

高等学校教学参考书

# 原子轨道与分子轨道

王国雄 编

高等教育出版社

## 内 容 提 要

本书着重介绍量子化学中原子轨道与分子轨道的理论,从原子和分子中电子行为来分析、阐明化合物的性质和某些化学反应的规律性。全书共六章,前三章为量子力学的基本原理,后三章是介绍多电子原子、双原子分子(包括一般的多原子线型分子)和多原子分子的理论、方法和应用。

本书可供综合大学、高等师范院校化学、物理化学、生物化学等专业的高年级学生、研究生和教师参考。也可作选修课的教材。本书对其他各类高等院校中有关专业的师生也可参考。

高等学校教学参考书  
**原子轨道与分子轨道**  
王 国 雄 编

\*

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
北京印刷一厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 15.875 字数 370,000

1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷

印数 00,001—3,800

书号 13010·01150 定价 3.25 元

# 目 录

<b>第一章 预备知识</b> .....	1
§ 1.1. 经典力学的哈密顿函数.....	1
§ 1.2. 算符的运算规则.....	9
§ 1.3. 本征(值)方程.....	13
§ 1.4. 球谐函数.....	23
<b>第二章 量子力学基本知识</b> .....	40
§ 2.1. 量子力学建立的实验基础.....	40
§ 2.2. 量子力学的基本假设.....	44
§ 2.3. 单个粒子在箱中运动的薛定谔方程解.....	52
§ 2.4. 氢原子的能级和波函数.....	59
§ 2.5. 电子的角动量.....	76
<b>第三章 近似方法</b> .....	88
§ 3.1. 变分原理.....	88
§ 3.2. 氢原子的变分法处理.....	94
§ 3.3. 能量本征值下界的计算方法.....	100
§ 3.4. 微扰理论.....	106
§ 3.5. 微扰法求氢原子的基态.....	117
<b>第四章 多电子原子</b> .....	120
§ 4.1. 电子的自旋.....	120
§ 4.2. 中心力场近似和 Pauli 不相容原理.....	124
§ 4.3. 角动量的偶合.....	134
§ 4.4. 组态, 谱项, 多重态.....	144
§ 4.5. Hartree-Fock 自洽场方法和周期系.....	180
<b>第五章 双原子分子</b> .....	195
§ 5.1. Born-Oppenheimer 近似和原子单位.....	195
§ 5.2. $H_2^+$ 的单电子波函数精确解和分子轨道近似.....	200
§ 5.3. $H_2$ 分子的各种波函数形式和价键理论.....	218

§ 5.4. 双原子分子的电子谱项	241
§ 5.5. 同核双原子分子和异核双原子分子	249
<b>第六章 多原子分子</b>	<b>264</b>
§ 6.1. 多原子分子的对称性和群论初步	264
(i) 分子的对称性和点群	267
(ii) 点群的表示	279
(iii) 不可约表示和特征标	286
(iv) 投影算符	294
(v) 直积	297
§ 6.2. 定域轨道和杂化	304
§ 6.3. $\pi$ 电子近似理论	321
(i) Hückel 分子轨道法(HMO)	321
(ii) PMO 方法	346
(iii) Pariser-Parr-Pople 方法	361
§ 6.4. EHMO 和自洽场分子轨道理论	365
(i) EHMO 方法	365
(ii) Hartree-Fock-Roothaan 方程	369
(iii) CNDO, INDO, NDDO 方法	381
(iv) 从头计算方法(ab initio)	402
(v) FSGO 方法	414
(vi) MINDO 方法	417
(vii) $X\alpha$ -SW 方法	424
§ 6.5. 分子轨道对称守恒原理	440
(i) 相关图	440
(ii) 前线轨道	446
(iii) Möbius 型过渡态	449
(iv) 同面异面规则	451
(v) 反应位能面	454
<b>附录 I: <math>\frac{1}{r_{ij}}</math> 对球谐函数的展开式证明</b>	<b>459</b>
<b>附录 II: 属于连续本征值的本征函数的归一化(Dirac 函数)</b>	<b>462</b>
<b>附录 III: 矩阵的基本知识</b>	<b>466</b>
<b>附录 IV:</b>	<b>469</b>

(一) 某些物理常数值.....	469
(二) 一些常见点群的特征标表.....	469
<b>附录 V 分子中的电子谱项.....</b>	<b>487</b>
<b>参考书目.....</b>	<b>490</b>
<b>索引.....</b>	<b>492</b>

# 第一章 预备知识

## § 1.1. 经典力学的哈密顿函数

经典力学研究质点的运动是依靠牛顿第二定律。对于 $N$ 个粒子体系,如果用直角坐标系来描述它的空间位置时,牛顿第二定律可写成

$$\begin{aligned} F_{x_i} &= m_i \ddot{x}_i, \\ F_{y_i} &= m_i \ddot{y}_i, \\ F_{z_i} &= m_i \ddot{z}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (1-1)$$

其中 $F_{x_i}, F_{y_i}, F_{z_i}$ 是作用于第 $i$ 个粒子上的力在 $x, y, z$ 各方向上的分量; $m_i$ 为第 $i$ 个粒子的质量; $\ddot{x}_i, \ddot{y}_i, \ddot{z}_i$ 各为第 $i$ 个粒子在 $x, y, z$ 方向上的加速度,即

$$\begin{aligned} \ddot{x}_i &= \frac{d\dot{x}_i}{dt} = \frac{d^2x_i}{dt^2}, \\ \ddot{y}_i &= \frac{d\dot{y}_i}{dt} = \frac{d^2y_i}{dt^2}, \\ \ddot{z}_i &= \frac{d\dot{z}_i}{dt} = \frac{d^2z_i}{dt^2}, \end{aligned} \quad (1-2)$$

$\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ 各为第 $i$ 个粒子在 $x, y, z$ 方向上的速度。原则上,从(1-1)中的 $3N$ 个方程结合初始条件可以得出以粒子的坐标和速度为变量的解来描述体系在任何时刻的运动状态。

施加在粒子上的作用力是由于粒子处在一定的势场中所引起的。在各种势场的作用下粒子会有各种的位能 $V$ 。如果这种位能的数值只与粒子的坐标有关而与时间无关,粒子体系就称为保守体系。如处在重力场中或静电场中的粒子体系就是保守体系。位能随时间而变的体系则是非保守体系。如处在电磁场的粒子体系

就是非保守体系。在化学问题中保守体系比较重要，因此以下着重讨论保守体系。判别保守体系的另一种依据是保守体系的总能量  $E$  (即动能  $T$  和位能  $V$  之和) 必须是守恒的。

先看看动能  $T$  和位能  $V$  的定义。在保守体系中，作用力是位能的负梯度，(在非保守体系中，用势函数代替位能) 即

$$F_{x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}, F_{y_i} = -\frac{\partial V}{\partial y_i}, F_{z_i} = -\frac{\partial V}{\partial z_i}, \quad (1-3)$$

其中  $V = V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ 。在直角坐标系中粒子的动能定义为

$$T_i = \frac{1}{2} m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2), \quad (1-4)$$

$N$  个粒子体系的总动能  $T$  就等于  $T = \sum_{i=1}^N T_i$ 。现在简单地用单个粒子在一维空间运动的情况来证明保守体系的总能量守恒性质。假设使粒子从空间位置  $x_1$  运动到  $x_2$  时所作的功为  $W$ ，则

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F dx = - \int_{x_1}^{x_2} \frac{dV}{dx} dx = V_1 - V_2,$$

而从牛顿第二定律则有

$$\begin{aligned} W &= \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} m \ddot{x} dx = \int_{x_1}^{x_2} m \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dt} \right) dx = \int_{x_1}^{x_2} m \frac{dx}{dt} d \left( \frac{dx}{dt} \right) \\ &= \int_{x_1}^{x_2} m \dot{x} d\dot{x} = \int_{x_1}^{x_2} d \left( \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \right) = \frac{1}{2} m \dot{x}_2^2 - \frac{1}{2} m \dot{x}_1^2 = T_2 - T_1, \end{aligned}$$

将两种结果比较，得出

$$V_1 - V_2 = T_2 - T_1,$$

$$T_1 + V_1 = T_2 + V_2 = E,$$

这说明粒子在运动前后总能量不变。

牛顿定律还可以改换成另一种微分形式。已知体系动能只是粒子速度的函数，故粒子速度又可表示为动能的微商，即

$$\begin{aligned}\dot{x}_i &= \frac{1}{m_i} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}, \\ \dot{y}_i &= \frac{1}{m_i} \frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i}, \\ \dot{z}_i &= \frac{1}{m_i} \frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i},\end{aligned}\tag{1-5}$$

再根据(1-3)的公式,可将(1-1)的牛顿第二定律改写成

$$-\frac{\partial V}{\partial x_i} = m_i \frac{d\dot{x}_i}{dt} = m_i \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{m_i} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}$$

或

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0,$$

同样有

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial y_i} = 0,\tag{1-6}$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial z_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

但是这种以动能函数和位能函数来表示的运动方程只能适用于直角坐标系。由于位能函数具体形式的多样化,有许多问题采用其他的非直角坐标系来处理时往往要简便得多。例如粒子处在中心力场中,它的位能只和粒子与力场中心之间的距离大小有关,而与方向无关,这时利用球极坐标来解运动方程就要简单得多。为此要把(1-6)的运动方程推广到任何坐标系时,必须假设出一种新的能量函数,这就是 Lagrange 函数,它定义为

$$L = T - V,\tag{1-7}$$

由于动能只是速度的函数,位能只是坐标的函数,故(1-6)也可改写成

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial y_i} &= 0,\end{aligned}\tag{1-8}$$



$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{z}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial z_i} = 0,$$

当利用广义坐标  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$  来表示  $N$  粒子体系的坐标变量时, 利用下面直角坐标与其他坐标的具体变换关系,

$$\begin{aligned} x_i &= x_i(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}), \\ y_i &= y_i(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}), \\ z_i &= z_i(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (1-9)$$

Lagrange 函数也可以写成下列的函数形式

$$\begin{aligned} L &= L(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dots, \dot{q}_{3N}), \\ &= T(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dots, \dot{q}_{3N}) - V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}), \end{aligned} \quad (1-10)$$

应用微商公式可以证明(1-8)的运动方程可写成如下形式<sup>①</sup>,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1-11)$$

$q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$  可以是各粒子的直角坐标, 也可以是各粒子的球极坐标, 甚至也可以划分成整个体系的质心坐标和各粒子之间的相对坐标等等, 当然, 不论在那一种坐标系中, 坐标之间应该是互相独立无关的。

Lagrange 函数本身不代表某一个有确切物理意义的量, 如果把广义坐标和广义速度换成广义坐标和广义动量来作为描述运动状态的变量, 可以得出哈密顿(Hamilton)函数的运动方程, 而哈密顿函数本身则代表了体系的总能量。广义动量  $p_i$  的定义是

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1-12)$$

在直角坐标系中广义动量就还原成常见的动量形式,

$$p_{x_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i,$$

① 详细的证明过程可参阅附录中参考书目 7。

同样有

$$p_{y_i} = m_i \dot{y}_i,$$

$$p_{z_i} = m_i \dot{z}_i.$$

在其他坐标系中, 广义动量则采取其他的形式。由于 Lagrange 函数是广义坐标  $q_i$  和广义速度  $\dot{q}_i$  的函数, 故 Lagrange 的全微分形式为

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

而由 Lagrange 运动方程(1-11)已知有

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i,$$

故

$$dL = \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i), \quad (1-13)$$

当我们定义了哈密顿函数  $H$  为

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L, \quad (1-14)$$

则哈密顿函数的全微分形式可写成

$$\begin{aligned} dH &= \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) - \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i) \\ &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i), \end{aligned} \quad (1-15)$$

由此可见哈密顿函数实质上已成为以  $p_i$ ,  $q_i$  为变量的函数, 而根据偏微商定义则有

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (1-16)$$

这就是哈密顿运动方程。由于是从二阶微分方程降为一阶微分方程, 故方程的数目比 Lagrange 运动方程的数目多了一倍。已知动能  $T$  是  $\dot{x}_i^2, \dot{y}_i^2, \dot{z}_i^2$  等的齐次函数, 而从(1-9)中可得出  $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$  等是  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}$  的齐次线性函数, 故  $T$  也是广义速度平方的齐

次函数,其中包括广义速度之间的交叉项,

$$T = \sum_k^{3N} \sum_j^{3N} a_{kj} \dot{q}_k \dot{q}_j, \quad (1-17)$$

其中  $a_{kj}$  可以是广义坐标的函数,但不是广义速度的函数。如果位能还只是广义坐标的函数,则

$$\begin{aligned} \sum_i^{3N} p_i \cdot \dot{q}_i &= \sum_i^{3N} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = \sum_i^{3N} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = \sum_i^{3N} \left( \sum_j^{3N} a_{ij} \dot{q}_j + \right. \\ &\quad \left. + \sum_k^{3N} a_{ki} \dot{q}_k \right) \dot{q}_i, \\ &= \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + \sum_k^{3N} \sum_i^{3N} a_{ki} \dot{q}_k \dot{q}_i = T + T = 2T, \end{aligned}$$

$$\therefore H = \sum_i^{3N} p_i \dot{q}_i - L = 2T - (T - V) = T + V = E. \quad (1-18)$$

由此可见哈密顿函数代表着体系的总能量。要列出量子力学的运动方程往往要从经典力学的哈密顿函数入手,因此熟悉哈密顿函数是很必要的。

例题: 设有两个质点,各自质量为  $m_1$  和  $m_2$ ,它们以位能函数  $V(r)$  互相吸引而运动着,试求其运动方程。

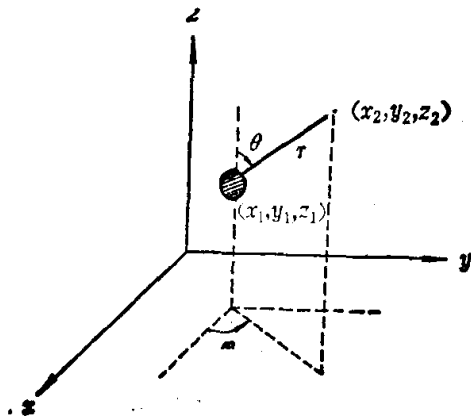


图 1.1. 两质点坐标图。

在统一的直角坐标系中,若第一个质点的坐标为  $x_1, y_1, z_1$ , 第

二个质点的坐标为  $x_2, y_2, z_2$ , 则此两质点体系的哈密顿函数为

$$H = T + V(r) \\ = \frac{m_1}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) + V(r). \quad (1-19)$$

由于  $r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$ , 故以直角坐标为变量代入位能函数时, 将在解运动方程过程中增加复杂性。为此可用两质点体系质心的直角坐标  $x, y, z$  和第二个质点相对于第一个质点为原点的球极坐标  $r, \theta, \varphi$  来代替原来的坐标, 就可使求解问题简化。

按照杠杆原理, 质心的坐标和两质点的坐标关系如下:

$$\begin{aligned} m_1 x_1 + m_2 x_2 &= (m_1 + m_2)x, \\ m_1 y_1 + m_2 y_2 &= (m_1 + m_2)y, \\ m_1 z_1 + m_2 z_2 &= (m_1 + m_2)z. \end{aligned} \quad (1-20)$$

另外, 球极坐标和两质点的坐标关系如下:

$$\begin{aligned} x_2 - x_1 &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y_2 - y_1 &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z_2 - z_1 &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (1-21)$$

利用(1-20)和(1-21)可解出下列关系式:

$$\begin{aligned} x_1 &= x - \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \sin \theta \cos \varphi, \\ y_1 &= y - \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \sin \theta \sin \varphi, \\ z_1 &= z - \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \cos \theta, \\ x_2 &= x + \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \sin \theta \cos \varphi, \\ y_2 &= y + \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \sin \theta \sin \varphi, \end{aligned} \quad (1-22)$$

$$z_2 = z + \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \cos \theta.$$

把(1-22)对时间进行一次微商再代入(1-19), 并令  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu$ ,

就得到

$$H = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) + V(r), \quad (1-23)$$

由于上述哈密顿函数中的变量是速度而不是动量, 故根据  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$  的定义可求出  $p_i$  与  $\dot{q}_i$  之间的具体关系再代入(1-23)。已知

$$L = T - V = \frac{(m_1 + m_2)}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) + V(r)$$

$$\therefore p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = (m_1 + m_2)\dot{x}, \quad p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r},$$

$$p_y = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = (m_1 + m_2)\dot{y}, \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta},$$

$$p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = (m_1 + m_2)\dot{z}, \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}.$$

将上述  $p_i$  与  $\dot{q}_i$  的关系式再代入(1-23)中就得到

$$H = \frac{1}{2(m_1 + m_2)}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2\mu} \left( p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + V(r), \quad (1-24)$$

根据(1-16)中的  $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$  和  $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$  可得到下列方程:

$$\dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y} = 0, \quad \dot{p}_z = -\frac{\partial H}{\partial z} = 0, \quad (1-25)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_r &= \frac{1}{\mu} \left( \frac{p_\theta^2}{r^3} + \frac{p_\varphi^2}{r^3 \sin^2 \theta} \right) - \frac{\partial V}{\partial r}, \\ \dot{p}_\theta &= \frac{1}{\mu} \frac{p_\varphi^2 \cos \theta}{r^2 \sin^3 \theta}, \\ \dot{p}_\varphi &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1-26)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m_1 + m_2}, \quad \dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{m_1 + m_2}, \quad \dot{z} = \frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z}{m_1 + m_2}, \\ \dot{r} &= \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{\mu}, \quad \dot{\theta} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{\mu r^2}, \quad \dot{\varphi} = \frac{\partial H}{\partial p_\varphi} = \frac{p_\varphi}{\mu r^2 \sin^2 \theta}, \end{aligned} \right\} \quad (1-27)$$

从这些结果中可看出体系的质心作匀速运动，因为(1-25)指出各方向上的动量(或速度)不发生变化。而(1-26)则表明质点为 $\mu$ 的质点在位能为 $V(r)$ 的作用下绕着一个固定中心点(相当于第一个质点的空间位置)运动。它在 $xy$ 平面上的投影是为匀速的转动(因为 $\dot{p}_\varphi=0$ )。(1-27)实质上和前面的动量定义是一致的。由此可见，采用适当的坐标系可以把复杂的运动分解成一些简单的相互独立的运动。

## § 1.2. 算符的运算规则

量子力学区别于经典力学之一就是量子力学的力学量是用算符来表示。算符是对某函数作一种运算或操作的符号，它写在所要作用的函数的左边近邻。例如某算符作用于函数 $f(x)$ 上使之成为一级微商 $f'(x)$ ，则此算符即为 $\frac{d}{dx}$ ，作用方式即写成 $\frac{d}{dx}f(x) = f'(x)$ 。 $xf(x)$ 中的 $x$ 也可看作算符，甚至于 $3f(x)$ 中的 $3$ 也可当作算符，还有开根号 $\sqrt{\quad}$ 也是一种算符。

算符的运算遵循以下一些规则。

两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 分别作用于任意函数时所得的结果都相同，即

$$\hat{F}f(x) = \hat{G}f(x), \quad (1-28)$$

$f(x)$ 为任意函数,则可认为两个算符相等,即

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

如果 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 只对于一个或某几个函数作用时才得到相同的结果,则不能认为 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 相等。例如算符 $\frac{d}{dx}$ 和 $\frac{d^2}{dx^2}$ 对函数 $e^x$ 都得到相同的结果,但此两算符并不相等。

两个算符相加再作用于函数等于各个算符分别作用于该函数后再相加。

$$(\hat{F} + \hat{G})f(x) = \hat{F}f(x) + \hat{G}f(x). \quad (1-29)$$

也就是说,算符的相加符合分配律。

两个算符的相乘再作用于函数上符合结合律,即

$$\hat{F}\hat{G}f(x) = \hat{F}[\hat{G}f(x)]. \quad (1-30)$$

必须注意到两个算符的乘积和算符的前后次序有关,一般说来

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}. \quad (1-31)$$

例如 $\hat{F} = \frac{d}{dx}$ ,  $\hat{G} = x$ , 则

$$\hat{F}\hat{G}f(x) = \frac{d}{dx}xf(x) = f(x) + xf'(x),$$

$$\hat{G}\hat{F}f(x) = x\frac{d}{dx}f(x) = xf'(x),$$

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

因为 $f(x)$ 为任意函数,显然有

$$[\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}] = 1,$$

即

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}.$$

凡是满足此不等式的两个算符称为不可对易的,或者说 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 不对易。在某些情况下,例如 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 各为 $x$ 或 $y$ (或各为 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ , 其

中  $x$  和  $y$  为互独立的变量), 这时

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F} \quad (1-32)$$

就可说  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  是可对易的, 或者说  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  对易。应该注意到当算符  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  对易, 而  $\hat{G}$  又与  $\hat{H}$  对易, 不能就认为  $\hat{F}$  必与  $\hat{H}$  对易。例如  $\hat{F} = \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\hat{G} = \frac{\partial}{\partial y}$ ,  $\hat{H} = x$  时,  $\hat{F}$  就与  $\hat{H}$  不对易。

两个算符的对易关系通常用对易式  $[\hat{F}, \hat{G}]$  来表示, 它的定义如下

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \quad (1-33)$$

因此当  $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$  时表示  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  对易, 反之, 当  $[\hat{F}, \hat{G}] \neq 0$ , 则  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  不对易。

一个算符连续  $n$  次作用于某一函数上时, 常以此算符的  $n$  次方表示。例如算符  $\hat{F} = \frac{d}{dx}$

$$\hat{F}^2 f(x) = \left(\frac{d}{dx}\right)^2 f(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} f(x)\right) = \frac{d^2}{dx^2} f(x)$$

$$\therefore \hat{F}^2 = \frac{d^2}{dx^2} \quad (1-34)$$

算符又可分为线性算符和非线性算符, 符合下述定义的算符就称为线性算符,

$$\hat{F}[f(x) + g(x)] = \hat{F}f(x) + \hat{F}g(x) \quad (1-35)$$

$$\hat{F}[cf(x)] = c\hat{F}f(x) \quad (1-36)$$

其中  $f(x)$ ,  $g(x)$  为两个任意函数,  $c$  为常数。根据上式可鉴别出  $x$ ,  $\frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d^2}{dx^2}$  等等是线性算符, 而包含像开根号  $\sqrt{\quad}$  或取平方  $(\quad)^2$  等的算符则是非线性算符。表示物理量的算符要求一定是线性算符。以后将看到这是状态叠加原理的必然结果。

表示物理量的算符除了必须是线性的以外, 还必须具有厄米



性质。厄米算符的定义是

$$\int f^* \hat{F} g d\tau = \int g (\hat{F} f)^* d\tau. \quad (1-37)$$

其中  $f, g$  是符合下述条件的两个任意函数, 即函数是单值, 连续和有限的边界条件。星号 \* 表示若函数是复数时所取的共轭复数, 也就是将原函数  $f$  中所包含的全部虚数  $i (= \sqrt{-1})$  都换成  $-i$ , 就得出  $f^*$ , 例如  $f = a + bi$  时, 则  $f^* = a - bi$ ; 当  $f = e^{i\alpha}$  时, 则  $f^* = e^{-i\alpha}$ 。算符  $\hat{F}$  也常表现为复数形式, 故也有共轭之分。当函数为实函数时, 则其共轭函数就等于它自身, 即  $f = f^*$ 。

表示物理量的算符必须是厄米算符, 这是为了保证由此计算出来的物理量数值必是实数所要求的, 下一节将证明这一点。以下我们考察一些常见的算符是否是厄米的。

例如  $\frac{d}{dx}$  虽然是线性算符, 但不是厄米算符,  $i \frac{d}{dx}$  才是厄米算符。

我们用相应的一维变量的函数  $f(x)$  和  $g(x)$  来证明。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{d}{dx} g(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) dg(x) \\ &= f^*(x) g(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) df^*(x) \\ &= f^*(x) g(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{df^*(x)}{dx} dx, \end{aligned}$$

上式进行分部积分的结果, 因为  $f(x)$  和  $g(x)$  一般在无限远时都为零, 故前一项消去, 而算符  $\frac{d}{dx}$  不含虚数, 故  $\frac{d}{dx} = \left(\frac{d}{dx}\right)^*$ , 上面结果

即为

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{d}{dx} g(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \left[ \frac{d}{dx} f(x) \right]^* dx. \quad (1-38)$$

由于等式右边出现负号, 故  $\frac{d}{dx}$  是不具有厄米性质的算符。当将算