：

牛顿方法：直角坐标系： $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{\partial V}{\partial x} = 0, \quad T = T(\dot{x}, \dots)$

..... $V = V(x, \dots)$

广义坐标系： $L = T - V$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad L = L(q_i, \dot{q}_i)$$

广义坐标系： $H = T + V$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad H = H(q_i, p_i)$$

(d) 波动方程：

牛顿力学解决了物体的机械运动，如平动，振动，转动等等。

另一种运动形式：振动引起的位移，沿某一方向传播的过程，称为波动。

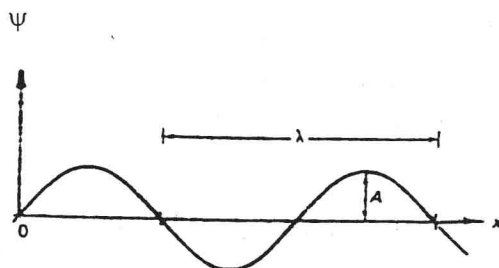
例 一列横波在空间中某一点位置为 x ，某位移量为 ψ ，则有

$$\psi(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

ν 为频率。即以 λ 为单位的位移速度，由此，波移动速度 $V = \nu \lambda$

可以从牛顿力学在实物介质中的波动过程的应用而得出下列波动方程（参考 J.P.Lowe: Quantum Chemistry, 第二版 1993, P.5. 在绳子中波的传播）：

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2}$$



Maxwell 直接将它应用于电磁波的传播上, $V=c$ (光速), $\psi(x,t)$ 常用复数形式表示, 计算起来较方便,

$$\psi(x,t) = A e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$$

一维平面波能量密度

$$U = \epsilon_0^2 |\psi|^2 = \epsilon_0^2 \cdot A^2$$

经典物理中的特点。

经典物理内容: 牛顿力学, 麦克斯韦波动方程, 波尔兹曼统计分布。吉布斯热力学
经典物理的特征:

1. 有运动轨迹可循, 牛顿力学可导出位置和速度的确切方程 $x=x(t, x_0, \dot{x}_0)$, $\dot{x}=\dot{x}(t, \dot{x}_0)$, 故任何时刻 t 都有确定的 x 和 $\dot{x}$ (或 p_x), 经 $(x, \dot{x})$ 作曲线即运动轨迹。所有物理量 G 都是 $x, \dot{x}$ 的函数, 故状态确定, 所有 G 都确定。

2. 能量取值是连续化

(e) 经典物理的失败及波粒二象性。

19 世纪末, 20 世纪初, 实验技术发展进入探索微观世界, 发现经典物理不能解释下列重要现象:

(i) 黑体辐射——只有假设发出辐射的振子在量子化的能态上, $E=n h \nu$ ($n=1, 2, \dots$), 才能得到在曲线短波处与实验结果一致。 h 为 planck 常数。

(ii) 光电效应——必须假定光是粒子, 并以 $E=h \nu$ 表示其能量, 才能解释光强不影响电子逸出动能以及电子逸出有频率阈值现象。

(iii) 原子光谱——按公认的原子内结构的行星式模型, 原子光谱应是连续的带状而非线状, 而且原子中电子的圆周加速运动会不断发射电磁波而最终落入核上导致原子的毁灭。

1913 年, Bohr 提出旧量子论。

(i) 定态假设: 电子的园周运动不发射能量, 电子的能量量子化导致运动半径的最子化。

(ii) 跃迁公式: $E_2 - E_1 = h\nu$

Bohr 的理论中定性解释原子光谱的线状, 但没法解释光谱强度。Sommerfeld 等增加了椭圆轨道的假设, 没根本改变理论适用范围。1924 de Broglie 提出物质波。

实物粒子 (有静质量的粒子) 也有二象性:

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{光子中 } E = h\nu = mc^2, \quad p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = h/\lambda)$$

1927 年 Davisson & Germer 在 Ni 晶体上 Thompson 在金箔上的电子衍射实验证实了电子也有干涉现象, 即呈波性。

1926—1927 Schrodinger 提出波动力学

Heisenberg 提出矩阵力学

Dirac 将它们统一成为量子力学。以表象理论将两种理论联系在一起。

§1.2 量子力学的术语和方程

(a) 算符(Operator)

定义: 某一种运算和操作的符号, 常写在被操作实体的左边, 如 $\sqrt{\quad}$, 常数, x ,

$$\hat{C}_n \left(\text{旋转 } \frac{360^\circ}{n} \right), \frac{d}{dx}, (\quad)^*, \dots$$

运算法则:

(i) 相等: 对任意函数有

$$\hat{F}f(x) = \hat{G}f(x)$$

则

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

对特殊函数则不行, 如

$$\frac{d}{dx}(e^x) = \frac{d^2}{dx^2}(e^x)$$

但

$$\frac{d}{dx} \neq \frac{d^2}{dx^2}$$

(ii) 相加:

$$(\hat{F} + \hat{G})f(x) = \hat{F}f(x) + \hat{G}f(x)$$

(iii) 相乘: 符合结合律

$$\hat{F}\hat{G}f(x) = (\hat{F}\hat{G})f(x) = \hat{F}[\hat{G}f(x)]$$

不对易:

一般 $\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$ 。如 $\frac{d}{dx}$ 与 x

特殊 $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$, 如 $\frac{d}{dx}$ 与 $\frac{d}{dy}$ (x, y 互独立)

常用对易式表示:

$$\hat{F}\hat{G}f(x) = \hat{G}\hat{F}f(x)$$

$$[\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}]f(x) = 0$$

$[\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}]$ 常写成 $[\hat{F}, \hat{G}]$, 叫对易式 (子) (Commutator) $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$, 可对易
 $\neq 0$, 不可对易。

(iv) 互逆 (相当于除法)

当

$$(\hat{F}\hat{G}f)(x) = f(x),$$

$f(x)$ 为任意函数, 则 $\hat{F}\hat{G} = 1, \hat{G} = \hat{F}^{-1}$ 或 $\hat{F} = \hat{G}^{-1}$ 。

(v) 线性

$$\begin{cases} \hat{F}[f(x) + g(x)] = \hat{F}f(x) + \hat{F}g(x) \\ \hat{F}cf(x) = c\hat{F}f(x) \end{cases}$$

可统一写成

$$\hat{F}[c_1f(x) + c_2g(x)] = c_1\hat{F}f(x) + c_2\hat{F}g(x)$$

(vi) 厄米(Hermite)性:

$$\int f^* \hat{F}g d\tau = \int (\hat{F}f)^* g d\tau$$

例 $\frac{d}{dx}$ 是线性, 但不是厄米

$$\int f^* \frac{d}{dx} g d\tau = \int f^* dg \frac{d(uv)=udv+vdu}{\int d(f^*g) - \int gdf^*}$$

由于 f, g 均为量子学中的合格函数, 必须收敛, 即 $x \rightarrow \pm\infty$ 时, $f, g \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} &= f^* g \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int g \frac{df^*}{dx} d\tau \\ &= 0 - \int \left(\frac{d}{dx} f\right)^* g d\tau \end{aligned}$$

积分前多了一个负号！可证明 $i\frac{d}{dx}$ 是厄米， $\frac{d^2}{dx^2}$ 也是厄米。

(b) 本征方程(eigenvalue equation)

(i) 定义：算符 $\hat{F}$ 有其相应的本征方程

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

$\hat{F}$ 算符， λ 本征值为常数， f 本征函数。

原则上，已知算符的具体形式，就可从其本征方程求出其本征值和其本征函数。本征值通常用于描述物理量（算符）所可能的取值，而本征函数则描述相应的体系状态。

例 动量算符：

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

本征方程：

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(x) = P_x f(x) \quad (P_x = \lambda)$$

$$\frac{df(x)}{f(x)} = \frac{P_x}{-i\hbar} dx$$

$$d \ln f(x) = \frac{iP_x}{\hbar} dx$$

$$f(x) = C \cdot e^{i\frac{P_x}{\hbar} x}$$

在没有其他任何边界条件下， P_x 可取任何连续值。

当设立某边界条件时，例如周期性的边界条件： $f(0)=f(L)$ 则有

$$C \cdot e^{i\frac{P_x}{\hbar} \cdot 0} = C \cdot e^{i\frac{P_x}{\hbar} \cdot L}$$

$$C \cdot e^{i\frac{P_x}{\hbar} \cdot L} = 1$$

利用 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ 可得出

$$\frac{P_x}{\hbar} L = 2\pi \cdot n \quad n=0,1,2 \cdots \text{正整数}$$

$$P_x = \hbar \cdot 2\pi \cdot \frac{n}{L} = n \frac{h}{L}$$

$$= 0, \frac{h}{L}, 2\frac{h}{L}, 3\frac{h}{L}, \cdots \text{量子化。}$$

只有当 $L \rightarrow \infty$ ，实际上即失去了边界条件，则 P_x 又恢复到连续取值。

由于 $f(x) = C \cdot e^{i \frac{P_x}{\hbar} x}$, 可见 $f(x)$ 含 P_x 参量, 即本征函数随本征值而变。通常讲: $f_{P_x}(x)$ 是属于本征值 P_x 的本征函数, 当然是 $\hat{F}$ 的本征函数。

(c) 简并度

定义: 解本征方程时, 在同一本征值下往往可解出对应的 m 个本征函数 $f_1, f_2, \dots, f_m$, 它们之间必须是线性独立的, 即其中任一本征函数不能由其他本征函数的线性组合来表示, 则称此本征值的简并度为 m 。

定理:

(i) 不同本征值对应的本征函数之间的线性组合不再是此算符的本征函数, 但它们仍是体系的一种可能状态, 此即为态迭加原理。

(ii) 在简并度内的本征函数之间的任何线性组合仍然是属于同一本征值的本征函数。

(d) 厄米算符本征方程的三个性质:

(i) 厄米算符的本征值一定是实数

设 $\hat{F}$ 是厄米,

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

以 $\int f^* d\tau$ 作用之:

$$\begin{aligned} \int f^* \hat{F} f d\tau &= \int f^* \lambda f d\tau \\ &= \lambda \int f^* f d\tau \end{aligned}$$

取共轭时有

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

以 $\int f d\tau$ 作用之:

$$\begin{aligned} \int f (\hat{F}f)^* d\tau &= \int f \lambda^* f^* d\tau \\ &= \lambda^* \int f f^* d\tau \end{aligned}$$

$\because \hat{F}$ 是厄米算符, 故有

$$\int f^* \hat{F} f d\tau = \int f (\hat{F}f)^* d\tau$$

即

$$\lambda \int f^* f d\tau = \lambda^* \int f f^* d\tau$$

或

$$(\lambda - \lambda^*) \int f^* f d\tau = 0$$

因为 f 有物理意义, $f \neq 0$, $\therefore \int f^* f d\tau \neq 0$ 则

$$(\lambda - \lambda^*) = 0$$

$\lambda = \lambda^*$ 即 λ 为实数。

(ii) 厄米算符中属于不同本征值的本征函数互相正交。

正交定义:

$$\text{向量之间的正交: } \vec{A} \cdot \vec{B} = 0 = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z = \sum_i A_i B_i$$

$$\text{函数之间的正交: } \int f_A \cdot f_B d\tau = 0$$

证: 有

$$\hat{F} f_1 = \lambda_1 f_1$$

和

$$\hat{F} f_2 = \lambda_2 f_2 (\lambda_1 \neq \lambda_2)$$

第一式以 $\int f_2^* d\tau$ 作用之:

$$\int f_2^* \hat{F} f_1 d\tau = \int f_2^* \lambda_1 f_1 d\tau$$

第二式取共轭, 再以 $\int f_1 d\tau$ 作用之

$$\int f_1 (\hat{F} f_2)^* d\tau = \int f_1 \lambda_2^* f_2^* d\tau$$

因 $\hat{F}$ 是厄米, 有

$$\int f_2^* \hat{F} f_1 d\tau = \int f_1 (\hat{F} f_2)^* d\tau$$

故

$$\int f_2^* \lambda_1 f_1 d\tau = \int f_1 \lambda_2^* f_2^* d\tau$$

整理

$$(\lambda_1 - \lambda_2^*) \int f_2^* f_1 d\tau \neq 0$$

$$\therefore \lambda_1 - \lambda_2^* \neq 0$$

$$\therefore \int f_2^* f_1 d\tau = 0$$

(iii) 厄米算符的所有本征函数构成一个完备集合 (完全系 complete set)。完备集合的定义:

向量空间: x, y, z 三维空间变量的三个单位向量 $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 构成一完备集合, 即空间中任何向量 $\vec{r}$ 都可向它们展开, 或者说, 它们的线性组合就可充分完全表达任何向量。

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

函数空间: 当 $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots = \{ f_i \}$ 构成一完备集合时, 则任意函数 ψ (含同样变量和同样边界条件) 都可对它进行展开, 或者说, 可用完备集合的线性组合方式来精确地表达 ψ 。

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n + \dots$$

例 Taylor 级数中 $x^0, x^1, x^2, \dots, x^n, \dots$ 构成一完备集合 $\{ x^n \}$ 。任意函数 $f(x) = a_0 x^0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots$ 。

Fourier 级数也是完全系, 通常用于对周期函数的展开。

§1.3 量子力学的几个基本假设

I. 用波函数可充分地描述状态

波函数定义：类似于波动方程的解的函数，在坐标表象中，它是以坐标变量和时间变量来描述， $\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ 因微观粒子具有波性（电子衍射），必须服从测不准关系： $\Delta x \Delta p_x \geq h$ ，说明粒子不可能同时具有确定的坐标和共轭动量（所谓确定，即可以准确预测到的），所以描述状态时要么用坐标，要么用动量（经典力学中确定状态即有确定的坐标和动量）。

波函数的物理定义：它的平方粒子出现在空间某点的几率，故它又叫几率波。由于它只是几率含意，几率又是相对的，因此 ψ 和 $c\psi$ （ c 为任一常数）都是描述同一状态，（经典物理中 ψ 与 $c\psi$ 不是描述同一状态，因振幅（即能量）不同）。

与机械波不同：它无需介质传播。

与电磁波不同：它无需带电荷。

合格（品优）的波函数：

1. 单值

2. 连续

3. 平方可积（对自由粒子，则要求 $x \rightarrow \pm\infty$ 时 ψ 为有限值）

波函数的归一化：规定所有空间的总几率为1， $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ 便于计算。

II. 体系的每一个可观测的物理量，必存在着对应的线性厄米算符。

算符求法：以直角系中的坐标，动量和时间等变量表达相应的经典物理量，再将上述三种变量依下列变换即得相应的量子力学物理量算符。

$$x \rightarrow x, t \rightarrow t, p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

例 动能算符：

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \\ \hat{T} &= \frac{1}{2} m \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \end{aligned}$$

位能算符：

$$V=V(x,t)$$

$$\dot{V}=V(x,t)$$

线性厄米算符的性质保证代表物理量测定值的本征值为实数。

III. 体系若处在某物理量算符的本征函数所描述的状态中（也叫本征态），则体系的该物理量就有确定值，并且测得物理量即为此本征态所属的本征值。

$$\hat{G} g_1(x) = G_1 g_1(x) \quad g_1(x) \text{ 态中只能测得 } G_1 \text{ 值}$$

$$\hat{G} g_2(x) = G_2 g_2(x) \quad g_2(x) \text{ 态中只能测得 } G_2 \text{ 值}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

体系处在非本征态中，则得的物理量不能确定，可能为 G_1 或 G_2 ，或……，但必须是其中的某一本征值。

经典力学中，当状态确定，所有的物理量都确定，因坐标与动量可同时确定，而所有的物理量都是它们的确定函数。

量子力学中，当状态确定后，不是所有的物理量都有确定值，那些物理量是可确定的呢？

[定理]：两算符可互相对易时，则必有共同的本征函数完全系。

证： $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易，即 $[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$

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

以 $\hat{G}$ 左乘之：

$$\hat{G} \hat{F} f_i = \hat{G} \lambda_i f_i$$

$$\hat{F} \hat{G} f_i = \lambda_i \hat{G} f_i$$

$$\hat{F}(\hat{G} f_i) = \lambda_i(\hat{G} f_i)$$

当 λ_i 非简并时， $\hat{G} f_i$ 与 f_i 只能是相异于一个常数乘积，即

$$\hat{G} f_i = g_i f_i \quad g_i \text{ 为一常数}$$

这是 $\hat{G}$ 的本征方程，所以 f_i 也是 $\hat{G}$ 的本征函数。

当 λ_i 为简并时，也可证明（从略）。

因此当体系处于上述 f_i 态时，由于它同时是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的本征态，故同时有 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的确定物理量。其确定值分别为 λ_i 和 g_i 。由此可见，体系中若要有两个物理同时有确定值，则其相应的算符必须是可对易的。

反之，不对易的算符，不会同时有确定的物理量。例如坐标 $\hat{x} = x$ 和动量 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ，由于 $[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}] \neq 0$ ，故 x 与 p_x 不会同时有确定值。

IV. 体系处在算符 $\hat{G}$ 的非本征态 ψ 中，测出 $\hat{G}$ 的期望值为：

$$\langle G \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{G} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

期望值的物理意义:

1. 体系的一次测量

从 $\hat{G}$ 的本征方程中: $\hat{G} f_i = g_i f_i$, 可得其本征函数完全系 $\{ f_i \}$, ψ 可对 $\{ f_i \}$ 展开:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots = \sum_i c_i f_i$$

$$\langle G \rangle = \frac{\int (\sum_i c_i f_i)^* \hat{G} (\sum_j c_j f_j) d\tau}{\int (\sum_i c_i f_i)^* (\sum_j c_j f_j) d\tau}$$

若 ψ 已归一化, 则分母代表的总几率 $\int \psi^* \psi d\tau = \sum_i c_i^2 = 1$. c_i^2 可视为 ψ 表现为 f_i 态的几率。

同时,

$$\langle G \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j g_j \underbrace{\int f_i^* f_j d\tau}_{\sigma_{ij}}$$

$$\langle G \rangle = \sum_i c_i^2 g_i$$

上式可视为在 ψ 中, 表现为 f_i 态, 从而测得 g_i 值的 G 物理量的几率为 c_i^2 , 即

在测量中得到 g_1 的几率为 c_1^2 ,

得到 g_2 的几率为 c_2^2 ,

得到 g_3 的几率为 c_3^2 ,

$\vdots$ $\vdots \cdots$

因此 $\langle G \rangle$ 在一次测量中可视为该物理量的各种可能取值和几率平均值。要注意到测定物理量 G 时, 各种可能取值只能是该物理算符的本征值之一, 而不可能出现其他数值。

2. 体系的多次测量

在 ψ 态时, 若测得 G 为 g_2 时, 表明体系已从 ψ 转化为 f_2 态了, 因此体系不能再用来测定, 因为此时已非处于 ψ 态了, 这就如化学测定中的污染现象。为保证每次测定时, 体系都处在 ψ 态中, 就必须制备无穷多个的全同体系 (都处在 ψ 态中) 来进行无穷多次的测量。这样才能得到真实的固定的平均值。

这种测量的结果必定是

有百分之 c_1^2 的次数表现为 f_1 , 而测得 g_1 值,