

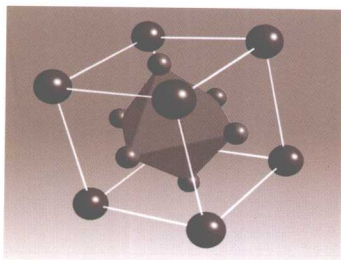
W

东北师范大学文库

DONGBEI SHIFAN DAXUE WENKU

本书系东北师范大学图书出版基金项目

基 础 量 子 化 学

JICHU LIANGZI
HUAXUE

©王荣顺等 编著



东北师范大学出版社

NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

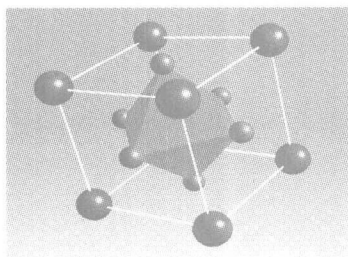


东北师范大学文库

DONGBEI SHIFAN DAXUE WENKU

本书系东北师范大学图书出版基金项目

基 础 量 子 化 学



◎王荣顺等 编著



东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

- ☐主 编：王荣顺
☐副主编：苏忠民 张景萍
☐编 者：潘秀梅 仇永清 颜力楷

图书在版编目 (CIP) 数据

基础量子化学/王荣顺等 编著. —长春：东北师范大学出版社，2006. 11
ISBN 7 - 5602 - 4588 - 9

I. 基... II. 王... III. 量子化学 IV. 0641. 12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 116485 号

- ☐责任编辑：曲春波 ☐封面设计：李冰彬
☐责任校对：历杏梅 ☐责任印制：张允豪

东北师范大学出版社出版发行
长春市人民大街 5268 号 (130024)

销售热线：0431—5687213

传真：0431—5691969

网址：<http://www.nenup.com>

电子函件：sdcbbs@mail.jl.cn

东北师范大学出版社激光照排中心制版

长春百花彩印有限公司印装

长春市经济开发区甲二路 (130031)

2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷

幅面尺寸：148mm×210mm 印张：11.75 字数：300 千

印数：0 01—800 册

ISBN 7 - 5602 - 4588 - 9/O · 118 定价：23.00 元

前 言

本书是为化学专业高年级学生和研究生学习量子化学而编写的教学参考书,也可作为广大教师和科技工作者学习量子化学的参考书。

由于本书主要是为化学专业高年级学生和研究生学习量子化学而作,所以强调了基础性,即着重阐述了量子化学的基本原理和方法,使学生具有较扎实的理论基础。由于量子化学中用到了较多的数学和物理概念,有些内容又抽象,所以本书着重讲述具体模型和概念的物理意义及其实质。在推演过程中注意循序渐进,避免大的跨度,使读者便于学习。

全书共十章,可分为四部分。第一部分是量子力学基础及其简单应用,包括第一章量子力学基础和第二章简单体系 Schrödinger(薛定谔)方程的解。第二部分是一些必要的数学准备,包括散在各章的一些数学知识,如第三章中的 Laguerre(拉盖尔)函数和 Legendre(勒让德)函数等,以及第六章群论基础。第三部分是量子化学的基本内容,包括第三章氢原子和类氢离子,第四章角动量理论和电子自旋,第五章多体问题和近似方法,第七章配位场理论。第四部分是量子化学计算方法,分别介绍了量子化学半经验计算方法,量子化学 *ab initio* 计算方法和密度泛函理论,包括第八章量子化学半经验计算方法,第九章量子化学 *ab initio* 计算方法和第十章密度泛函理论。

参加本书编写工作的有王荣顺和潘秀梅(第1—7章),苏忠民、仇永清和颜力楷(第8—9章),张景萍(第10章)。

由于作者的水平所限,时间仓促,书中的错误和不足之处,在所难免,恳请读者批评指正。

作者

2006年8月

目 录

第一章 量子力学基础	1
§ 1.1 Schrödinger 方程	1
§ 1.2 算 符	5
§ 1.3 状态叠加原理	20
§ 1.4 力学量的平均值和差方平均值	22
§ 1.5 不同力学量同时有确定值的条件	25
§ 1.6 量子力学的基本假定	26
第二章 简单体系 Schrödinger 方程的解	28
§ 2.1 一维势箱中的粒子	28
§ 2.2 自由粒子	35
§ 2.3 谐振子	40
第三章 氢原子和类氢离子	56
§ 3.1 Legendre 函数和联属 Legendre 函数	56
§ 3.2 Laguerre 多项式和联属 Laguerre 函数	74
§ 3.3 氢原子和类氢离子	75
第四章 角动量理论和电子自旋	100
§ 4.1 向 量	100

§ 4.2	轨道角动量算符的表达式和对易关系	104
§ 4.3	$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值和本征函数	111
§ 4.4	角动量的阶梯算符	116
§ 4.5	电子自旋	122
§ 4.6	电子自旋的阶梯算符	126
§ 4.7	Pauli 原理	129
第五章	多体问题和近似方法	137
§ 5.1	全同性原理	138
§ 5.2	定态微扰理论	141
§ 5.3	变分法	160
§ 5.4	氦原子基态的变分处理	169
第六章	群论基础	178
§ 6.1	群的基本概念	178
§ 6.2	点 群	192
§ 6.3	群的表示	214
§ 6.4	群论和量子力学	237
第七章	配位场理论	257
§ 7.1	晶体场理论	257
§ 7.2	分子轨道理论	279
第八章	量子化学半经验计算方法	286
§ 8.1	半经验计算方法理论基础	286
§ 8.2	半经验计算方法的应用	305
第九章	量子化学 ab initio 计算方法	313
§ 9.1	分子轨道理论	313
§ 9.2	ab initio 方法	317
§ 9.3	GTF 基组	319
§ 9.4	ab initio 计算的应用	324

第十章 密度泛函理论	334
§ 10.1 前 言	334
§ 10.2 历史回顾	335
§ 10.3 定域密度方法	342
§ 10.4 梯度校正方法	344
§ 10.5 杂化方法	347
§ 10.6 性能比较	348
§ 10.7 计算中的具体问题	350
§ 10.8 DFT 方法与其他计算方法的比较	353
§ 10.9 DFT 应用实例	355
 参考文献	 357
 附录 I 常用物理常数.....	 358
附录 II 一些重要的积分公式.....	358
附录 III 化学上重要对称群的特征标表.....	359

第一章 量子力学基础

§ 1.1 Schrödinger 方程

一、量子力学的历史回顾

19 世纪末的三大发现(电子、X 射线和天然放射性)充分证明了原子和分子是由带电质点组成的。这些带电的质点在原子中是怎样分布的?也即原子的具体图像是什么样?从 1909 年起 Rutherford(卢瑟福)、Geiger(盖革)和 Mersden(马斯登)进行了一系列的实验,发现了 α 粒子的散射现象。在 α 粒子散射实验的基础上,Rutherford 于 1911 年提出了原子的有核模型,认为:原子的中央有一个带正电的核,电子绕核运动;核的体积很小,直径为 $10^{-13} \text{ cm} \sim 10^{-12} \text{ cm}$,是原子的直径(10^{-8} cm)的万分之一;核带的正电荷与核外电子的总负电荷相等;由于电子质量很小,因此原子的质量几乎全部集中在核上。可见原子核有两个明显的特点:一小两重。核子间是借一种短程力而结合在一起的。关于原子核结构的细节可以留给物理学家去阐述。

从化学的角度,我们所关心的原子结构问题是核外电子的运动规律,因为它决定了原子的性质。具体地说,原子结构就是电子运动的状态,电子所具有的能量,以及核外电子的排布。

我们知道,宏观物体的行为是用经典力学的牛顿定律描述的,而原子等微观粒子的行为则是用量子力学的定律来描述的。这两方面的正确性

都是以它们的解与实验相符合为根据的。

量子理论的发展大致可分为两个阶段。第一阶段是旧量子论(1900—1923),第二阶段是量子力学(1924年至今)。旧量子论是量子力学的前驱,它是自19世纪末以来,在大量的事实与经典物理学理论产生了不可克服的矛盾的基础上提出来的。其中最著名的实验是黑体辐射、光电效应和原子的线光谱。为了解释这些实验事实,在微观粒子的运动中引进了一个崭新的不连续性概念,即量子化的概念。第一次提出这个概念的是1900年 Planck(普朗克)在解释黑体辐射实验事实时引进来的,提出了振子能量的变化是量子化的;1905年 Einstein(爱因斯坦)在解释光电效应的实验事实时,提出了光子能量的变化是量子化的;1913年 bohr(玻尔)在解释原子线光谱的实验事实时,提出了原子“定态”的假设,得到原子能量的变化是量子化的。

1923年 de Broglie(德布罗意)将相对论观念和 Planck 以及 Einstein 的观念联系起来。相对论将质量与能量相联系,得到 $E=mc^2$;而 Planck 和 Einstein 又将能量和频率相联系,即 $E=h\nu$ 。两者结合起来就给出了质量与频率间的关系,即

$$mc^2 = h\nu$$

$$\because \nu = \frac{c}{\lambda}, \therefore mc^2 = \frac{hc}{\lambda}, \text{故 } \lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p}。$$

这就是说,任何质量为 m 的物质,也和光一样具有波动性,其波长也应和光类似,为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.1 - 1)$$

这就是有名的 de Broglie 关于物质波(或称德布罗意波)的假设。

1927年 Davisson(戴维森)和 Germer(革末)的电子衍射实验有力地证明了 de Broglie 假设。1932年 Stern(斯登)用氢和氦分子做实验,也观测到了同样的衍射效应,这就证实了粒子的波动性并非电子所特有,其他一切微观粒子(如原子、分子、质子、中子、 α 粒子等)也都有类似的波动性,因此波粒二象性是一切物质所具有的普遍属性,这就是量子力学的实验基础。

电子既然具有波动性,它的行为就必然可以用一种波动方程来描述,这就是1926年 Schrödinger 提出的并以他的名字命名的波动方程,它是量子力学的基本方程。

1927年 Heitler(海特勒)和 London(伦敦)利用这个方程讨论了两个氢原子之间形成 H_2 分子的化学键的本质,获得了很大成功。当今,用量子力学方法来讨论化学键问题,已形成了一门专门的学科——量子化学。

二、Schrödinger 方程

在经典力学中,粒子的运动受牛顿第二定律支配: $F = m \frac{d^2 x}{dt^2}$ 。我们只要知道粒子的最初坐标(即在 t_0 时刻粒子在 x_0 处时以及粒子最初的速度),即在 t_0 时刻粒子的速度为 v_0 ,那么我们就能够严格地预见粒子未来的运动。

但是,1927年 Heisenberg(海森堡)发现了测不准原理,它告诉我们微观粒子的位置和速度不能被同时精确测定。因此,经典力学的方法是不能描述微观粒子的运动状态的。

电子具有波动性,像光波、声波、弦振动等一样,它的行为必然可以用一种波动方程来描述。这种波动方程是1926年由 Schrödinger 提出的。他考虑到物质波的波长具有量子化的特点,而在经典物理学中,波长具有量子化特点的只有驻波。所以,专门研究波动理论的 Schrödinger 很自然地由驻波的运动方程出发来建立电子波的运动方程。

一维(x)谐驻波振幅的一般表示式是

$$\psi(x,t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + k \right) \sin 2\pi \nu t \quad (1.1-2)$$

其中 ψ 是振幅, A 是最大振幅, k 是常数。将上式微分两次即得

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + k \right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\pi \nu t \quad (1.1-3)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + k \right) \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \sin 2\pi \nu t$$

$$\dots = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \dots \quad (1.1-4)$$

将 de Broglie 关系式 $\lambda = \frac{h}{p}$ 代入 (1.1 - 4) 式中共得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 P^2}{h^2} \psi \quad (1.1 - 5)$$

由于总能量 E 是势能 V 和动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 之和, 即

$$E = \frac{P^2}{2m} + V, \therefore P^2 = 2m(E - V) \quad (1.1 - 6)$$

将 (1.1 - 6) 式代入 (1.1 - 5) 式中, 得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \text{或} \quad (1.1 - 7)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (1.1 - 8)$$

这就是质量为 m 的粒子, 一维运动的定态 Schrödinger 方程。在三维空间中方程是

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1.1 - 9)$$

其中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.1 - 10)$$

ψ 表示电子波的振幅, 称为波函数。应当注意, 不要对定态这个概念发生误解, 不能理解为处于定态的粒子是静止的, 定态是指 $|\psi|^2$ (几率密度) 值不随时间而改变。

Schrödinger 方程建立后不久, 同年 Born (玻恩) 对波函数 ψ 作了正确的统计解释, Born 提出 $|\psi|^2 d\tau$ 是在体积元 $d\tau$ 中发现电子的概率, 而 $|\psi|^2$ 则是在各处找到电子的几率密度。这就把 ψ 与电子的某种物理学上可观察的性质联系起来了。Born 的统计解释是与电子的波动性和 Heisenberg 的测不准原理相一致的。其中 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, 当 ψ 是复数时, ψ^* 是 ψ 的共轭复数 (或复共轭)。两者的关系只是在复数中的虚部相差一个符号, 例如, 若 $\psi = a + bi$, 则 $\psi^* = a - bi$; 若 $\psi = e^{xi}$, 则 $\psi^* = e^{-xi}$ 。

从 Born 的统计解释出发, ψ 作为物理上合理的可接受函数, 必须满足以下限制条件:

① 它必须是一个单值函数,即在空间一点 (x, y, z) 只能有一个值。

② 归一化条件,即在空间各处找到电子的总几率必须为 1,则

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.1 - 11)$$

§ 1.2 算 符

一、算 符

因为每一个物理性质,如能量、坐标、动量等都对应于一个量子力学算符,所以从算符的角度,我们将可以得到更一般的量子力学理论。

1. 算符的基本性质

(1) 定义

① 算符

设某一种运算 $\hat{F}$ 把函数 u 变成成为函数 v ,用符号表示为

$$\hat{F}u = v \quad (1.2 - 1)$$

则表示这种运算的符号 $\hat{F}$ 就称为算符。可见算符是一种运算符号,通过这种运算可将一个函数变成另一个与之对应的函数。例如, $\frac{du}{dx} = v$, $\frac{d}{dx}$ 就是算符,它表示对一个函数进行导数运算(对 x 求导); $xu = v$, x 也是算符,它对 u 的作用是与 u 相乘。设 3 是一个算符,表示对某函数乘以 3,则 $\hat{3}(x^2 + 3e^x) = 3x^2 + 9e^x$, $\sqrt{u} = v$, $\sqrt{\quad}$ 也是算符,它表示对某一个函数取平方根。

② 线性算符

设 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是两个任意函数,如果某算符 $\hat{A}$ 满足:

$$\hat{A}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \hat{A} u_1 + c_2 \hat{A} u_2 \quad (1.2 - 2)$$

其中 c_1 和 c_2 为任意常数,则称 $\hat{A}$ 为线性算符,即两个任意函数的任意线

性组合,经算符作用后,仍然得到两个函数的线性组合,则该算符叫线性算符。

例如, x , $\frac{d}{dx}$ 都是线性算符;而开平方的算符 $\sqrt{\quad}$ 、取对数的算符 $\log$ 都不是线性算符。

$$\because \sqrt{c_1 u_1 + c_2 u_2} \neq c_1 \sqrt{u_1} + c_2 \sqrt{u_2}$$

③ 厄米算符

我们知道,函数 ψ 的共轭复函数 ψ^* 就是把 ψ 中的 i 改为 $-i$ 。算符 $\hat{A}$ 也有它的复数共轭算符 $\hat{A}^*$, $\hat{A}^*$ 就是把 $\hat{A}$ 中的 i 改为 $-i$ 。

如果线性算符 $\hat{A}$ 满足

$$\int u_1^*(x) \hat{A} u_2(x) dx = \int u_2(x) \hat{A}^* u_1^*(x) dx \quad (1.2-3)$$

其中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是任意两个平方可积的函数,积分遍于自变量的全部区间,则称 $\hat{A}$ 是厄米算符。

例如,对坐标算符 x ,它是实变量,所以 $x^* = x$,则

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} u_1^*(x) x u_2(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2(x) x u_1^*(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2(x) x^* u_1^*(x) dx \end{aligned} \quad (1.2-3)$$

故坐标变量 x 是厄米算符。

又如动量算符 $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 我们有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \hat{P}_x u_2 dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x} dx \quad (\text{用分部积分法可得}) \\ &= -i\hbar u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx \end{aligned}$$

因为 u_1 和 u_2 都是平方可积的函数,故 $u_1(\pm\infty) = 0$; $u_2(\pm\infty) = 0$,从而得

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \hat{P}_x u_2 dx &= 0 + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) u_1^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* u_1^* \cdot dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \hat{P}_x^* u_1^* dx
\end{aligned}$$

(1.2 - 4)

故动量算符 $\hat{P}_x$ 是厄米算符。

再看微分算符 $\frac{d}{dx}$, 我们有

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{du_2}{dx} dx &= u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{du_1^*}{dx} dx \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(\frac{d}{dx} \right)^* u_1^* dx
\end{aligned}$$

(1.2 - 5)

因为 $\frac{d}{dx} = \left(\frac{d}{dx} \right)^*$ 是实的, 故前面的负号去不掉。所以微分算符 $\frac{d}{dx}$ 是线性算符, 但不是厄米的。由此可见, $\hat{P}_x$ 中的虚数 i 对这个算符是厄米算符有着决定性的意义。

(2) 算符的代数运算规则

① 算符的相等

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$, 分别作用于任一函数 u , 所得的新函数相等, 即

$$\hat{A}u(x) = \hat{B}u(x) \quad (1.2 - 6)$$

则说明算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 相等, 表示为 $\hat{A} = \hat{B}$ 。

② 算符的相加

如果算符 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 和 $\hat{C}$ 满足

$$\hat{C}u(x) = \hat{A}u(x) + \hat{B}u(x) \quad (1.2 - 7)$$

其中 $u(x)$ 为任意函数, 即如果算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别作用于任一函数 u , 所得到的两个新函数等于另一个算符 $\hat{C}$ 作用于 u 的结果, 则说算符 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 之和, 表示为 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

两个算符之和的定义, 自然可以推广到多个算符之和的情形, 而且显然算符的加法满足结合律和交换律。

③ 算符的相乘

如果算符 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 和 $\hat{C}$ 满足

$$\hat{C}u(x) = \hat{A}(\hat{B}u(x)) \quad (1.2-8)$$

其中 $u(x)$ 是任意函数, 即如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 先后作用于任一函数 u , 所得的结果与另一个算符 $\hat{C}$ 作用于 u 的结果相等, 则说算符 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 之积, 表示为

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (1.2-9)$$

算符 $\hat{C}$ 作为算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 之积应理解为一个算符, 它对任意一个函数 u 的作用包含着双重运算; 首先用 $\hat{B}$ 作用于 u , 得到一个新函数 $\hat{B}u$, 然后再用 $\hat{A}$ 作用于 $\hat{B}u$, 而得最后的结果 $\hat{A}(\hat{B}u)$ 。

算符服从乘法结合律和分配律

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \quad \text{和} \quad (1.2-10)$$

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

但必须注意两个算符的积与算符的前后次序有关, 一般来说, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, 即算符的乘法不满足交换律。

$$\text{例如: } \hat{P}_x x u(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(xu) = -i\hbar u - i\hbar x \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\text{而 } x\hat{P}_x u(x) = x\left(-i\hbar \frac{\partial u}{\partial x}\right) = -i\hbar x \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$(\hat{P}_x x - x\hat{P}_x)u = -i\hbar u, \therefore \hat{P}_x x - x\hat{P}_x = -i\hbar$$

因而按算符相等的定义,有 $\hat{P}_x x \neq x \hat{P}_x$ 。

算符代数与通常代数的主要差别是数服从乘法交换律,但算符则不一定。

④ 算符的平方

算符的平方定义为算符自身的乘积: $\hat{A}^2 = \hat{A} \hat{A}$ 。

例如,微分算符的平方为

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

$$\therefore \left(\frac{d}{dx}\right)^2 = \frac{d^2}{dx^2}$$

又如动量算符 $\hat{P}_x$ 的平方为

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = i^2 \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

根据两个算符相等的定义有 $\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 。

⑤ 算符的对易关系

两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可以组成乘积 $\hat{A} \hat{B}$,也可以组成乘积 $\hat{B} \hat{A}$ 。

这两个乘积之差称为算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子,并用符号 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 来表示,即

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} \quad (1.2-11)$$

若 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$,即 $\hat{A} \hat{B} \neq \hat{B} \hat{A}$,则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 不对易。例如, $[\hat{P}_x, x] = -i\hbar$,说明算符 $\hat{P}_x$ 和 x 是不对易的。

若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$,即 $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$,则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对易。

例如: $\hat{P}_x \hat{P}_y u(x, y) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} u(x, y)\right] = (-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} = (-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} u(x, y)\right] = \hat{P}_y \hat{P}_x u(x, y)$ 。按算符相等的定义,则有 $\hat{P}_x \hat{P}_y = \hat{P}_y \hat{P}_x$,故 $\hat{P}_x$ 和 $\hat{P}_y$ 是对易的。