

量子化学基础

刘若庄 等 编

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是量子化学原理、方法及应用的初步介绍。全书共八章。内容包括量子力学基础知识,原子结构的量子理论,分子轨道理论及其应用,配位场理论,以及价键理论的简介。内容由浅入深,着重阐明物理观念,使初学者易于掌握,并通过典型实例说明理论的应用。

本书可作为高等院校化学系高年级学生的参考书、本科选修量子化学的教科书、无机和有机化学专业的教师及科研人员的入门读物。

量 子 化 学 基 础

刘若庄 等 编

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年9月第一版 开本:850×1168 1/32

1983年9月第一次印刷 印张:9 7/8

印数:0001—10,200 字数:260,000

统一书号:13031·2371

本社书号:3247·13—4

定价:1.85 元

目 录

第一章 量子力学基础知识.....	1
§ 1.1 Schrödinger 方程及其来源.....	1
§ 1.2 Schrödinger 方程的算符形式.....	4
§ 1.3 算符和物理量.....	9
§ 1.4 一维势箱中的粒子.....	14
§ 1.5 在半径为 r 的圆环上运动的粒子.....	20
参考文献.....	23
第二章 原子结构.....	24
§ 2.1 角动量.....	24
§ 2.2 类氢原子体系.....	31
§ 2.3 多电子原子.....	45
§ 2.4 量子力学的两种近似方法——变分法和微扰法.....	58
§ 2.5 原子轨道的自洽场方法简介.....	63
参考文献.....	68
第三章 简单分子轨道理论(电子独立运动模型).....	69
§ 3.1 简单分子轨道法.....	69
§ 3.2 氢分子.....	71
§ 3.3 分子轨道法成键三原则.....	77
§ 3.4 N_2 分子的结构.....	80
§ 3.5 异核双原子分子.....	86
§ 3.6 乙烯和乙炔中 π 键强度的差异.....	89
§ 3.7 三中心键.....	91
§ 3.8 定域分子轨道和离域分子轨道.....	95
§ 3.9 分子轨道理论的图示方法——生成轨道 (GO) 法.....	100
参考文献.....	107
第四章 共轭分子的结构与性能.....	108
§ 4.1 Hückel 分子轨道法 (HMO 法).....	108
§ 4.2 分子的对称性和群论的应用.....	120
§ 4.3 化学平衡和分子的反应性能.....	144
§ 4.4 微扰分子轨道理论.....	151

§ 4.5 分子轨道的图形理论·····	158
参考文献·····	158
第五章 分子轨道对称守恒原理·····	160
§ 5.1 周环反应·····	160
§ 5.2 分子轨道对称守恒原理·····	162
§ 5.3 分子轨道对称守恒原理的新发展·····	174
§ 5.4 键对称规律及其应用·····	178
参考文献·····	188
第六章 自洽场分子轨道法简介·····	189
§ 6.1 多电子体系(分子)的近似波函数——“轨道近似”·····	189
§ 6.2 多电子体系(分子)的能量表达式·····	190
§ 6.3 Hartree-Fock 自洽场方程·····	194
§ 6.4 LCAO-MO 的自洽场方程——Roothaan 方程·····	197
§ 6.5 单组态(单行列式波函数)自洽场方法的局限性——相关能·····	202
§ 6.6 自洽场分子轨道理论的从头算法与半经验法间的关系·····	203
参考文献·····	211
第七章 价键法简介及其与分子轨道法对比·····	212
§ 7.1 氢分子(价键法)·····	212
§ 7.2 氢分子(LCAO-MO 法)·····	220
§ 7.3 价键法与分子轨道法的初步对比·····	223
§ 7.4 多原子分子——VB 法与 MO 法对比·····	225
参考文献·····	228
第八章 配位场理论·····	229
§ 8.1 自由原子的结构·····	229
§ 8.2 有关群论和量子力学的补充知识·····	240
§ 8.3 谱项能量的计算·····	251
§ 8.4 晶体场理论·····	259
§ 8.5 配位场理论·····	289
参考文献·····	303
附录 I Laplace 算符的变换·····	304
附录 II 几种点群的特征标表·····	307

第一章 量子力学基础知识

量子化学就是应用量子力学的基本原理及方法去研究和解决化学问题的学科。因此对于初学者,有必要学一点量子力学的基础知识。

这一章给出了学习量子化学所必需的量子力学基础知识。鉴于本书读者对于高等数学大多不很熟悉,在有的地方我们不追求数学的严格性,甚至略去数学证明。有兴趣的同志可参考章末所列的文献。对于已有量子力学基础的读者,完全可以不读本章。

§ 1.1 Schrödinger 方程及其来源

在经典力学中,讨论体系性质的出发点是牛顿的运动方程(或后来从它发展成的其它形式,例如 Lagrange 形式、Hamilton 形式)。由于微观粒子的运动不服从经典力学规律,而服从量子力学的规律,即 Schrödinger 方程(或其它表述形式,如矩阵力学等),因此,这里首先简单地回顾一下 Schrödinger 方程及其来源。

20 世纪初,人们通过对光本性的研究,知道光既具有波动性又具有微粒性,且表示波动性的波长 λ 与表示微粒性的动量 p 之间存在下列关系:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1)$$

式中 h 为 Planck 常数。

到 20 世纪二十年代,对于微观粒子本性的进一步研究,例如原子的线状光谱,已无法用经典物理学来解释了。1923—1924 年,De Broglie 提出了微观粒子也具有波粒二象性的观点,并预言微观粒子的波长 λ 也符合关系式(1.1),即

1111100

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.2)$$

m 为微粒的质量, v 为微粒的速度. 不久 (1927—1928), 电子衍射实验就证实了这个关系. 几乎与此同时, Schrödinger 在 de Broglie 的启发下, 提出了量子力学的基本方程, 即 Schrödinger 方程¹⁾. 下面以一个在 x 轴上运动 (一维运动) 的粒子为例, 来说明 Schrödinger 方程的来源.

由于处于定态 (能量固定的状态) 的粒子, 只有在有限空间运动, 其波性与驻波有相似之处, 在考虑其波动规律时可以从驻波的关系开始. 一个在 x 轴上传播的简谐驻波的方程是

$$\psi(x) = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.3)$$

$\psi(x)$ 是在坐标 x 处的波的振幅, A 是最大振幅. 在 (1.3) 式中求 $\psi(x)$ 对 x 的二阶导数, 可得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) \quad (1.4)$$

把联系波长与动量的关系式 (1.2) 代入上式, 得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi(x) = 0 \quad (1.5)$$

对于一个粒子, 其动能 T 与总能量 E 及势能 V 之间有关系

$$E = T + V$$

或

$$T = E - V$$

因有动能

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (p \text{ 为动量 } mv)$$

故

$$m^2 v^2 = p^2 = 2m(E - V) \quad (1.6)$$

将 (1.6) 式代入 (1.5) 式, 得

1) 关于量子力学的发展过程, 可参阅 Schrödinger 1927 年的四次讲演的中译本, 文献[1].

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m(E-V)}{h^2}\psi(x) = 0 \quad (1.7)$$

也可写成

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

这就是粒子“一维运动的 Schrödinger 方程”¹⁾

推广到在三维空间中运动的粒子, Schrödinger 方程的形式为

$$-\frac{h^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. 或者, 上式可简写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1.8)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 称为 Laplace 算符.

在 Schrödinger 方程中, ψ 称为粒子的波函数. 它的物理意义可以从与光的对比看出. 光子的密度(单位体积中光子的数目)与光波(电磁波)的振幅 ψ 的绝对值平方 $|\psi|^2$ 成正比. 因此, 对于微粒波 $|\psi|^2$ 应正比于微粒的密度. 进一步的考虑, 可以认为对于每一个粒子的 $|\psi|^2$ 与粒子的几率密度(即在单位体积中粒子出现的几率)成正比, 且 $|\psi|^2 d\tau$ 为体积元 $d\tau$ 内粒子出现的几率. 这种解释是和电子衍射实验结果一致的.

由于 $|\psi|^2$ 表示粒子的几率密度, 因此 ψ 必须符合某些条件的限制, 主要有:

- (1) ψ 必须是单值的(即对于一组 x, y, z 值, ψ 只能有一个值).
- (2) ψ 必须是有限的和连续的. 在某些有限点函数值及导数

1) 在量子力学中, 势能函数 $V(x)$ 的形式与经典物理学相同. 例如, 两个点电荷 e_1 和 e_2 相距 x , 则相互作用的势能是 $V(x) = k \frac{e_1 e_2}{x} (k=1)$.

可以为无穷大,但要保证 ψ 必须是平方可积的。即对变量的整个区域积分 $\int \psi^* \psi d\tau$ 为有限值。

以上限制条件是对 ψ 的统计解释的必然要求。如果 ψ 不服从(1),则在同一点,可能有两个以上的几率密度的数值,显然是不合理的;如果 ψ 不服从(2),则 $|\psi|^2$ 就失去了几率密度的意义,因为在整个空间粒子出现的几率为1(当 $\int \psi^* \psi d\tau$ 为定值时,可通过下面讲的归一化办法使积分值为1)。由于波函数 ψ 要服从这些限制条件,因而在Schrödinger方程中 E (粒子的能量)值只能是一些分立的值 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ (这是对于束缚态的粒子而言的)¹⁾。这就得到能量量子化的必然结果。在以后讨论各类问题时体现出来。

对于多粒子体系,体系的波函数与每个粒子的坐标有关

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n)$$

其 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (1.9)$$

$m_1, m_2, \dots, m_n$ 为各粒子的质量。

这时, $|\psi|^2 d\tau$ 的形式为

$$|\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

它表示在 (x_1, y_1, z_1) 处的体积元 $d\tau_1$ 内找到第一个粒子,同时在 (x_2, y_2, z_2) 处的体积元 $d\tau_2$ 内找到第二个粒子, ... 在 (x_n, y_n, z_n) 处的体积元 $d\tau_n$ 内找到第 n 个粒子的几率。

§ 1.2 Schrödinger 方程的算符形式

前面已经给出一个粒子在一维空间运动的 Schrödinger 方程 (1.7)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

上面方程中左边[]中的部分,通常以算符 $\hat{H}$ 表示,字母上的符号

1) 一般说来,对于一个给定的体系,本征能量值可以是一组分立值,也可以是一组组成一个连续区间的值,或者兼有两种情况。而这里所说的是束缚态的情况。

“ $\wedge$ ”是算符的记号。这样，一个粒子的一维运动的 Schrödinger 方程可简写为

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.10)$$

$\hat{H}$ 称为 Hamilton 算符(或能量算符)。

下面，我们讨论算符的一般定义和它的运算。

1. 算符

(1) 算符的定义及示例

一个算符是一个演算符号，它作用到一个函数上，使得它变成另一个函数。例如，开平方这个演算以算符 $\sqrt{\quad}$ 表示，当 $\sqrt{\quad}$ 这个算符作用到函数 $x^2 + a$ 时，我们得到一个新函数 $\sqrt{x^2 + a}$ 。下面列出几个常见的算符及其作用到函数 $x^2 + a$ 上的结果。

演 算	算 符	对 $x^2 + a$ 的作用结果
乘以常数 c	c	$cx^2 + ca$
取其平方	$(\quad)^2$	$x^4 + 2ax^2 + a^2$
对 x 求导数	$\frac{d}{dx}$	$2x$
对 x 求积分	$\int(\quad)dx$	$\frac{1}{3}x^3 + ax + c$
加以 x	$x +$	$x^2 + x + a$

因此，算符的作用可以表示为

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{新函数})$$

我们若以 $\hat{A}$ 表示算符， $U(x)$ 表示原来的函数， $V(x)$ 表示 $\hat{A}$ 作用于函数 $U(x)$ 后所得新函数，则以上演算关系可表示为

$$\hat{A}U(x) = V(x) \quad (1.11)$$

(2) 算符的运算法则

(a) 算符相等 如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ ，对任意函数 U 都有

$$\hat{A}U = \hat{B}U \quad (1.12)$$

则称算符 $\hat{A}$ 和算符 $\hat{B}$ 相等，记为 $\hat{A} = \hat{B}$ 。

(b) 算符加法 如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别作用到任意函数 U 上然后再加和，其结果与另一算符 $\hat{C}$ 作用到 U 上的结果相等，

即有

$$\hat{A}U + \hat{B}U = \hat{C}U \quad (1.13)$$

则称算符 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 之和, 记为 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$.

例如, 若 $\hat{A} = k$ (常数), $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}U + \hat{B}U = kU + \frac{d}{dx}U = \left(k + \frac{d}{dx}\right)U$$

于是

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} = \left(k + \frac{d}{dx}\right)$$

(c) 算符乘法 如果算符 $\hat{B}$ 作用到任意函数 U 上得结果 $\hat{B}U$, 紧接着再用算符 $\hat{A}$ 作用到这个结果上, 得出另一个新的结果 $\hat{A}(\hat{B}U)$, 若能找到另一算符 $\hat{C}$, 使得 $\hat{C}U = \hat{A}(\hat{B}U)$, 则称算符 $\hat{C}$ 为 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的积, 记为

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (1.14)$$

例如, 设 $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}(\hat{B}U) = x\left(\frac{d}{dx}U\right) = x\frac{dU}{dx}$$

这样

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} = x\frac{d}{dx}$$

一般说来, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. 这很容易在上例中得到验证

$$\hat{B}(\hat{A}U) = \frac{d}{dx}(xU) = U + x\frac{dU}{dx}$$

显然

$$\hat{A}(\hat{B}U) \neq \hat{B}(\hat{A}U) \quad (\text{对于任意 } U)$$

但是, 有的算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$, 却能满足关系

$$\hat{A}\hat{B}U = \hat{B}\hat{A}U \quad (\text{对于任意 } U) \quad (1.15)$$

此时, 则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易, 亦即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. 关于可对易算符的例子, 以后会碰到, 这里不再细述.

(d) 线性算符 满足下列条件的算符称为“线性算符”

$$\hat{A}(c_1U_1 + c_2U_2) = c_1\hat{A}U_1 + c_2\hat{A}U_2 \quad (1.16)$$

式中 c_1 和 c_2 为常数, U_1 和 U_2 为任意函数. 例如, $\frac{d}{dx}$ 是线性算符, 因有

$$\frac{d}{dx}(c_1 U_1 + c_2 U_2) = c_1 \frac{d}{dx} U_1 + c_2 \frac{d}{dx} U_2$$

而“开平方”算符 $\sqrt{\quad}$ 是非线性算符, 因有

$$\sqrt{c_1 U_1 + c_2 U_2} \neq c_1 \sqrt{U_1} + c_2 \sqrt{U_2}$$

含有一个变量 x 的 n 阶线性微分方程, 具有以下形式:

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \cdots + A_0(x)y = g(x) \quad (1.17)$$

式中 $A_n(x), \cdots, A_0(x)$ 是 x 的函数, y 是 x 的函数, $y^{(n)}$ 是 $y(x)$ 对 x 的 n 阶导数.

若 $g(x) = 0$, 则 (1.17) 式称为齐次线性微分方程. 一个粒子的一维 Schrödinger 方程是一个二阶齐次线性微分方程, 对比 (1.7) 式和 (1.17) 式, 得出

$$A_2(x) = 1$$

$$A_1(x) = 0$$

$$A_0(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)$$

但是, 线性微分方程具有以下性质: 若 $y_1(x), y_2(x)$ 同时是某个线性微分方程的解, 则 $c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$ 也是这个微分方程的解. 其中 c_1 和 c_2 是任意常数. 所以, 若 $\phi_1(x)$ 是 (1.7) 式的解, $\phi_2(x)$ 是 (1.7) 式对应同一个 E 值的另一个解, 那么, $c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)$ 也是 (1.7) 式对应于这个 E 值的解.

用符号 $\hat{D}^n$ 表示 $\frac{d^n}{dx^n}$, 则 (1.17) 式可改写为

$$[A_n(x)\hat{D}^n + A_{n-1}(x)\hat{D}^{n-1} + \cdots + A_0(x)]y(x) = g(x) \quad (1.18)$$

可以验证, [] 中的算符是线性算符. 而 Schrödinger 方程 [(1.7) 式] 是线性微分方程的一个特例, 故算符 $\hat{H}$ 也是线性算符. 以后我们会看到, 量子力学中的算符都是线性算符^[2].

2. 本征函数和本征值

一般说来,算符 $\hat{A}$ 作用于一个函数 U 后,得到一个新函数 V . 但在特殊情况下,即对于某些特殊的函数(相对于某个演算的算符来说),算符 $\hat{A}$ 作用于 U 所得的新函数 V 等于一个常数 a 乘以原来的函数 U , 即

$$\hat{A}U = aU \quad (1.19)$$

式中 a 为常数. 例如

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

这里, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $U = e^{2x}$. 算符 $\hat{A}$ 作用到 U 上以后,得出的函数 $V = 2e^{2x} = 2U$. 我们称 (1.19) 式为本征方程,称 U 为算符 $\hat{A}$ 的本征函数,而 a 为这个本征函数的本征值.

对于本征函数 U 作些限制条件,能够影响本征值所能采取的值. 例如,若限制 $U(x)$ 在区间 $-\pi \leq x \leq \pi$ 是单值、连续和有限的函数,而且 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, 则本征函数的形式是 e^{kx} (k 可以是实数或复数), 因为

$$\frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx} \quad (k = \text{实数或复数})$$

但若进一步要求 $U(x = \pi) = U(x = -\pi)$, 则本征函数为 e^{imx} , m 为整数,即本征值 $k = im$.

从上面的讨论中可以清楚地看出, Schrödinger 方程 (1.10) 是本征方程,波函数 ψ 就是本征函数,能量 E 就是本征值.

当属于一个能量本征值 E 只有一个本征函数 ψ 时,我们称波函数 ψ 是非简并的. 当属于一个能量本征值 E 时,则有 n 个独立的波函数 $\{\psi_i\}$, 我们称这组波函数 $\{\psi_i\}$ 是 n 重简并的. 因此,求解 Schrödinger 方程就是一个求 $\hat{H}$ 算符的本征函数及本征值的问题.

下面来讨论两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 有共同本征函数的条件. 我们可以证明,若两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易,则它们可以有一组共同的本

征函数集合;反之,若算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 有一组共同的本征函数集合,则 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易。

先来证明第一个结论,即当 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 时则存在 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 算符的共同本征函数集合 $\{\phi_i\}$ 。我们这里只证明 $\hat{B}$ 的本征值是非简并的情况,我们有

$$\hat{B}\phi_i = t_i\phi_i \quad (\text{每一个 } t_i \text{ 只对应一个 } \phi_i)$$

$$\hat{A}(\hat{B}\phi_i) = \hat{A}t_i\phi_i$$

因为根据已知条件 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 所以

$$\hat{B}(\hat{A}\phi_i) = \hat{A}(\hat{B}\phi_i) = \hat{A}t_i\phi_i = t_i\hat{A}\phi_i$$

因此 $\hat{A}\phi_i$ 也是算符 $\hat{B}$ 的对应本征值为 t_i 的本征函数。故可令

$$\hat{A}\phi_i = c\phi_i \quad (\text{即 } \hat{A}\phi_i \text{ 只是 } \phi_i \text{ 的 } c \text{ 倍, } c \text{ 为常数})$$

从上式可以看出, ϕ_i 也是算符 $\hat{A}$ 对应本征值为 c 的本征函数。所以, $\{\phi_i\}$ 为 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 算符的共同本征函数集合。

再来证明后一个结论,即有 $\{\phi_i\}$ 为 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 算符的共同本征函数集合,则 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可对易。根据已知条件有

$$\hat{A}\phi_i = s_i\phi_i, \quad \hat{B}\phi_i = t_i\phi_i$$

$\{\phi_i\}$ 是一完全集合。因此任一函数 f , 可展开为 ϕ_i 线性组合, 即 $f = \sum c_i\phi_i$ 。则有

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f &= \hat{A}(\hat{B}f) - \hat{B}(\hat{A}f) \\ &= \hat{A}(\hat{B}\sum c_i\phi_i) - \hat{B}(\hat{A}\sum c_i\phi_i) \\ &= \hat{A}\sum c_i\hat{B}\phi_i - \hat{B}\sum c_i\hat{A}\phi_i \\ &= \hat{A}\sum c_it_i\phi_i - \hat{B}\sum c_is_i\phi_i \\ &= \sum c_it_i\hat{A}\phi_i - \sum c_is_i\hat{B}\phi_i \\ &= \sum c_it_is_i\phi_i - \sum c_is_it_i\phi_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

因此, $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$, 即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是可对易的。

§ 1.3 算符和物理量

1. 从算符计算物理量的原则

Schrödinger 方程是具有波动性的微粒的运动方程。波函数 ψ 的统计意义已在前面说明了。根据这种解释, 可以把在原子中运动的电子在各处的 $|\psi|^2$ 求出, 然后按照其值的大小画出电子云密

度图.这种画法提供了一种直观图象,即运动速度很快的电子在空间形成云状电荷分布,此电荷在任一点的密度与 $|\psi|^2$ 成正比,在 $|\psi|^2$ 的值最大的地方云电荷的密度最大,找到电子的机会最多.

此外,从 Schrödinger 方程的解 ψ 出发,还可以求出体系在这个态时的物理量^[2]. 在量子力学中每一物理量和一个算符相对应,即该物理量的值相当于将算符作用于波函数 ψ 的结果. 显然,存在两种不同的情况. 一种情况是,算符 $\hat{A}$ 作用于 ψ , 得到一个常数 a 乘 ψ

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1.20)$$

亦即 ψ 是 $\hat{A}$ 的本征态, 这时本征值 a 就是测量得到的与 $\hat{A}$ 对应的某物理量的恒定值. 这类物理量常归为具有 A 类性质的物理量,如原子体系的能量和角动量等. 另一种情况是

$$\hat{B}\psi = \phi \quad (\phi \neq \psi) \quad (1.21)$$

即 $\hat{B}$ 作用于 ψ 后得到了另一个新的函数 ϕ , 表明 ψ 不是 $\hat{B}$ 的本征态. 这时, 测量算符 $\hat{B}$ 所对应的物理量得不到恒定值, 而只能求得平均值. 量子力学给出平均值的计算公式

$$\bar{B} = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau \quad (\psi^* \text{ 为 } \psi \text{ 的共轭函数}) \quad (1.22)$$

这后一类物理量归为 B 类, 如原子中电子与核的平均距离 $\bar{r}$

$$\bar{r} = \int \psi^* r \psi d\tau \quad (1.23)$$

2. 算符的写法

以上介绍了知道波函数 ψ 后 (ψ 表示体系的一个定态), 如何原则上求得体系在 ψ 态中的各物理量 $A_1, A_2, \dots, A_n; B_1, B_2, \dots, B_m$ 的数值. 在具体进行计算时, 则需要知道每一物理量和算符的具体对应关系.

我们还是从一个粒子一维运动的情况开始具体介绍怎样写出物理量 F 所对应的算符 $\hat{F}$.

已经知道一个粒子的一维 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

式中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (1.24)$$

$\hat{H}$ 算符是与体系的总能量对应的, 而体系的总能量又是动能和势能的加和. 所以, 也可以把算符 $\hat{H}$ 看做是动能算符(记为 $\hat{T}$) 和势能算符(记为 $\hat{V}$) 的加和. 即 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, 把它同(1.24)式对比, 得出

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \hat{V} = V(x)$$

又因动能 T 和动量 p 之间存在一定的关系

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m} \quad (1.25)$$

下标 x 表示一个沿 x 轴运动的粒子的有关量. 把(1.25)式与算符 $\hat{T}$ 比较, 得出动量 p_x 的算符为

$$\hat{p}_x = \sqrt{2m\hat{T}_x} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx} \quad (1.26)$$

照此, 可推广到一个粒子在三维空间的情况

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.27)$$

另一方面, 势能函数 $V(x)$ 的算符为

$$\hat{V} = V(x) \quad (1.28)$$

因此, 在势能算符中坐标 x 的算符就是 x 本身. 例如, $\hat{x} = x$, $\hat{x}^2 = x^2$, 等等.

根据经典物理学的知识, 粒子的任何物理性质, 总是可以表示成动量 p 及坐标 q 的函数. 因此, 物理量 $F = f(p_q, q)$ (这里 q 代表空间坐标的全体, 而 p_q 代表每个空间坐标所对应的动量) 的算符 $\hat{F}$ 为

$$\hat{F} = f(\hat{p}_q, \hat{q}) = f\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right) \quad (1.29)$$

所以, 一般说来, 对于在三维空间运动的 n 个粒子的体系, 有势能算符

$$\hat{V}(q) = V(q) \quad (q = x_1 y_1 z_1, \dots, x_n y_n z_n)$$

而体系的任何物理量 F , 总是 $3n$ 个坐标 q 及 $3n$ 个动量 p_q 的函数, 即

$$F = F(q, p_q) \quad (1.30)$$

而与 F 相应的算符为

$$\hat{F} = F(\hat{q}, \hat{p}_q) \quad (1.31)$$

即把动量算符 $\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ 代替 p_q , 而以 $\hat{q}$ 代替 q 到原来的函数 F 中去。

进一步的讨论表明, 物理量 F 所对应的算符都是 Hermite 的。所谓 Hermite 算符是指满足关系

$$\int U^* \hat{A} V d\tau = \int (\hat{A} U)^* V d\tau \quad (\text{其中 } U \text{ 和 } V \text{ 是任意函数})$$

的算符 $\hat{A}$ 。量子力学之所以要求算符是 Hermite 的, 是因为从物理上考虑, 相应于物理量算符 $\hat{A}$ 的本征值必须是实数。容易证明, Hermite 算符的本征值一定是实数。

若 $\hat{A}$ 为 Hermite 算符, 且本征值为 a , 即

$$\hat{A} V = a V$$

对于等式两边取共轭

$$\hat{A}^* V^* = a^* V^*$$

于是

$$\int V^* (\hat{A} V) d\tau = a \int V^* V d\tau$$

并有

$$\int V (\hat{A}^* V^*) d\tau = a^* \int V V^* d\tau$$

但 $\hat{A}$ 是 Hermite 的, 故有

$$\int V^* \hat{A} V d\tau = \int V (\hat{A} V)^* d\tau$$

于是

$$a \int V^* V d\tau = a^* \int V V^* d\tau$$

$$a = a^*$$

即 a 为实数。

3. 两类物理量 A 及 B 和算符 $\hat{A}$ 及 $\hat{B}$

前面已述及物理量分为 A 和 B 两类。现在来讨论这两类物理量所对应的算符的性质。

假若体系的 Schrödinger 方程 (1.10) 已经解出, ϕ_n 为对应于 E_n 的本征态. 既然 A 类物理量每次实验观测都有确定值 a , 那么与 A 对应的算符 $\hat{A}$ 作用于 ϕ_n 时, 必有

$$\hat{A}\phi_n = a\phi_n$$

同时考虑到 ϕ_n 是 $\hat{H}$ 的本征函数, 即

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

这就是说, 算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{H}$ 有共同的本征函数. 根据 §1.2 中所讨论的对易性是算符具有共同本征函数的条件, 得知只有物理量 A 相应的算符 $\hat{A}$ 与能量算符 $\hat{H}$ 对易时, 物理量 A 才在态 ϕ_n 中有确定的值.

至于 B 类物理量, 则对态 ϕ_n 的每次测量不能得到确定值, 但通过一系列测量却能得到一个确定的平均值. 这样, 与 B 类物理量对应的算符 $\hat{B}$ 作用到态函数 ϕ_n 上, 不会得出某个固定的常数 b 乘以态函数 ϕ_n , 而是得到另一个函数 ϕ , 即

$$\hat{B}\phi_n = \phi$$

那么, 怎样求得物理量 B 的值呢? 我们规定了求 B 的平均值的方法, 即

$$\bar{B} = \int \phi^* \hat{B} \phi d\tau \quad (1.32)$$

这个规定是从一般实验中如何求得平均值的方法启发而来的. 例如, 我们对一个体系进行 N 次测量, 测量物理量 F 的数值分别为 $f_1, f_2, \dots, f_N$. 则 F 的平均值为

$$\bar{F} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i}{N} \quad (1.33)$$

实际上, 有很多次测量的数值是相同的. 例如, 测得值为某个 f 的次数为 n_f , 则平均值

$$\bar{F} = \frac{\sum_f n_f f}{N}$$

进一步可改写为