

结构化学问题选讲

杨宗璐 施南华
王文亮 洪品杰 戴树珊 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书是结构化学的教学参考书,作者从教学实践中选出 15 个难于理解和带有普遍性的问题进行了深入的阐述和讨论。这些问题是:算符;量子力学的基本假设;角动量平方算符本征方程的解;单电子原子体系 Schrödinger 方程的解以及波函数的形式、图像和有关计算;原子光谱项;对称元素组合原理和分子点群;群的乘法表与共轭分类;群的表示与特征标表;价电子对互斥理论和分子的几何构型;杂化轨道理论与定域分子轨道;简并分子轨道的确定;晶体学的若干问题;点群的推引和记号;空间群简介;等效点系等。

本书可供高等学校化学、化工以及相关专业的本科生、研究生以及教学科研人员参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学问题选讲/杨宗璐等编著.-北京:科学出版社,2000.
ISBN 7-03-008427-6

I. 结… II. 杨… III. ①结构化学②量子化学③晶体化学
IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 06004 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

科 地 亚 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 8 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000 年 8 月第一次印刷 印张:7 7/8

印数:1—2 000 字数:203 000

定价:15.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

“结构化学”作为化学类专业学生的一门基础课程是有其必要性的,特别是随着近代测定物质不同层次结构实验手段的发展和量子化学理论的进步,以及广泛而丰富的化学实践的揭示和验证,人们对物质的结构、结构与性质之间的内在联系有了较前更深入的了解.要获得某种特定性质的化学物质,就必须回到结构上来下工夫.由于理论和实验技术的进步弄明白了许多以往说不清的“为什么”,因而也激起了学习者浓厚的兴趣和更高的期望.然而坦率地说,许许多多的问题尚未圆满解决,还有待于科学的发展和后继者的不懈努力.

本书不是一本教材,因而不求系统.只是教师们在学习先贤著作的基础上通过多年教学工作的积累,就某些问题作进一步的阐述或论证,以期有助于理解.少数内容可能稍稍超出教学纲要,是因为总有那么一部分学生要做进一步思考和探索,这亦许对他们有所启迪.“结构化学”常被认为不是一门轻松易学的课程,原因是涉及数理基础较多和抽象思维,加之与“经济效益”又不能直接挂钩;本书无意于触及这后一个问题,而倘若能在基本理论及其应用方面起到加深理解引发兴趣的作用也就达到目的了.

本书的出版得到云南大学 211 工程“高原山地生态与生物资源学”和物理化学重点学科基金的支持,谨致谢意!

受限于学术水平和教学阅历,疏漏不妥和错误之处难免,敬希读者不吝指正.

作者

第一章 算 符

算符是量子力学的基本术语。量子力学中的力学量用算符表示,每一个可观测的力学量均对应着一个线性厄米算符。

量子力学认为,体系的全部信息都包含在波函数中,为了“抽取”出可观测力学量的信息,必须对波函数进行运算,其前提将是正确地选择适合于可观测力学量的运算规则,即算符规则。物理量是算符的期望值。由此可见算符在量子力学中的作用和地位。

1.1 算符的定义

对某一函数进行运算,规定运算操作性质的符号称为算符,如 $\hat{x}, \hat{D}\left(\frac{d}{dx}\right), \hat{D}^2\left(\frac{d^2}{dx^2}\right), \sin, \log, ()^2, \sqrt{\quad}, \exp$ 等。

1.2 算符的性质

1.2.1 算符的等价性

如果算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 满足

$$\hat{A}u = \hat{B}u \quad [\text{其中 } u \text{ 为任意函数(下同)}]$$

则称

$$\hat{A} = \hat{B}$$

1.2.2 算符的加和

如果算符 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ 满足

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

则称

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

1.2.3 算符的乘积

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

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

则称

$$\hat{A} \hat{B} = \hat{C}$$

算符相乘服从乘法结合律, 即

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

1.2.4 算符的对易

算符相乘一般不满足乘法交换律, 即

$$\hat{A} \hat{B} \neq \hat{B} \hat{A}$$

例如

$$\begin{aligned} \hat{D} \hat{X} \psi(x) &= \frac{d}{dx} [x \psi(x)] \\ &= \psi(x) + \hat{X} \hat{D} \psi(x) = (\hat{I} + \hat{X} \hat{D}) \psi(x) \end{aligned}$$

即

$$\hat{D} \hat{X} = \hat{I} + \hat{X} \hat{D}$$

其中 $\hat{I}$ 为单位算符. $\hat{D} \hat{X} \neq \hat{X} \hat{D}$, 表明 $\hat{D}$ 与 $\hat{X}$ 不对易. 只有经过证明 $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$, 方能认定 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易. 两算符对易还可以表示成 $\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = 0$, 或用 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = 0$ 表示. $[\hat{A}, \hat{B}]$ 称为 Poisson 括号.

1.3 线性算符

如果算符 $\hat{A}$ 满足

$$\begin{aligned} \hat{A}(c_1 u_1 + c_2 u_2) &= \hat{A} c_1 u_1 + \hat{A} c_2 u_2 \\ &= c_1 \hat{A} u_1 + c_2 \hat{A} u_2 \quad (c_1, c_2 \text{ 为常数}) \end{aligned}$$

则称 $\hat{A}$ 为线性算符. 例如, $\hat{X}$ 、 $\hat{D}$ 、 $\hat{D}^2$ 等为线性算符, 而 $\sin$ 、 $\log$ 、 $()^2$ 、

$\sqrt{\quad}$ 、 $\exp$ 等不是线性算符.

1.4 本征值 本征函数 本征方程

如果算符 $\hat{A}$ 作用在任意函数 u 上等于常数 a 乘上这个函数, 即

$$\hat{A}u = au$$

则称上述方程为本征方程, 其中 a 为本征值, u 为本征函数(或, u 为算符 $\hat{A}$ 的具有本征值 a 的本征函数). 如果一个本征值对应的线性无关^①的本征函数只有一个, 例如

$$\hat{A}u_i = a_i u_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

则称本征值 a_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) 为非简并的, u_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) 为非简并态. 如果与一个本征值对应的线性无关的本征函数不只一个, 例如

$$\hat{A}u_{ik} = a_i u_{ik} \quad (k = 1, 2, 3, \dots, r)$$

则称本征值 a_i 为 r 重简并, 且有 a_i 的简并度 $f = r$, u_{ik} ($k = 1, 2, 3, \dots, r$) 为 r 重简并态.

1.5 厄米算符

如果算符 $\hat{A}$ 满足

$$\int f^* \hat{A} f d\tau = \int (\hat{A} f)^* f d\tau \quad (1.1)$$

或

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int (\hat{A} f)^* g d\tau \quad (1.2)$$

则称 $\hat{A}$ 为厄米算符, 其中 f, g 为任意函数.

① 假若一组函数 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$, 当且仅当 $c_1 = c_2 = c_3 = \dots = c_n = 0$ 时 $c_1 u_1 + c_2 u_2 + c_3 u_3 + \dots + c_n u_n = 0$ 则称 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 彼此线性无关(或线性独立), 否则为线性相关.

厄米算符的本征值与本征函数有如下三个重要性质:

1. 厄米算符的本征值为实数.

证明 由厄米算符的定义式(1.1)

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

又

$$\hat{A} f = a f \quad (1.3)$$

$$(\hat{A} f)^* = a^* f^* \quad (1.4)$$

将(1.3)、(1.4)式代入定义式

$$a = a^* \quad (1.5)$$

故厄米算符的本征值为实数. (证毕)

2. 厄米算符的属于不同本征值的本征函数相互正交.

证明 由厄米算符的定义式(1.2)

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

又

$$\hat{A} \psi_i = a_i \psi_i \quad (1.6)$$

$$\hat{A} \psi_j = a_j \psi_j \quad (1.7)$$

且

$$a_i \neq a_j \quad (1.8)$$

将(1.6)、(1.7)两式代入定义式

$$a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = a_i^* \int \psi_i^* \psi_j d\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad (1.9)$$

$$(a_j - a_i) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1.10)$$

再将(1.8)式代入,必有

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1.11)$$

故厄米算符的属于不同本征值的本征函数相互正交. (证毕)

3. 厄米算符的本征函数的全体构成一个正交归一的完备集合,符合边界条件的任意函数均可向这组正交归一集合展开,展成级数

形式,例如,函数 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$, 组成一组正交归一集^①, 符合边界条件的任意函数 ψ 可以向它展开

$$\psi = \sum_i c_i u_i$$

其中展开系数

$$c_i = \int u_i^* \psi d\tau$$

厄米算符的属于不同本征值的本征函数相互正交, 然而属于同一本征值的本征函数不能保证它们相互正交, 但可以做成相互正交的(例如, 使用 Schmidt 法则), 而函数的归一化总是可以作到的, 例如

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau \neq 1$$

在 ψ_i 前面乘上一个常数 c , 并且令 $\psi_i' = c\psi_i$ 代入归一化式

$$1 = \int (\psi_i')^* \psi_i' d\tau = c^2 \int \psi_i^* \psi_i d\tau$$

归一化常数

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int \psi_i^* \psi_i d\tau}}$$

显然, $\psi_i' = \frac{1}{\sqrt{\int \psi_i^* \psi_i d\tau}} \psi_i$ 为归一化函数. 例如, 这样的一组函数

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \varphi, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi) \text{ 构成了正交归一集.}$$

① 一组函数 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$, 它们本身归一、相互正交, 即

$$\int u_i^* u_j d\tau = \begin{cases} 0 & (j \neq i) \\ 1 & (j = i) \end{cases} \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

则这组函数 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 构成了正交归一集合, 常用 Kronecker δ 记号表示

$$\int u_i^* u_j d\tau = \delta_{ij}$$

其中

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (j \neq i) \\ 1 & (j = i) \end{cases}$$

1.6 宇称算符

宇称算符 $\hat{\Pi}$ 由对任意函数 $\psi(x, y, z)$ 有如下之作用来定义:

$$\hat{\Pi}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$$

其作用相当于数学中的坐标变换,或分子对称性中反演操作的作用结果. 而

$$\hat{\Pi}^2\psi(x, y, z) = \hat{\Pi}[\hat{\Pi}\psi(x, y, z)] = \psi(x, y, z)$$

其中 $\hat{\Pi}^2$ 相当于一个单位算符,按照

$$\hat{\Pi}^2\psi(x, y, z) = \psi(x, y, z) = c^2\psi(x, y, z)$$

可得 $\hat{\Pi}^2$ 算符的本征值

$$c^2 = 1$$

从而有 $\hat{\Pi}$ 算符的本征值

$$c = \pm 1$$

即

$$\hat{\Pi}\psi(x, y, z) = \pm \psi(x, y, z)$$

当取 $c = 1$, 有

$$\hat{\Pi}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z) = \psi(x, y, z),$$

此时, $\psi(x, y, z)$ 为偶函数; 而取 $c = -1$, 则有

$$\hat{\Pi}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z) = -\psi(x, y, z),$$

此时, $\psi(x, y, z)$ 为奇函数. 以上结果表明, 宇称算符 $\hat{\Pi}$ 的本征函数非奇即偶(或非偶即奇), 具有一定的宇称.

第二章 量子力学的基本假设

作为一门独立的学科,量子力学有自己的基本假设,其描述方式有多种,这里仅介绍五条.

2.1 基本假设——关于波函数

由 n 个微观粒子构成的体系的状态用波函数 $\Psi = \Psi(q, t)$ 表示,它是 $3n$ 个坐标变量和时间的函数

$$\Psi(q, t) = \Psi(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_{3n}, t)$$

$\Psi^*(q, t)\Psi(q, t)d\tau$ 表示 t 时刻体系在 $q_1 \rightarrow q_1 + dq_1, q_2 \rightarrow q_2 + dq_2, q_3 \rightarrow q_3 + dq_3, \cdots, q_{3n} \rightarrow q_{3n} + dq_{3n}$ 范围内出现的概率. 原子、分子体系的势能函数不显含时间,属于保守力学体系,微粒在空间出现的概率与时间无关,用 $\psi^*(q)\psi(q)d\tau$ 表示, $\psi^*(q)\psi(q)$ 则表示概率密度. 对于单粒子体系, $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ 表示微粒在空间 (x, y, z) 点附近 $d\tau$ 体积元内出现的概率,而 $|\psi(x, y, z)|^2$ 则表示微粒在空间 (x, y, z) 点附近单位体积中出现的概率,即概率密度.

实物波是概率波,其波函数应满足单值、连续(函数本身连续、一阶导数连续)、平方可积三个条件. 满足这三个条件的函数称为品优函数. 这三个条件又称为波函数的标准化条件. 波函数还有一个重要性质, Ψ 与 $c\Psi$ (c 为常数) 描述的状态为同一微观状态,这也是实物波特有的性质,当体系的状态 $\Psi(x, y, z, t)$ 一旦确定下来, t 时刻微粒在空间各点的概率分布也就随之确定下来,即

$$\begin{aligned} & |\psi(x_1, y_1, z_1)|^2 d\tau_1 : |\psi(x_2, y_2, z_2)|^2 d\tau_2 : \\ & |\psi(x_3, y_3, z_3)|^2 d\tau_3 : \cdots \end{aligned}$$

$$= |c\psi(x_1, y_1, z_1)|^2 d\tau_1 : |c\psi(x_2, y_2, z_2)|^2 d\tau_2 : \\ |c\psi(x_3, y_3, z_3)|^2 d\tau_3 : \dots$$

Ψ 与 $c\Psi$ 的概率分布相同, 属于同一微观状态, 因此, 在未归一化的波函数前面乘上归一化常数不会影响对体系状态的描述.

2.2 基本假设二——关于力学量

量子力学中每一个可观测的力学量均对应着一个线性厄米算符(厄米性是测量值为实数之必须, 线性是态叠加原理之要求). 量子力学中的力学量用算符表示, 其书写方式按如下规则:

(1) 时间、空间算符就是它们自己.

$$\hat{t} = t$$

$$\hat{q} = q$$

(2) 动量算符 $\hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$, 三维空间中 $\hat{\mathbf{q}} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, 相应地

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

(3) 量子力学中力学量算符之间的函数关系与经典力学中力学量之间的函数关系相同, 例如, 经典力学中的动能

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

量子力学中相应的动能算符

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \end{aligned}$$

其中 Laplace 算符

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

若干力学量和相应的算符列于表 2.1 中。

表 2.1 若干力学量与算符

力 学 量		算 符
时间	t	$\hat{t} = t$
位置	$q(x, y, z)$	$\hat{q} = q(x, y, z)$
动量沿 q 轴的分量	p_q	$\hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$
角动量沿 z 轴的分量	M_z	$\hat{M}_z = -i\hbar (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$
角动量平方	$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$	$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$
动能	$T = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
势能	V	$\hat{V} = V$
总能量(保守力学体系)	$T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

2.3 基本假设三——态叠加原理

如果 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ 是微观体系的可能状态, 那么它们的线性组合

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

也是体系的可能状态, 此为态叠加原理。如果 ψ 是归一化的, 且 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ 满足正交归一条件, 则有

$$\begin{aligned}
 1 &= \int \psi^* \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \left(\sum_j c_j \varphi_j \right) d\tau \\
 &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \\
 &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2
 \end{aligned}$$

组合系数 $|c_i|^2$ 具有概率的意义。

2.4 基本假设四——定态 Schrödinger 方程

对于一个保守力学体系,其势能函数 V 不显含时间,体系的总能量用 Hamilton 函数 $H = T + V$ 表示,对应的量子力学体系的能量算符则用 Hamilton 算符 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ 表示,定态 Schrödinger 方程即为能量算符的本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

或

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi$$

它是量子力学的一个基本方程,方程的意义:决定能量算符的本征值和本征函数. 定态的含义包括(1)概率不随时间变化,(2)体系能量有确定值. 求解 Schrödinger 方程除了得到体系能量 E 外,还可以得到体系的状态函数 ψ .

2.5 基本假设五——Pauli 原理

在同一原子轨道(或分子轨道)上最多只能容纳两个电子且两个电子的自旋必须相反,或自旋相同的两个电子不能占据同一轨道,此为 Pauli 原理的直观的描述方式.

这一基本假设在量子力学中通常表述为:描述多粒子体系轨道运动和自旋运动的完全波函数,对于任意两个粒子坐标(空间坐标和自旋坐标)的交换为反对称.

Pauli 原理源于全同粒子的不可区分性. 全同粒子指质量(m)、电荷(e)、自旋(m_s)完全相同,无法用物理方法区分的微观粒子,例如,对于两粒子体系,由于全同粒子的不可区分性,当交换两粒子的全部坐标时,其概率密度保持不变,即

$$|\psi(2,1)|^2 = |\psi(1,2)|^2$$

同时有

$$\psi(2,1) = \pm \psi(1,2)$$

或

$$\hat{p}_{12}\psi(1,2) = \pm \psi(1,2) \quad (\hat{p}_{12} \text{ 为置换算符})$$

上两式表明,交换两个粒子的全部坐标时,波函数 $\psi(1,2)$ 本身或者变号或者不变号,变号者称之为反对称波函数,不变号者称之为对称波函数. 对于 n 个粒子的体系,其波函数为 $\psi(1,2,3,4,\cdots,n)$,当交换其中任意两个粒子的全部坐标(空间坐标和自旋坐标)时,该波函数为对称波函数或反对称波函数.

基于大量实验事实得到这样一条规律(即 Pauli 原理):凡自旋量子数(s)为半整数的微观粒子,其波函数是反对称的,此种粒子称为费米子;而自旋量子数(s)为整数的微观粒子,其波函数是对称的,此种粒子称为玻色子. 电子属于费米子,波函数是反对称的.

如果自旋相同的任意两个电子(例如电子 1 与电子 2)处于空间同一位置,当交换电子 1 和电子 2 的全部坐标时,波函数应满足反对称性,即

$$\psi(1,1,3,4,\cdots,n) = -\psi(1,1,3,4,\cdots,n)$$

则有

$$\psi(1,1,3,4,\cdots,n) = 0$$

表示多电子原子体系中自旋相同的两个电子在空间同一位置出现的概率为 0,意指自旋相同的电子应尽可能彼此远离、回避,这就是 Pauli 不相容原理. 事实上,每个电子周围总是存在一个“禁区”,“不允许”自旋相同的电子进入,此“禁区”称为费米空穴.

为了描述多电子原子体系完全波函数的反对称性,采用 Slater 行列式,例如,基态 He 原子的电子组态为 $(1s^2)$,其 Slater 行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

上述 Slater 行列式的行是按轨道来编序的,它与电子的 n, l, m, m_s 量子数有关,而列指标则用电子的空间坐标、自旋坐标编序的,

与空间坐标 x, y, z 及自旋坐标 σ 有关。从数学角度讲, 交换行列式的两列, 行列式变号, 从物理意义来看, 交换两列则是交换两个电子的全部坐标, 导致波函数变号, 表明用 Slater 行列式很好地描述了波函数的反对称性; 从数学角度讲, 两行相同, 行列式为 0, 从物理意义来看, 两行相同表示两个电子的四个量子数 n, l, m, m_s 相同, 此时波函数为 0, 表明这种体系不可能存在, 即 Pauli 不相容原理。因此, Pauli 不相容原理的实质是描述多电子原子体系运动状态的波函数必须是反对称的, 它源于全同粒子的不可区分性, 而最终的表现形式则是多电子原子中任意两个电子的四个量子数不能完全相同, 这与“每个原子轨道(或分子轨道)上只能容纳两个电子且自旋必须相反”的直观描述方式一致, 但量子力学的描述方式更能触及到事物的本质。

n 个电子的原子体系的 Slater 行列式为

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) & \cdots & \psi_2(n) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \psi_3(3) & \cdots & \psi_3(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \psi_n(3) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

其中 $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ 为归一化系数。

2.6 基本假设的两个重要推论

2.6.1 力学量的平均值

当体系处于任何状态 ψ 时, $\hat{F}$ 的平均值

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

或

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (\text{当} \int \psi^* \psi d\tau = 1 \text{ 时})$$

当 $\hat{F}$ 的本征函数 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n, \dots$ 构成正交归一的完备集合时, 归一化函数 ψ 可以向 $\varphi_i (i = 1, 2, 3, \dots, n, \dots)$ 展开

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

将 $\hat{F}$ 作用在 ψ 上

$$\hat{F}\psi = \hat{F} \sum_j c_j \varphi_j$$

左乘 ψ^* 并对整个空间积分

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau &= \int \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \hat{F} \sum_j c_j \varphi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{F} \varphi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j f_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j f_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 f_i \end{aligned}$$

上式右端的 $|c_i|^2$ 为概率(见基本假设三), f_i 是 $\hat{F}$ 的本征值之一, 二者结合, 可以理解为当体系处于状态 ψ 时, 对力学量 F 的每次的测量值是某个 f_i 之一, f_i 出现的概率为 $|c_i|^2$, $\sum_i |c_i|^2 f_i$ 则是体系处于状态 ψ 时力学量 F 的统计平均值, 等式左端亦然. $\langle F \rangle$ 是力学量 F 的统计平均值, 即

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

存在一种特殊情况, 如果体系所处的状态 ψ 正好是力学量 $\hat{F}$ 的本征态, 显然, 力学量 F 的测量值就是其本征值.

2.6.2 两个力学量同时具有确定值的条件

两个力学量同时具有确定值的条件是两力学量算符对易.

定理 如果两个算符可对易,则可以选择到共同的本征函数系,反之,如果两个算符有共同的本征函数系,则两算符可对易.

正定理证明 对于非简并态,设 φ_n 是 $\hat{F}$ 的任意一个本征函数

$$\hat{F}\varphi_n = f_n\varphi_n$$

$$\hat{F}\hat{G}\varphi_n = \hat{G}\hat{F}\varphi_n = f_n\hat{G}\varphi_n$$

两个等式说明 φ_n 和 $\hat{G}\varphi_n$ 同时是 $\hat{F}$ 的具有本征值 f_n 的本征函数,而 φ_n 为非简并态,所以 φ_n 和 $\hat{G}\varphi_n$ 描述了同一微观状态,它们之间可以相差一个常数(见基本假设一),即

$$\hat{G}\varphi_n = g_n\varphi_n$$

φ_n 是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同的本征函数.(证毕)

逆定理证明 如果 φ_k 是算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同的本征函数,且有

$$\hat{F}\varphi_k = f_k\varphi_k$$

$$\hat{G}\varphi_k = g_k\varphi_k$$

那么

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\varphi_k = (f_k g_k - g_k f_k)\varphi_k = 0$$

由于 φ_k 不是一个任意函数,还不能说明 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$. 设 ψ 为满足适当边界条件的任意函数, ψ 可以向 $\hat{F}, \hat{G}$ 的共同本征函数的集合 $\varphi_k (k = 1, 2, 3, \dots)$ 展开:

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k$$

让 $(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 作用在 ψ 上

$$\begin{aligned} (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi &= (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \sum_k c_k \varphi_k \\ &= \sum_k c_k (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\varphi_k = 0 \\ \hat{F}\hat{G} &= \hat{G}\hat{F} \end{aligned}$$

即 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易.(证毕)

上述定理表明,如果两个力学量算符可对易,它们可以有共同的本征函数系,当体系正好处于两力学量算符共同的本征态时,两力学量同时具有确定值,即两个力学量可同时准确测量的条件是