

An abstract scientific illustration featuring a central bright light source from which numerous colorful rays (red, orange, yellow, green, blue, purple) radiate outwards. In the upper left, there are several interconnected, glowing, spherical molecular or atomic structures. The overall background is a dark blue gradient.

结构化学

张德聪 编著

华南理工大学出版社

215

0641
Z31

结构化学

张德聪 编著

华南理工大学出版社
·广州·

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/张德聪编著. —广州:华南理工大学出版社,
2000.3

ISBN 7-5623-1488-8

I. 结…

II. 张…

III. 结构化学

IV. O641

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510640)

责任编辑 张巧巧 胡 元

各地新华书店经销

广州市新明光印刷有限公司印装

*

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:13.75 字数:361千

印数:1~2 000册

定价:20.00元

第一章 量子力学的基本原理

§ 1-1 微观粒子运动的特征

在经典力学中,人们已经习惯了这样的观点,即认为实验能精确地测定体系中所有粒子在某时刻 t 的位置和速度,据此可以描述体系的状态。而且,一旦确定了初始状态,用牛顿定律和作用于体系上的力就能够描述以后任何时刻体系的状态。实验者能测量任何粒子在任何时刻的位置、速度、能量、动量等等一切数值,并完全可以把测量的结果与理论预测相比较。

在这里,无形之中就包含着下列的经典力学的基本假设:

(1) 除了测量仪器精密度的限制以外,经典体系的一个或多个动力学变数可以测量,其准确度不受任何限制;

(2) 能够同时准确测定的动力学变数的数目也不受任何限制;

(3) 由于速度的表达式是时间的连续函数,因而速度和动能可以连续地变化。也就是说,动力学变数的数值可以不受任何限制。

事实上,这些假定只适合于用普朗克常数来量度时显得十分巨大的那些宏观物体。而以光速数量级的速度运动着的微观粒子,其运动规律完全不同于我们日常所熟悉的、服从牛顿定律的宏观物体。微观粒子运动的突出特点是它们具有波粒二象性,其数值量子化并需用统计的观点去描述它们。

微观粒子运动特征的揭示,首先是由光的本性研究开始的。本世纪初普朗克(M. Planck)在深入分析黑体辐射实验结果的基础上,抛弃了一切物理量都是连续变化的传统观念,提出辐射能量量

子化的概念,指出辐射能 ϵ 只能采用一个最小单位 $h\nu$ 的整数倍来表示:

$$\epsilon = h\nu$$

式中 $n = 0, 1, 2, \dots$, ν 为辐射频率, $h = 6.626\ 076 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, 称为普朗克常数。

1905年,爱因斯坦为了解释光电效应,提出光子学说。他指出光是一束光子流。光子有一定的能量和动量,其大小由频率及波长决定:

(1) 辐射能量有一个最小的单位,称为“光量子”,光子的能量 E 和辐射频率 ν 成正比,即

$$E = h\nu$$

(2) 辐射强度决定于单位体积内光子的数目,即光子密度。

(3) 具有能量 E 的光子具有质量 m ,按照相对论的质能联系公式 $E = mc^2$,有

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2$$

因 $c = \lambda\nu$,故 $m = h\nu/(c \cdot \lambda\nu) = h/(c\lambda)$

$$m = 2.210/(\lambda \times 10^{34})(\text{kg})$$

例如波长等于 700 nm 的红光光子质量为 $3.157 \times 10^{-36} \text{ kg}$ 。

(4) 光子具有动量 p ,它等于质量 m 和速度 c 的乘积,即

$$p = mc = h/(c\lambda) \cdot c = h/\lambda$$

在爱因斯坦的光子学说启发下,法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)在 1923 年提出了微观粒子具有波粒二象性的观点。在 $p = mv$ 的式子中, m 为质量, v 为运动速度,由此得出微粒伴随的波长

$$\lambda = h/p = h/(mv)$$

由此式求出的波长称为德布罗意波长。德布罗意的假设在 1927 年由戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. S. Germer)通过电子束衍射实验所证实。后来发现质子、中子、原子和分子等都有衍射现象,而且都符合德布罗意关系式。德布罗意关于实物微粒具有波动性

的观点是微观世界的普遍现象。

在经典力学中,描述粒子状态的物理量如坐标和动量能够同时准确测定。下面我们来讨论这些经典力学的概念用于具有波动性的微观粒子时会有何限制。

设一束电子以一定的速度 v 沿 y 轴方向运动,狭缝的宽度为 Δx 。当电子束通过狭缝时,由于产生衍射而在距狭缝 l 处的感光片上产生衍射花纹,这个衍射花纹的强度分布和光波单缝衍射强度分布相同。图 1-1-1 所画的曲线就是衍射强度分布曲线。它表明,电子束经过狭缝 Δx 之后并不是全部落在中央,而是发生了衍射。曲线的不同数值是由于从狭缝不同部位传来的波发生互相叠加与互相抵消的结果。当两列波同相时,互相叠加得到更强的波;当两列波异相时,互相抵消,强度减弱。

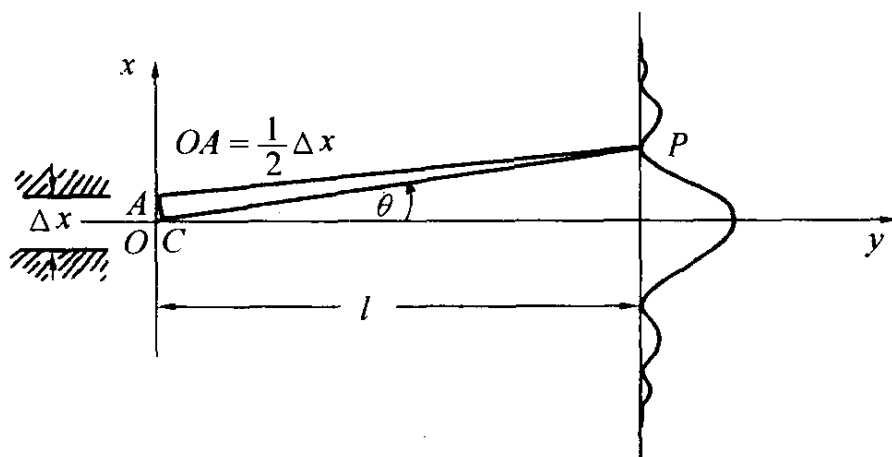


图 1-1-1 衍射强度分布曲线

在屏幕上显示的第一极小值 P 点是从狭缝顶端(A 点)发出到达该点的波比从狭缝中部(O 点)发出的波少走半个波长,这两列波刚好异相,互相抵消。因此,出现第一衍射极小值的条件是

$$\overline{OP} - \overline{AP} = \frac{1}{2}\lambda = \overline{OC}$$

由于 l 比 Δx 大得多,故认为 $\overline{CP} = \overline{AP}$, $\angle PAC$ 、 $\angle PCA$ 及 $\angle ACO$

均接近 90° , 这样, 出现第一极小值的角度 θ 便可由下式给出:

$$\sin\theta = \overline{OC}/\overline{AO} = \frac{1}{2}\lambda/\left(\frac{1}{2}\Delta x\right) = \lambda/\Delta x$$

电子经狭缝衍射后大部分落在 $\pm\theta$ 的范围内。狭缝越小则 θ 越大, 电子经狭缝后运动方向分散得越宽。电子在达到狭缝前有确定的动量 \mathbf{P} , 其分量 p_x, p_y, p_z 也是确定的。但电子坐标的位置是完全不确定的。当电子进入狭缝时, 其坐标可以确定在 Δx 范围内。但由于狭缝衍射, 电子可以在各个方向出现, 电子的动量在 x 方向的分量 p_x 变得不确定。 p_x 的不确定程度可用 Δp_x 来衡量:

$$\Delta p_x = p \sin\theta$$

即

$$\Delta p_x = p \frac{\lambda}{\Delta x}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = p\lambda$$

因 $\lambda = h/p$, 所以有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$

若将 x 方向改作 y, z 方向作类似的讨论, 可得到 y 和 z 方向的类似关系式:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h$$

这就是著名的测不准关系式。它表明具有波动性的粒子和经典质点有完全不同的特点, 即不能同时有确定的坐标和动量。它的某个坐标分量被确定得越准确, 则相应的动量分量就越不准确, 反之亦然。坐标不确定程度和动量不确定程度的乘积等于普朗克常数 h 。这就是经典力学概念应用到微观粒子时的限制。测不准关系用于宏观粒子时, 其位置坐标的不准确和动量的不准确不会起任何实际作用。例如粒子的质量为 $m = 10^{-11}$ kg 时, 假定测定它的重心位置准确到 $\Delta x = 10^{-8}$ m, 这时它的速度不准确量为:

$$\Delta v_x = \frac{h}{m \cdot \Delta x} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-11} \times 10^{-8}} = 6.6 \times 10^{-15} \text{ (m/s)}$$

这个不准确量的数值远远在测量精度范围之外,并不影响我们确定该粒子的速度,故此粒子仍然遵守经典力学的规律。

电子的质量 $m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 它和普朗克常数 h 同数量级, 这时速度的不准确量 Δv_x 就直接和位置的不准确量 Δx 相关了。 Δx 越小, Δv_x 就越大。例如电子绕原子核运动, 要求确定电子的坐标并准确到原子大小范围, 即 $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m}$, 这时速度的不准确量为

$$\Delta v_x = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} \approx 6.6 \times 10^6 \text{ (m/s)}$$

这说明速度不准确量几乎和速度本身相等, 这时经典力学的轨道运动本身已失去意义了。所以, 电子在原子内的运动不服从经典力学的规律。

§ 1-2 波函数——量子力学的第一个假设

在近代形式中, 量子力学类似于一个几何体系, 其中也提出某些公理或假定。量子力学的基本假设像几何学中的公理一样, 是不能被证明的。这些假设之所以成立, 不仅仅是由于它们能够预言和证实实验事实, 而且它们还普遍适用。

量子力学假设一: 对于一个微观体系, 它的任何一个状态都可以用一个坐标和时间的连续、单值、平方可积的函数 Ψ 来描述。 Ψ 是体系的状态函数, 它是所有粒子的坐标函数, 也是时间的函数。

$\Psi^* \Psi d\tau$ 是体系在某时刻 t 及在体积元 $d\tau$ 内出现的概率。 Ψ 是归一化的:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

式中是对坐标的全部变化区域进行积分。

这个假设将关于一个体系性质的所有信息都包含在一个 Ψ 函数内。这个波函数只是 N 个粒子的坐标和时间 t 的函数。如果波函数是显含时间变数的,它就称为与时间有关的波函数。如果一个体系的可观测性质不随时间变化,这个体系就被认为是处于一个定态之中,描述这种状态的 ψ 函数称为定态函数。可将这种波函数中与时间有关的部分分离出来。在假定中还给出了 Ψ 函数的物理解释。对于限制在一维坐标上运动的单粒子体系,这个具体化量 $\Psi^* \Psi dx$ 就等于在指定时间 t 内发现粒子处于 x 和 $x + dx$ 之间的概率。

在经典力学中,最普遍的方法是用坐标和动量的函数来表示经典状态。然而,在这里我们不可能同时得到准确的位置和动量,因此,这样的表述方式对量子力学是没有意义的。这就是说,描述量子力学的态的函数,要么只能是位置和时间的函数,要么只能是动量和时间的函数。这两种表述方式可以通过某种方式互相联系,但却不能同时用既含有动量又含有位置的函数进行描述。

为了使这些函数符合物理的真实性,它们必须符合某些限制条件。符合下列条件的函数我们称之为品优函数。

(1) 波函数是用来描述粒子运动的,因此, $\psi(x, y, z)$ 就必须是单值函数,这样才代表客观物体在空间某点的确定性质。如果它是多值函数,则至少有两个以上的值,这样就没有确定的意义。

(2) 由于 ψ 要适合一定的微分方程(波动方程),因此,它和它的导数不能不连续可微。

(3) ψ 一定是坐标的有限函数。这是因为,如果在任何一点 $|\psi(x, y, z)|^2$ 的值趋于无穷大,那就表示粒子只能在这一点出现,也就是粒子恒定地出现于这一点,在其它地点不能出现,这就

得到与概率波概念相矛盾的结论。所以, ψ 必须是有限的。

既然 $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ 与空间某点 (x, y, z) 发现粒子的概率成正比, 根据概率理论, 总概率应该等于 1, 即发现微粒在整个空间的概率应该等于 1, 就是

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$$

由于波函数只有相对的意义, 因此当 $\int |\psi|^2 d\tau \neq 1$ 时可以在 ψ 上乘上适当的系数 N (称为归一化常数), 使 $\Psi = N\psi$, 并满足下列关系式:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

N 按下式求出:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int \psi^* \psi d\tau}}$$

这样得到的 Ψ 称为归一化了的波函数。

【例】 已知一个在一维空间势箱内运动的质点, 其波函数为

$$\psi = A \sin(n\pi x/a) \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\psi = 0 \quad (\text{其它地方})$$

试求此波函数的归一化常数。

$$\text{【解】} \quad \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

ψ 一般是复数形式: $\psi = f + ig$, f 和 g 是坐标的实函数。 ψ 的共轭复数 ψ^* 定义为 $\psi^* = f - ig$ 。为了求 ψ^* , 只需在 ψ 出现 i 的

地方都用 $-i$ 代替即可。由于

$$\psi^* \psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 + g^2$$

因此 $\psi^* \psi$ 是实数,而且是正值。为了书写方便,有时也用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$ 。

§ 1-3 算符、量子力学假设之二

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的。

所谓算符就是一种运算符号,它可以使一个函数变成另一个函数。例如 $\frac{d}{dx}$ 就是一个算符,当将这个算符作用到 x^2 上时就得到 $\frac{d}{dx}(x^2) = 2x$ 。通常我们可用 $[\frac{d}{dx}]\mu(x) = \mu'(x)$ 来表示 $\frac{d}{dx}$ 对任意函数的作用,而 $\mu'(x)$ 就是 $\mu(x)$ 对 x 求导数的结果。

再来看算符 $[x]$,当将 $[x]$ 作用到 $\mu(x)$ 上时,可写成 $[x]\mu(x) = x\mu(x)$ 。同样,一个常数 $[C]$ 作用到 $\mu(x)$ 上时,可写成 $[C]\mu(x) = C\mu(x)$ 。上述的 $\frac{d}{dx}$ 称为对 x 的微分算符, x 称为乘上 x 的算符, C 称为乘上 C 的算符。除以上这些算符外,还有许多算符,如积分、乘方、开平方等等。

假设任意两个算符 α 和 β 分别作用在函数 μ 上,然后将结果相加,即 $\alpha\mu + \beta\mu$,通常可表示为 $(\alpha + \beta)\mu$ 。因此, $[\frac{d}{dx}]\mu(x) + x\mu(x)$ 即

$\frac{d}{dx}$ 和 x 分别作用在 $\mu(x)$ 上时它们的和可以写成 $[\frac{d}{dx} + x]\mu(x)$ 。

算符的运算次序是很重要的,如果我们先用 α 作用到 μ 上得到一个结果 $\alpha\mu$,然后再用 β 作用在上面,则最后结果可写为

$\beta(\alpha\mu)$ 。通常将连续作用表示为 $\beta\alpha\mu$, 这意味着先将 α 作用在 μ 上, 然后将 β 再作用在此结果上。例如, 若我们先用 x 作用在 $\mu(x)$ 上得到 $x\mu(x)$, 然后再用 $\frac{d}{dx}$ 作用上去, 最后的结果得

$\frac{d}{dx}x\mu(x)$; 如果我们首先将 $\frac{d}{dx}$ 作用在 $\mu(x)$ 上, 然后再将 x 作用

上去, 则最后可得 $x \frac{d}{dx}\mu(x)$, 因为

$$\frac{d}{dx}x\mu(x) = x \frac{d}{dx}\mu(x) + \mu(x)$$

因此

$$\frac{d}{dx}x\mu(x) \neq x \frac{d}{dx}\mu(x) \quad (\text{除非 } \mu(x) = 0)$$

将上述概念扩展到两个以上算符时就可将 $\gamma\beta\alpha\mu$ 写成 $\gamma[\beta(\alpha\mu)]$, $\delta\gamma\beta\alpha\mu$ 写成 $\delta\{\gamma[\beta(\alpha\mu)]\}$ 。如果是一个同样的算符连续作用几次, 则可写成指数的形式, 例如 $\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\alpha\mu$ 可写成 $\alpha\beta^2\alpha^2\beta\alpha\mu$ 。

如果 α 和 β 两个算符满足下式:

$$\alpha\mu = \beta\mu \quad (1-3-1)$$

(1-3-1)式若对任何 μ 都成立的话, 则 α 与 β 可定义为相等, 我们就可以表示为

$$\alpha = \beta$$

如果两个算符 α 和 β 都能作用在 $\mu(x)$ 上, 但 $\alpha\mu \neq \beta\mu$, 则 α 与 β 为不相等。若

$$\gamma\mu = \alpha\mu + \beta\mu$$

对于任何 μ 都成立, 则 γ 可定义为 α 与 β 之和, 即

$$\gamma = \alpha + \beta$$

如果 α 、 β 和 γ 对于任何 μ 都有

$$\gamma\mu = \alpha\beta\mu$$

则

$$\gamma = \alpha\beta$$

我们称 γ 为 α 和 β 的乘积, 但注意 γ 不是 $\beta\alpha$ 的乘积, 因为 $\beta\alpha \neq \alpha\beta$ 。

凡先后次序不能颠倒的算符, 称为不可对易算符。上述的微分算符 $[\frac{d}{dx}]$ 与 $[x]$ 是不可对易算符。如果对于 α 和 β 两个算符 $\alpha\beta = \beta\alpha$, 我们就称 α 和 β 为可对易算符。

$\alpha\beta - \beta\alpha$ 称为 α 与 β 算符的对易子。记作 $[\alpha, \beta]$ 。例如 $\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx}$ 是 $\frac{d}{dx}$ 与 x 的对易子, 可写成 $[\frac{d}{dx}, x]$ 。

因为
$$\frac{d}{dx}x\mu(x) = \left(x\frac{d}{dx} + 1\right)\mu(x)$$

对任何的 $\mu(x)$ 都可以满足, 因此有

$$\frac{d}{dx}x = x\frac{d}{dx} + 1$$

也就是

$$\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx} = 1$$

因此 $\frac{d}{dx}$ 和 x 的对易子是个单位算符。类似的方法可以求得 x 和

$\frac{d}{dx}$ 的对易子为 -1 。

在量子化学中常常用到线性算符。

一个算符 α 如果对任何函数 μ 和 ν 都有

$$\alpha(\mu + \nu) = \alpha\mu + \alpha\nu$$

并且对任何常数 C 有

$$\alpha C = C\alpha$$

则称此算符为线性算符。

在量子力学中除非特别指明, 一般都是线性算符。

在量子力学中经常遇到的一个微分算符叫做拉普拉斯算符。在笛卡儿坐标中它表示为:

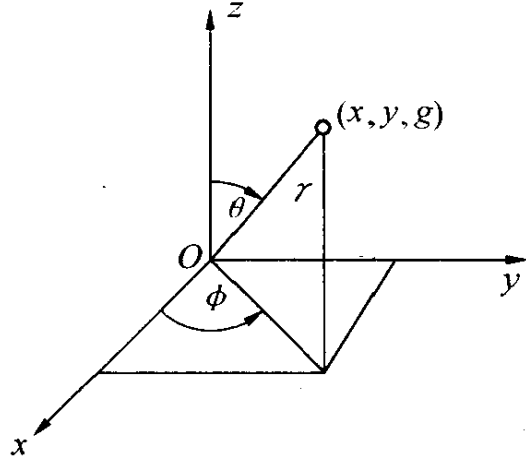
$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

它的球坐标表示式可由下面讨论得出。

由图 1-3-1 可见：

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ \theta = \arctan \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{1/2} \\ \phi = \arctan \left(\frac{y}{x} \right) \end{cases}$$



经数学推导可将拉普拉斯算符变为球坐标的形式：图 1-3-1 球坐标与直角坐标的关系式：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

若 μ 为一函数, F 为一算符, 当 F 作用在 μ 上时,

$$F\mu = \lambda\mu$$

其中 λ 为一数值, 则 μ 称为算符 F 的本征函数, λ 即为此本征函数的本征值。

设 μ 和 ν 都是单值、连续和有限的函数, 若算符 F 满足下式:

$$\int \mu^* F\nu d\tau = \int (F\mu)^* \nu d\tau \quad (1-3-2)$$

则称 F 为厄密算符或自轭算符。上式中的 $d\tau = dx dy dz$, 积分号表示对所有变数的整个区域积分, μ^* 和 $(F\mu)^*$ 分别为 μ 和 $F\mu$ 的共轭函数。

厄密算符的一个很重要的性质, 就是其本征值为实数。

证明如下:

若 f 是相当于 F 的本征函数 ν 的本征值, 则有

$$F\nu = f\nu \quad (F\nu)^* = f^* \nu^*$$

于是

$$\int \nu^* F\nu d\tau = f \int \nu^* \nu d\tau$$

$$\int (F\nu)^* \nu d\tau = f^* \int \nu^* \nu d\tau$$

若 F 是厄密算符, 按定义有 $\int \mu^* F\nu d\tau = \int (F\mu)^* \nu d\tau$, 当取 $\mu = \nu$ 时, 则以上两式左边部分相等, 因而右边部分也相等, 故得

$$f = f^*$$

这只有当 f 是实数时才能成立。

若算符既是线性又是厄密的, 则称之为线性厄密算符。在量子力学中表示力学量的算符都是线性厄密算符, 它们的本征值都是具有物理意义的实数。

例如动量分量 p_x 算符 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 就是线性厄密算符。这个算符显然是线性的, 为了证明它也是厄密的, 可将它代入(1-3-2)式中, 利用分部积分得

$$\int \mu^* \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \nu dx dy dz = \frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} [\mu^* \nu] dy dz - \int \nu \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mu^*}{\partial x} dx dy dz$$

$$= \int \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \mu \right)^* \nu dx dy dz$$

上式中最后一步用了 μ 和 ν 在 $x \rightarrow \pm \infty$ 时均等于零的条件。

又如, 在一维情况下, 粒子的哈密顿算符为

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

它也是厄密算符, 证明如下:

设 $\mu(x)$ 和 $\nu(x)$ 为满足波函数条件的两个任意函数, 当 $x \rightarrow \pm \infty$ 时, $\mu(x)$ 和 $\nu(x)$ 等于零。现在要证明 H 是厄密算符, 就是

说要证明 $\frac{d^2}{dx^2}$ 及 $V(x)$ 都是厄密算符。

由于势能 $V(x)$ 是实函数, 故

$$\int \mu^* V \nu dx = \int \nu (V \mu)^* dx$$

即 $V(x)$ 是厄密算符。

另外, 将算符 $\frac{d^2}{dx^2}$ 作用到 $\mu(x)$ 和 $\nu(x)$ 上去, 用分步积分法得

$$\int \mu^* \frac{d^2}{dx^2} \nu dx = \mu^* \frac{d\nu}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{d\mu^*}{dx} \cdot \frac{d\nu}{dx} dx \quad (1-3-3)$$

当 $x \rightarrow \pm \infty$ 时, $\mu^*(x)$ 和 $\nu(x)$ 为零, 故 (1-3-3) 式右边第一项为零, 所以

$$\begin{aligned} \int \mu^* \frac{d^2}{dx^2} \nu dx &= - \int \frac{d\mu^*}{dx} \cdot \frac{d\nu}{dx} dx = - \nu \frac{d\mu^*}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int \nu \frac{d^2 \mu^*}{dx^2} dx \\ &= 0 + \int \nu \left(\frac{d^2 \mu}{dx^2} \right)^* dx \end{aligned}$$

由此可见 $\frac{d^2}{dx^2}$ 也是厄密算符。

厄密算符的本征函数还有一个重要的性质, 就是它们的正交性。

如果两个函数 ψ_1 和 ψ_2 满足下式:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \quad (1-3-4)$$

(1-3-4) 式的积分是对变数的全部区域进行的, 则称 ψ_1 和 ψ_2 两个函数相互正交。

现在我们要证明, 属于厄密算符的不同本征值的两个本征函数相互正交。证明如下:

设 μ_m 和 μ_n 是厄密算符 F 的两个本征函数, 相应的本征值分别为 f_m 和 f_n , 而且 $f_m \neq f_n$ 。因为

$$F\mu_n = f_n\mu_n$$

$$(F\mu_m)^* = f_m^* \mu_m^* = f_m \mu_m$$

所以

$$\int \mu_m^* F \mu_n d\tau = f_n \int \mu_m^* \mu_n d\tau$$

$$\int (F\mu_m)^* \mu_n d\tau = f_m \int \mu_m^* \mu_n d\tau$$

按厄密算符的定义式,上两式的左边部分应相等,故有

$$(f_n - f_m) \int \mu_m^* \mu_n d\tau = 0$$

但 $f_n - f_m \neq 0$, 因而 $\int \mu_m^* \mu_n d\tau = 0$ 。 证毕

在上面证明厄密算符本征函数正交时,曾假定这些本征函数所属的本征值是不相等的。若线性厄密算符 F 的某一本征值 f_n 是简并的,即属于 f_n 的本征函数不止一个,而是 r 个 $\mu_{n1}, \mu_{n2}, \dots, \mu_{nr}$, 则上面的证明对这些函数显然失效,因为它们的本征值都相等。现在,我们不妨假设这 r 个函数不是相互正交的,这时通过它们的线性组合,可得到 r 个新的函数:

$$\nu_{nj} = a_{j1} \mu_{n1} + a_{j2} \mu_{n2} + \dots + a_{jr} \mu_{nr} \quad (j = 1, 2, \dots, r)$$

其中系数 $a_{jl} (l = 1, 2, \dots, r)$ 均为常数,使得 $\nu_{n1}, \nu_{n2}, \dots, \nu_{nr}$ 相互正交。这是因为所有 $\nu_{nj} (j = 1, 2, \dots, r)$ 的正交归一化条件

$$\int \nu_{nj}^* \nu_{nj'} d\tau = \begin{cases} 0 & (j \neq j') \\ 1 & (j = j') \end{cases}$$

共有 $r(r-1)/2 + r = r(r+1)/2$ 个,待定系数 a_{jl} 共有 r^2 个。当 $r > 1$ 时, $r^2 > r(r+1)/2$, 既然待定系数 a_{jl} 的数目大于它所满足的方程的数目,这就允许我们有多种方法选择各个系数 a_{jl} , 使得 r 个新的函数 $\nu_{nj} (j = 1, 2, \dots, r)$ 满足上述归一化条件。容易验证这 r 个新的函数 $\nu_{nj} (j = 1, 2, \dots, r)$ 也都是线性厄密算符 F 的本征函数,它们所属的本征值都是 f_n 。